

**ESTUDOS DE SORPÇÃO DE URÂNIO CONTIDO EM SOLUÇÕES
DE NITRATO DE URÂNIO POR RESINA CATIONICA FORTE
E SUA ELUIÇÃO COM SULFATO DE AMÔNIO
PARTE III: DESCONTAMINAÇÃO DE FOSFATO**

ANTONIO G. S. RIBAS E ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 264
Maio — 1972

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

**ESTUDOS DE SORPÇÃO DE URÂNIO CONTIDO EM SOLUÇÕES
DE NITRATO DE URANILO POR RESINA CATIONICA FORTE
E SUA ELUIÇÃO COM SULFATO DE AMÔNIO
PARTE III: DESCONTAMINAÇÃO DE FOSFATO***

Antonio G.S. Ribas e Alcídio Abrão

**Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 264
Março - 1972**

* Trabalho apresentado à XXIII Reunião Anual da SBPC, Curitiba, PR, Julho de 1971.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. Renato Helios Migliorini	}	pela USP		
Prof.Dr. José Augusto Martins				
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto				

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Eng^o Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Eng^o Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -
Chefe: Prof.Dr. Shigeo Watanabe

ESTUDOS DE SORÇÃO DE URÂNIO CONTIDO EM SOLUÇÕES DE NITRATO DE URÂNIO POR RESINA CATIONICA FORTE E SUA ELUIÇÃO COM SULFATO DE AMÔNIO PARTE III: DESCONTAMINAÇÃO DE FOSFATO

Antonio G.S. Ribas e Alcídio Abrão

RESUMO

Estuda-se o problema da descontaminação do fósforo presente como impureza em soluções de nitrato de urânio, por meio de resina catiônica forte, onde apresenta forte tendência de se fixar, por adsorção física ou por formação de complexos catiônicos com o íon UO_2^{++} .

O comportamento do íon fosfato foi estudado, usando-se o $^{32}PO_4^{3-}$ como traçador, em função da acidez e da vazão da solução de carga, da concentração de fosfato na mesma, da vazão de lavagem, bem como o efeito da presença de agente complexante (EDTA). A desorção do íon fosfato retido foi tentada usando-se diferentes soluções de lavagem.

1. INTRODUÇÃO

Em trabalhos anteriores sobre purificação de urânio por troca iônica^{1,2} foi estudado principalmente o problema da descontaminação do tório presente nas soluções de nitrato de urânio, e que foi resolvido de maneira bastante satisfatória, levando-se em conta o fato de que a descontaminação da maior parte das demais impurezas já tinha sido estudada².

Na Parte I deste trabalho foi estudado o comportamento da Coluna I¹, cuja finalidade é: retenção de tório e terras raras (entre outros elementos), e na Parte II foi estudado o comportamento da Coluna II², que tem por objetivo um refinamento na descontaminação do tório das soluções de nitrato de urânio efluentes da Coluna I.

Nesta Parte III do trabalho estuda-se o problema da descontaminação do íon fosfato (PO_4^{3-}) durante a operação da Coluna II, que é a etapa final de descontaminação das impurezas pelo processo de troca iônica, e cujo princípio de funcionamento sintetizamos abaixo, para melhor compreensão do estudo a ser desenvolvido.

2. OPERAÇÃO DA COLUNA II

O mecanismo do processo baseia-se no efeito complexante do ácido etileno dinitrilo tetraacético (EDTA) sobre as impurezas existentes na solução, particularmente para o tório, cuja proporção pode atingir até 5% sobre a massa total de urânio no concentrado bruto inicial (DUS).

À solução de carga da Coluna II, cujo teor em tório já foi grandemente diminuído, é feita adição de EDTA, a quente, sob agitação, sendo o pH ajustado para 2,5 com hidróxido de sódio. Esta solução será percolada na coluna, que tem a finalidade de reter o urânio e deixar passar no efluente as impurezas que, por formarem complexos negativos com o EDTA, não são retidas pela resina catiônica.

Após a saturação da coluna segue-se uma lavagem com água para remover o urânio intersticial e, a seguir, uma lavagem com ácido nítrico 0,2 M para eliminar certas impurezas, como o sódio e, principalmente, o fósforo que ficara retido.

Procede-se, a seguir, à eluição do urânio retido com sulfato de amônio 1 M, obtendo-se um eluído constituído de sulfato de urânio. Finalmente, faz-se uma lavagem com água para

remover o excesso de sulfato, e a coluna está pronta para reiniciar o ciclo.

3. OBJETIVO DO ESTUDO

Como foi mencionado acima, havia a necessidade de uma lavagem da resina com ácido nítrico diluído, após a saturação da mesma com urânio, para eliminar o fósforo que ficara retido.

Embora a descontaminação do íon fosfato, que acompanha o urânio desde o concentrado bruto obtido da monazita, na proporção de 0.3%, seja iniciada na etapa de dissolução fracionada do DUS, onde cerca de 85% do fosfato fica retido na torta residual⁴, a sua descontaminação final deveria ser feita pelo processo de troca iônica, ou, mais precisamente, pela Coluna II.

O problema surgido, e que deu origem à esse estudo, foi que, na prática, a descontaminação não se processou de maneira satisfatória, pois, apesar da sua natureza aniônica, apenas 90% do fosfato percolado era eliminado, e a lavagem com HNO_3 0.2 M, nas condições em que era efetuada, somente surtia o efeito desejado de reduzir o fósforo ao limite permissível após enorme volume de lavagem. Isto porque o íon fosfato tende a ficar fortemente retido na resina, ou por adsorção física ou por associação com o íon UO_2^{++} , provavelmente na forma de complexos do tipo $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Como a principal finalidade deste trabalho é complementar os estudos realizados para o aperfeiçoamento das condições de operação da Planta Piloto de Purificação de Urânio da Divisão de Engenharia Química do I.E.A., vê-se que o emprego de volumes exagerados de lavagem em tal instalação constituir-se-ia em sério inconveniente, uma vez que os volumes seriam da ordem de 1000 litros por operação e por coluna, (que são em número de três).

Por outro lado, esta seria a última etapa em que haveria a possibilidade de eliminação de fósforo no processo, pois na eluição praticamente todo o fosfato acompanha o urânio e na etapa de precipitação com NH_3 não há chance de descontaminação, ficando, portanto, o DUA com uma porcentagem de PO_4 acima do limite conveniente.

Então, considerando-se todos esses fatores, verificou-se a necessidade de se fazer um estudo do problema, visando à otimização das condições de eliminação do íon PO_4^{3-} do sistema, sem ter de alterar as demais condições de operação já determinadas^{1,2,3}.

4. PROGRAMAÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

Para levar a cabo o trabalho proposto, fez-se um estudo de vários parâmetros que poderiam alterar as condições de descontaminação do fosfato da resina, tendo por diretriz principal a obtenção da maior descontaminação possível com um mínimo de perdas em urânio. Os estudos foram orientados da seguinte maneira:

1. Estudo das condições de lavagem da coluna.
2. Estudo das condições de carga da coluna.

5. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE LAVAGEM

Foi feito em função de duas variáveis que poderiam influenciar as condições de lavagem:

1º) **Uso de diferentes soluções de lavagem.** Por meio da qual procurou-se saber da possibilidade de se encontrar um outro reagente que pudesse substituir com vantagens o ácido nítrico, levando-se em consideração, além da eficiência na descontaminação, o fato de que a sua utilização seria em escala semi-industrial, e, portanto, o aspecto econômico também não deveria ser negligenciado. Em outras palavras, foram colocados em estudo apenas reagentes que, se

eventualmente utilizados, constituíssem soluções economicamente viáveis para o problema, inclusive o próprio ácido nítrico em concentrações um pouco mais elevadas, se bem que a sua ação eluente começa a se fazer sentir em maior grau à medida que a sua concentração aumenta, o que poderia aumentar em muito as perdas de urânio.

Foram, então, estudadas as seguintes soluções:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| a. HNO_3 0.2 M | d. NH_4NO_3 0.4 M |
| b. HNO_3 0.4 M | e. água desionizada |
| c. NH_4NO_3 0.2 M | f. álcool a 50% |

2º) Estudo da influência da vazão de lavagem. Considerando-se que uma alteração na vazão de uma solução pela coluna tem como consequência um maior ou menor tempo de contactação entre os elementos percolados e a resina, o que viria a alterar as suas relações de equilíbrio, já que a afinidade da resina varia de um elemento para outro, procurou-se saber se essa alteração poderia resultar numa melhor descontaminação de fósforo, uma vez que o reagente utilizado na lavagem produziria uma maior ou menor desorção do íon fosfato em relação ao íon UO_2^{++} . As vazões estudadas foram de 0.5 a 4.0 ml/min. cm^2 , utilizando-se como solução de lavagem padrão o HNO_3 0.2 M.

6. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE CARGA DA COLUNA

Considerando-se a eventualidade de não se conseguir a melhor solução para o problema, no estudo das condições de lavagem da coluna, fez-se, também, um estudo das condições de carga da mesma, em função de quatro variáveis:

1. Vazão de carga (vazão de alimentação).
2. Concentração de fosfato na solução de carga.
3. Acidez da solução de carga.
4. Presença de agente complexante (EDTA) na solução de carga.

6.1. Estudo da influência da vazão de carga.

Baseado no fato de que um aumento na vazão de carga acarreta um menor tempo de contactação entre os elementos percolados e a resina, procurou-se saber se, independente do fato de o fósforo estar eventualmente associado quimicamente ao urânio, essa alteração poderia ocasionar uma menor retenção de fósforo em relação à retenção de urânio.

Fez-se, então, um estudo da variação da vazão de carga, de 0.5 a 4.0 ml/min. cm^2 , lavando-se, após, a resina com HNO_3 0.2 M a uma vazão de 1.0 ml/min. cm^2 .

6.2. Estudo da influência da concentração de PO_4^{3-} na solução de carga.

Tendo em mente que a concentração de fosfato na solução de carga fôsse um fator de provável influência na sua descontaminação, fez-se a variação desse parâmetro, desde 50 até 200 mg de PO_4^{3-} por litro de solução, mantendo-se fixa a concentração de urânio que, de acordo com estudos anteriores^{1,2}, foi constatada como sendo a melhor.

Embora os dados obtidos no estudo dessa variável não pudessem constituir em si uma solução para o problema, poderiam eventualmente, indicar um novo aspecto ser a estudado, como por exemplo, se valeria a pena tentar uma pré-descontaminação, introduzindo uma nova etapa no processo, ou, ainda, talvez até reestudando a etapa de dissolução fracionada.

6.3. Estudo da influência da acidez da solução de carga.

A formação de complexos em solução depende essencialmente do grau de acidez da solução. No nosso caso, por exemplo, uma vez constatada a formação de um complexo do tipo

$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ como a causa da retenção de fósforo, uma variação na acidez da solução de carga poderia dar resultados satisfatórios, uma vez que, com o aumento da acidez, aumentaria, também, a solubilidade do complexo. Em outras palavras, à medida que a solução se tornasse mais ácida, começaria a haver dissociação do complexo, liberando íons PO_4^{3-} que poderiam, então, ser mais facilmente eliminados na lavagem.

Na prática, essa eventual solução teria o inconveniente de prejudicar a descontaminação de tório, e outros elementos, que é tanto melhor quanto mais alcalina for a solução de carga, por razões já explicadas na Parte II desse trabalho². O problema consistiria, então, em se estabelecer um compromisso entre as descontaminações desses dois elementos, entre os demais, de acordo com as proporções máximas com que eles poderiam estar presentes no produto final.

Foi feita, então, uma variação da acidez da solução de carga, de pH 1 a pH 4, mantendo-se inalteradas as demais condições.

6.4. Estudo da influência de agente complexante.

Conforme já foi visto com detalhes², o mecanismo da descontaminação do tório e demais impurezas na Coluna II baseia-se no efeito complexante do EDTA sobre os mesmos, o que significa que as soluções de carga conterão, invariavelmente, uma certa proporção de EDTA (3% sobre a massa total de urânio presente).

Apesar de, na prática, não se poder suprimir esse complexante das soluções de carga, ou mesmo diminuir a sua porcentagem, o que é fundamental para a obtenção de um produto final rigorosamente dentro das especificações de pureza nuclear, fez-se um estudo da variação da proporção de EDTA na solução, em termos de uma relação EDTA/ PO_4 , com o intuito de se saber até que ponto isso influiria na descontaminação do fósforo.

Tomando-se a relação EDTA/ PO_4 em termos de massa, fez-se uma variação da mesma, desde zero até 45, o que corresponde à relação EDTA/U=0.03, mantendo-se fixas as demais condições.

7. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.

Soluções de carga. Como solução de carga, uniforme para todas as experiências deste trabalho, foi utilizada uma solução de nitrato de urânio a 80 g/l em urânio.

Soluções de lavagem.

1. As soluções de ácido nítrico diluído foram obtidas a partir do ácido concentrado, por diluição com água desionizada.
2. As soluções de nitrato de amônio foram obtidas pela diluição em água do respectivo sal.
3. A solução alcóolica a 50% foi obtida pela diluição com água desionizada de álcool etílico grau técnico.

Solução eluente. Como solução eluente foi utilizada uma solução de sulfato de amônio 1 M, pH 2, obtida pela dissolução do sal em água desionizada.

8. EQUIPAMENTO UTILIZADO.

Para levar a cabo as experiências em questão utilizaram-se duas colunas de vidro, munidas de torneira, com 40 cm de altura e 1 cm² de seção transversal interna, munidas de encaixe esmerilhado fêmea para adaptação dos recipientes de carga. Em cada coluna foram condicionados 25 ml de resina catiônica forte, Nalcite HCR, forma amônio, com granulometria de 30 mesh.

As soluções de lavagem e solução eluente foram condicionadas em frascos de Mariotte, munidos de dispositivo para manter a vazão constante, independentemente da variação do nível de líquido no frasco, os quais eram ligados às colunas por meio de tubos de borracha munidos de encaixes esmerilhados machos na outra extremidade.

As soluções de carga, por serem radioativas, foram colocadas em ampolas de vidro, com 60 ml de capacidade cada, munidas também de encaixes esmerilhados macho para adaptação às colunas.

As frações efluentes foram coletados em tubos plásticos com 15 ml de capacidade, do tipo normalmente utilizado para determinações radiométricas, colocados em suporte apropriado.

9. TÉCNICA EXPERIMENTAL.

O comportamento do íon PO_4^{3-} em todas as experiências foi estudado por meio da técnica de traçador radioativo, utilizando-se para tanto o $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ como traçador.

Após preparada, a solução de carga era marcada com o traçador e, em seguida, percolada pela coluna conforme as condições desejadas, num total de 50 ml por carga, sendo o efluente coletado em frações de 10 ml.

Após percolada a solução de carga, lavava-se a coluna com a solução ser estudada, sob as condições também a serem estudadas, até que o efluente, coletado em frações de 10 ml, não acusasse mais atividade.

Em seguida, procedia-se à eluição da resina com sulfato de amônio 1 M, pH 2, com vazão de 1 ml/min.cm², sendo igualmente o eluído coletado, em frações de 10 ml até que o mesmo também não acusasse mais atividade, após o que lavava-se a resina com 250 ml de água desionizada para remover o excesso de sulfato.

10. CONTRÔLE ANALÍTICO DO COMPORTAMENTO DO ÍON PO_4^{3-} .

Das frações coletadas e da solução de carga tirava-se uma alíquota de 1 ml para a determinação da atividade beta do P-32, por meio de um contador Geiger-Muller acoplado a um escalímetro (Nuclear Chicago Co.).

Para contornar o problema da contribuição da atividade beta presente também, embora em menor grau, nas soluções de nitrato de urânio, utilizou-se o sistema de se fazer simultaneamente uma experiência em paralelo, mas sem marcar a solução de carga com fósforo radioativo.

Desta maneira, determinando-se as atividades das frações coletadas em ambas as experiências, podia-se fazer a diferença entre ambas e determinar-se, assim, a atividade beta devida somente ao P-32.

Por esta razão é que foi feita a montagem das duas colunas no arranjo experimental, sendo em cada experiência utilizadas as mesmas soluções e as razões sendo mantidas rigorosamente iguais por meio de um dispositivo de precisão por nós montado e que será objeto de discussão em outro trabalho.

11. FATOR DE RETENÇÃO.

Para maior facilidade de comparação entre os resultados obtidos, foram os mesmos expressos em termos de um Fator de Descontaminação F_d , que seria, em síntese, a porcentagem de atividade removida por ml de lavagem, em relação à atividade total percolada, uma vez que o presente estudo tem por norma uma comparação entre as variáveis em jogo no processo, tomando como padrão as condições originais do processo: lavagem com HNO_3 0.2 M com vazão

de 1 ml/min.cm².

O valor numérico do fator é conseguido dividindo-se a porcentagem de descontaminação total pelo volume total de lavagem (em ml), caracterizado nas experiências pela interrupção da atividade nas frações coletadas.

Analogamente, o Fator de Retenção (F_r) seria a porcentagem de PO_4^{3-} retido por ml de solução de carga percolada na resina.

Para melhor compreensão, tomemos como exemplo uma das experiências efetuadas no estudo da variação da vazão da solução de carga:

VAZÃO DE CARGA	: 1,0 ml/min.cm ²
VOLUME DE CARGA	: 50 ml
VOLUME DE LAVAGEM	: 300 ml
PO_4 RETIDO	: 91,67%
PO_4 RETIRADO NA LAVAGEM	: 91,23%
PO_4 RETIRADO NA ELUIÇÃO	: 0,44%
DESCONTAMINAÇÃO NA LAVAGEM	: 99,52%
FATOR DE DESCONTAMINAÇÃO	: $99,52/300 = 0,33 (F_d)$
FATOR DE RETENÇÃO	: $91,67/50 = 0,54 (F_r)$

12. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

As Figuras a seguir mostram os resultados obtidos nas experiências efetuadas de acordo com a programação estabelecida.

A Figura 1 mostra o comportamento do íon PO_4^{3-} em resina catiônica forte (Nalcite HCR) quando percolado em solução aquosa e em solução de nitrato de urânio, na concentração de 100 mg PO_4 /l em ambos os casos, e submetido em seguida à uma lavagem com HNO_3 0,2 M. Observa-se que, no caso da solução aquosa, a maior parte do fosfato sai facilmente com cerca de 70 ml de lavagem, sendo que aos 30 ml praticamente não há mais fósforo no efluente.

O mesmo não acontece com o PO_4 contido na solução de nitrato de urânio, onde a maior parte do mesmo fica retido na resina, sendo gastos na lavagem cerca de 250 ml para eliminá-lo completamente, o que faz supor que a causa da retenção do mesmo não seja um problema de adsorção física e sim a formação de um complexo com o íon UO_2^{++} e, talvez, com o Th^{4+} . Como a proporção deste último em relação ao primeiro é muito pequena, pode-se considerar como desprezível a sua ação complexante em relação ao urânio.

Tal fato é confirmado pela observação da Figura 2, onde se pode notar que o comportamento do íon PO_4^{3-} , quando percolado em solução aquosa na resina sob a forma amônio é bem diferente do que quando percolado na resina saturada de urânio (sob a forma R-UO_2); no primeiro caso, com apenas 30 ml de efluente a relação C/C_0 (concentração do efluente/concentração inicial da solução de carga) já atingiu o valor 1,0, isto é, o fosfato praticamente não é retido, conforme se observou no caso anterior, enquanto que no segundo caso, com cerca de 150 ml de efluente a relação C/C_0 ainda está em torno de 0,5, isto é, a maior parte do fosfato fica retido na resina.

A Figura 3 mostra a eficiência do ácido nítrico 0,2 M na descontaminação total de fosfato, em função do volume de lavagem, constatando-se que para uma descontaminação de 100% são necessários 300 ml de solução, o que dá um fator de descontaminação de 0,33, enquanto que para um nível de descontaminação de 99%, isto é, 1% de contaminação, são necessários apenas 160 ml de solução, e o valor de F_d sobe para 0,60, significando que para a remoção de apenas 1% de fosfato residual torna-se necessário dobrar praticamente o volume de solução de lavagem.

O estudo comparativo da eficiência de várias soluções de lavagem pode ser verificado pelo exame das Figuras 4 e 5 que mostram, respectivamente, a sua eficácia na descontaminação do íon PO_4^{3-} , e a perda de urânio durante a lavagem, causada por cada uma delas. Verifica-se que a

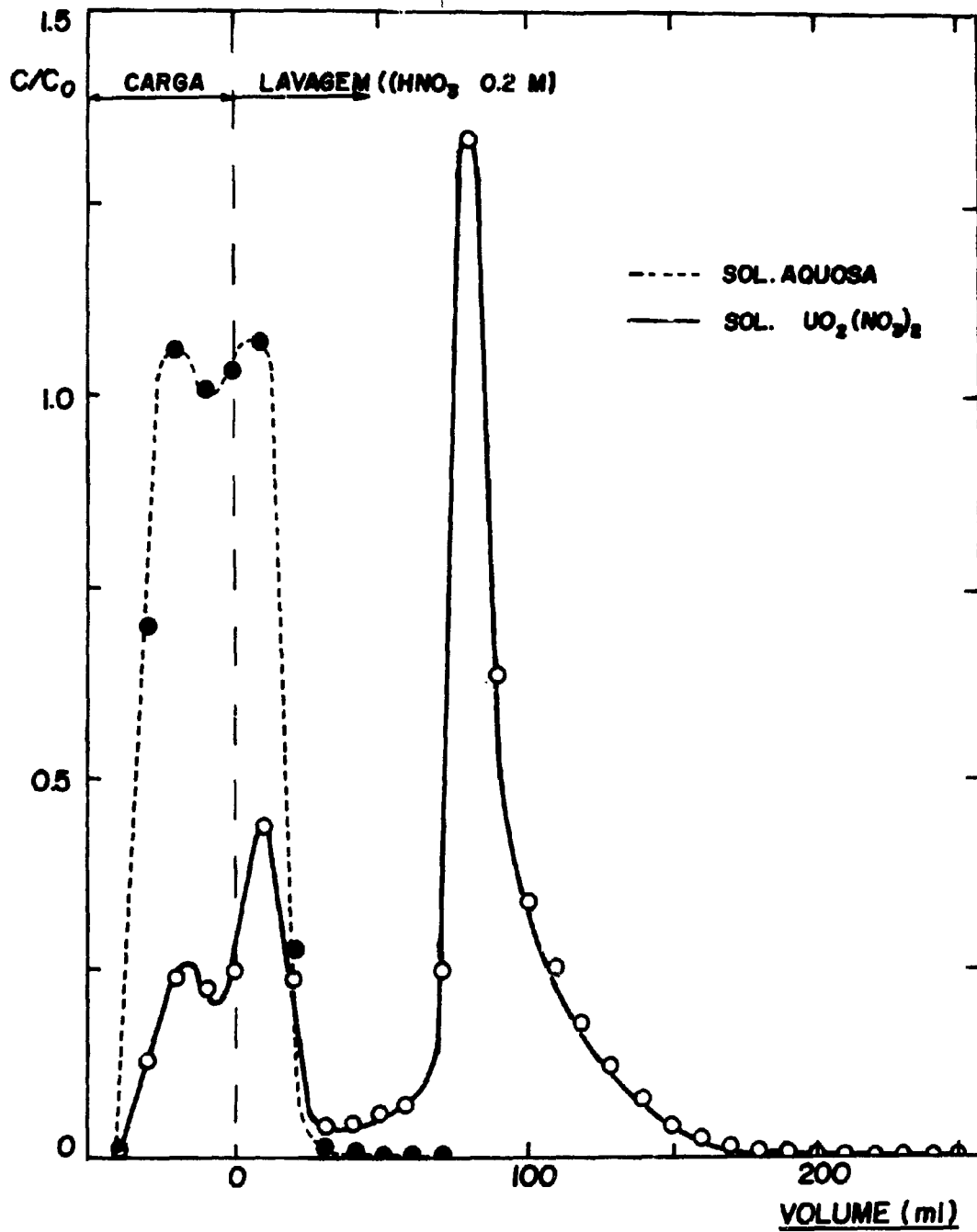


Figura 1
Comportamento do íon PO_4^{3-} quando percolado em resina catiônica (Nalcite - HCR - 50 mesh).

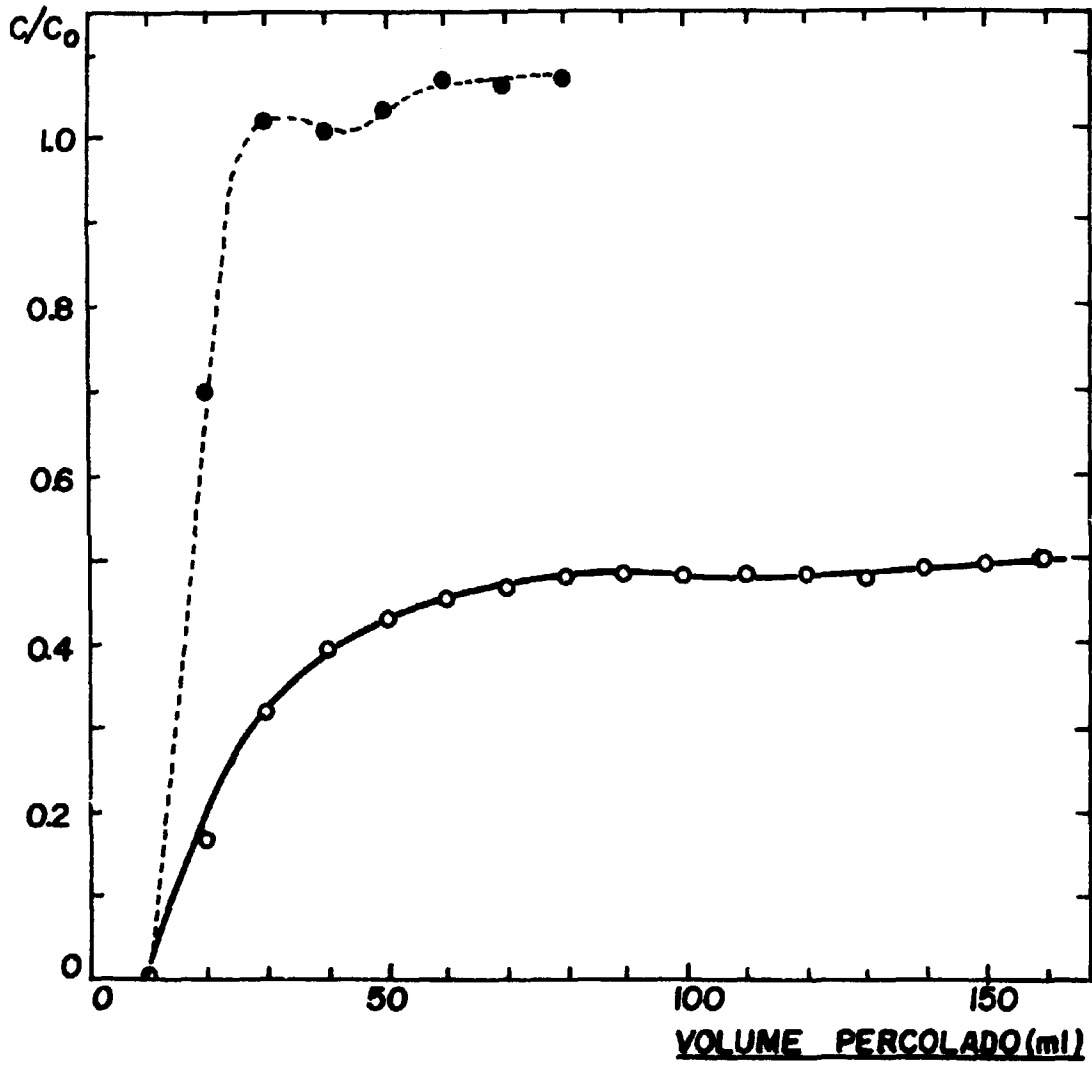


Figura 2
Comportamento do íon PO_4^{3-} em função da forma da resina:

- forma $\text{NH}_4\text{-R}$
- forma $\text{UO}_2\text{-R}_2$

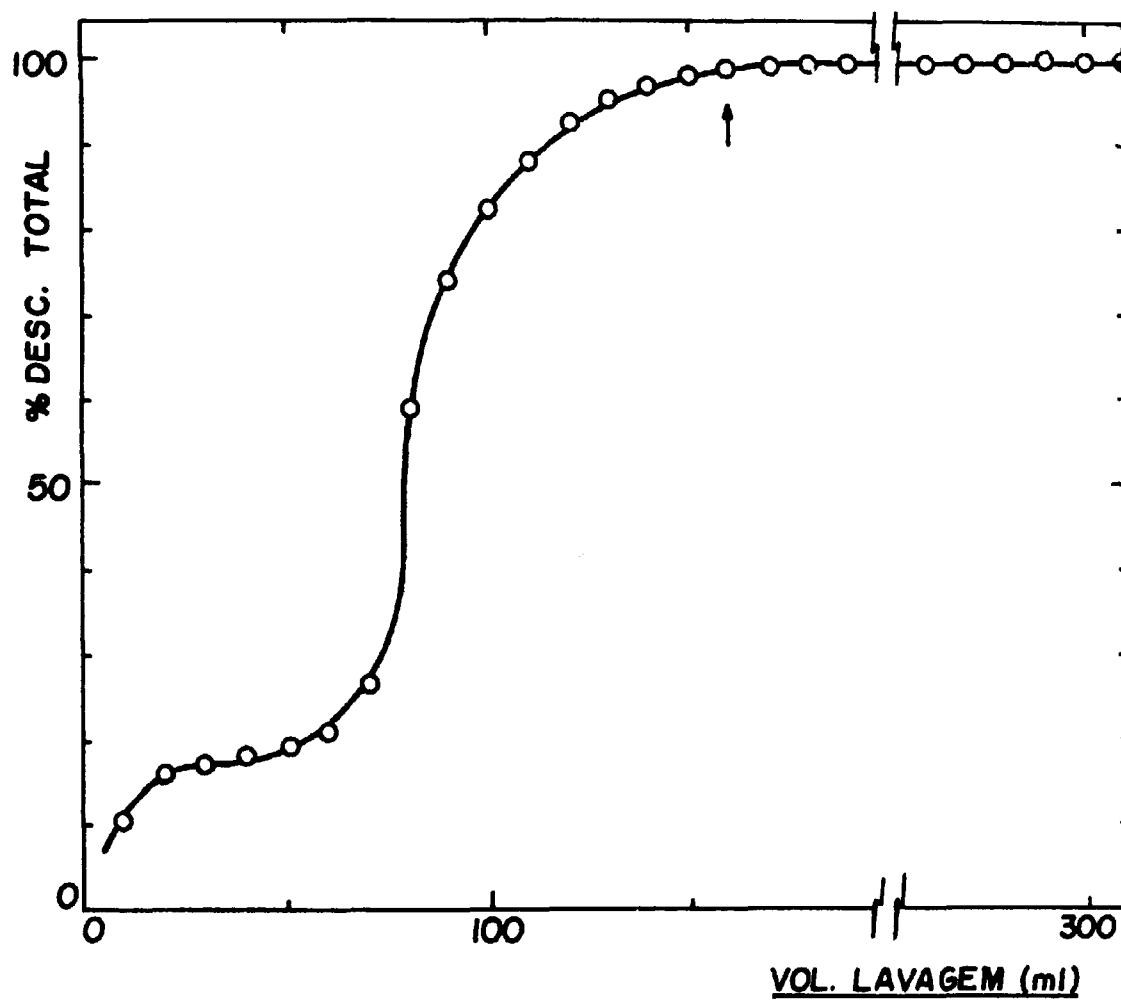


Figura 3
Eficiência do HNO_3 0.2 M na descontaminação de fosfato, em função do volume de lavagem.

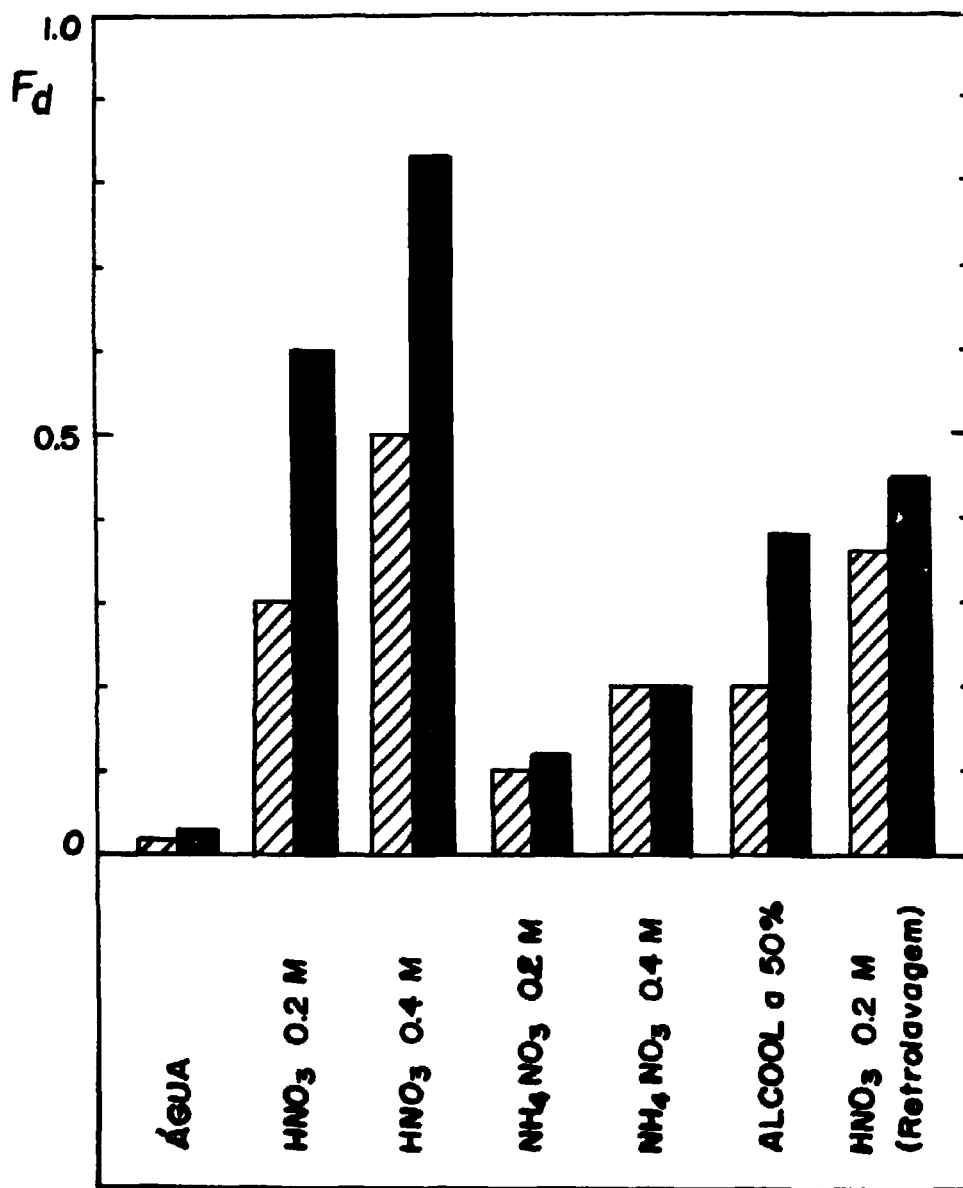


Figura 4
Eficiência de várias soluções de lavagem na descontaminação, onde:



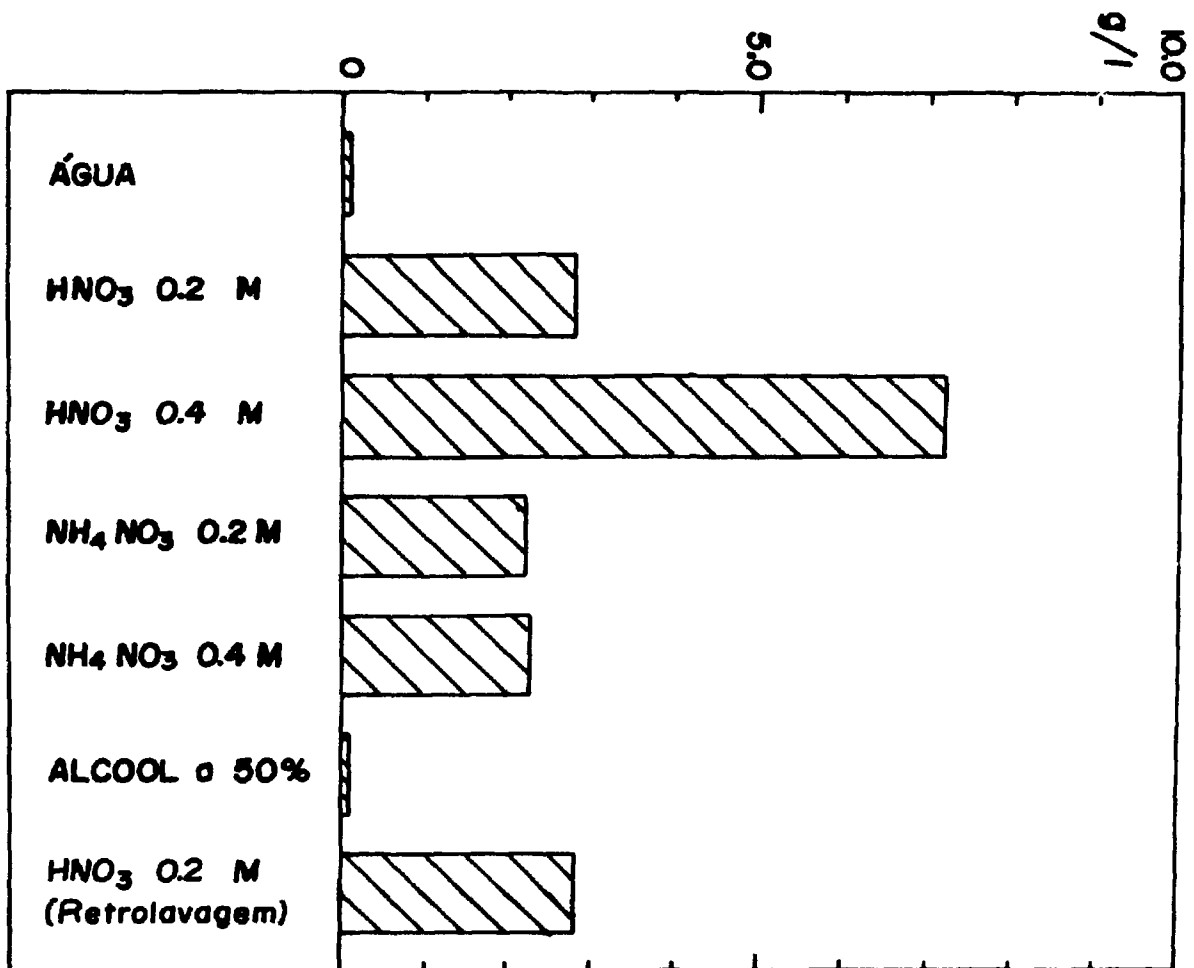
 nível de descontaminação de 100%
 nível de descontaminação de 99%

Figura 5
Perda de urânio na lavagem.



água pura praticamente não arranca urânio da resina mas também é a que demonstra a menor eficácia na descontaminação do fósforo. Por outro lado, o HNO_3 0.4 M, embora seja o mais eficiente na descontaminação, acarreta uma perda de urânio de cerca de 7.2 g/l durante a lavagem, e o HNO_3 0.2 M, embora não tão eficiente quanto o 0.4 M, apresenta uma perda de urânio da ordem de 2.8 g/l, isto é, menos da metade em relação ao outro.

A Figura 6 mostra a influência da vazão de lavagem sobre a descontaminação do fosfato, verificando-se, embora a relativa dispersão dos pontos obtidos, uma nítida tendência de diminuição na eficiência da descontaminação de PO_4^{3-} à medida que se aumenta a vazão de lavagem, desde um valor $F_d = 0.92$ para uma vazão de 0.5 ml/min.cm² até $F_d = 0.12$ para uma vazão de 4 ml/min.cm².

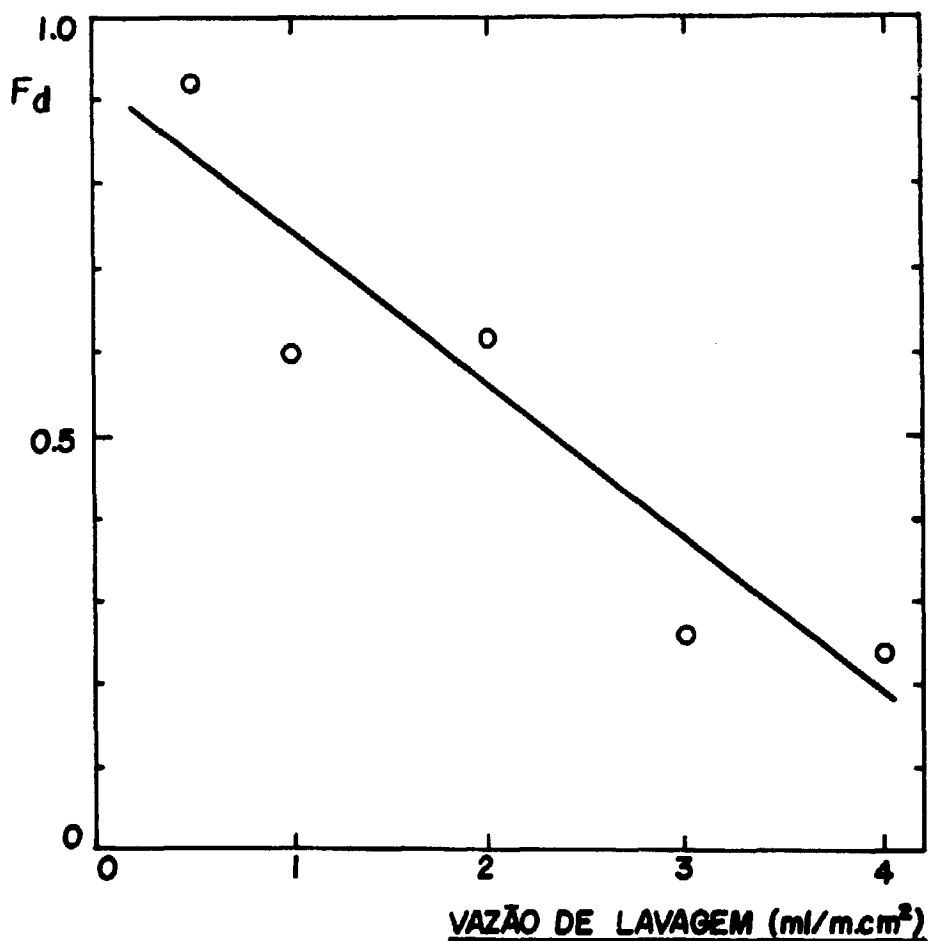


Figura 6
Descontaminação de fosfato em função da vazão de lavagem.

O estudo da variação da vazão de carga pode ser visto através das Figuras 7 e 8 que mostram, respectivamente, a sua influência sobre a descontaminação de fosfato e sobre a retenção do mesmo pela resina durante a operação de carga. Quanto ao aspecto da descontaminação não se verifica alteração quando se varia a vazão de carga de 0.5 a 4.0 ml/min.cm², enquanto que a retenção de PO₄³⁻ diminui ligeiramente à medida que a vazão também diminui, na razão de cerca de 1% por ml de resina.

A Figura 9 mostra que a descontaminação de fósforo permanece praticamente constante em torno do valor $F_d = 0.60$, enquanto a concentração de PO₄ na solução de carga aumenta de 100 para 200 mg/l, observando-se apenas que para o ponto de concentração igual a 50 mg/l, o valor de F_d encontra-se em torno de 0.46. Já a retenção de fosfato pela resina aumenta sensivelmente desde $F_r = 0.24$ até $F_r = 2.05$, quando se aumenta a concentração de PO₄ solução de carga de 50 até 200 mg/l, segundo uma curva que é representada pela Figura 10.

As Figuras 11 e 12 mostram a sensível influência que a variação da acidez da solução de carga exerce sobre a descontaminação do íon PO₄³⁻ e sobre a retenção do mesmo durante a operação de carga. A retenção de fosfato aumenta desde o valor $F_r = 0.35$, para pH 1, até $F_r = 0.70$, para pH 4, enquanto que a descontaminação do mesmo diminui sensivelmente desde $F_d = 0.92$ até $F_d = 0.34$, à medida que o pH da solução aumenta de 1 para 4, sendo o decréscimo observado da ordem de 64% dentro dos limites estudados.

Finalmente, as Figuras 13 e 14 mostram a influência da presença de EDTA na solução de carga sobre a descontaminação de fosfato e a sua retenção pela resina. Verifica-se que há um decréscimo na descontaminação de PO₄³⁻ quando se aumenta a relação EDTA/PO₄ de zero até 45 (da ordem de 24% entre os limites do intervalo estudado), enquanto que a retenção do íon praticamente não se altera quando se efetua a referida variação da proporção de EDTA na solução de carga, permanecendo o F_r em torno de 0.50 - 0.60.

13. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.

Os resultados obtidos nesta série de experiências mostram, em síntese que:

1. A retenção do íon PO₄³⁻ pela resina durante as operações de carga da coluna é devida, principalmente à existência de um complexo catiônico do tipo UO₂H₂PO₄⁺.
2. Das várias soluções de lavagem estudadas, a que melhor se presta ao nosso propósito continua sendo o HNO₃ 0.2 M, pois reúne uma eficiência de descontaminação relativamente boa, a uma ação eluente sobre o urânio relativamente fraca, quando comparadas com as demais soluções, observando-se, ainda, que quanto menor a vazão de lavagem, melhor a descontaminação de PO₄³⁻.
3. Sob o ponto de vista das condições de carga, as únicas variáveis que praticamente afetam a eficiência da descontaminação são: a acidez da solução de carga e a presença de EDTA na mesma solução, a primeira de maneira bastante acentuada e a segunda em menor proporção.

Se considerássemos a questão unicamente sob o aspecto da descontaminação de PO₄, não teríamos dúvidas em dizer que as melhores condições de operação da Coluna II seriam: solução de carga com pH 1 e sem EDTA. Por outro lado, considerando o problema sob o aspecto da descontaminação das outras impurezas e, principalmente, do tório, estudos mostram,² que as condições ideais seriam: solução de carga com pH o mais alto possível, dentro dos limites já estabelecidos, e com 3% de EDTA sobre a massa total de urânio presente na solução, o que corresponde a uma relação EDTA/PO₄ = 45 nas soluções de carga utilizadas neste estudo.

Então, chega-se a um impasse: a solução precisa ter pH baixo para haver uma boa descontaminação de fosfato (com prejuízo para a descontaminação das outras impurezas) ou pH alto para uma boa descontaminação das mesmas, com prejuízo para a descontaminação de fosfato. Deve ter 3% de EDTA (pelo menos) para se conseguir uma boa descontaminação de tório, terras raras e demais impurezas ou deve estar isenta de EDTA para se obter uma boa descontaminação em PO₄, relegando a plano secundário a descontaminação das demais.

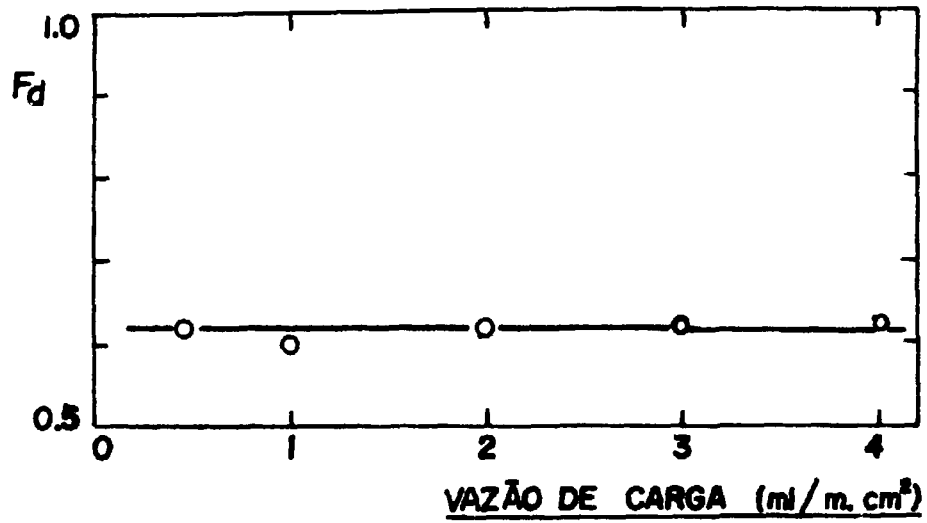


Figura 7
Descontaminação de fosfato em função da vazão de carga.

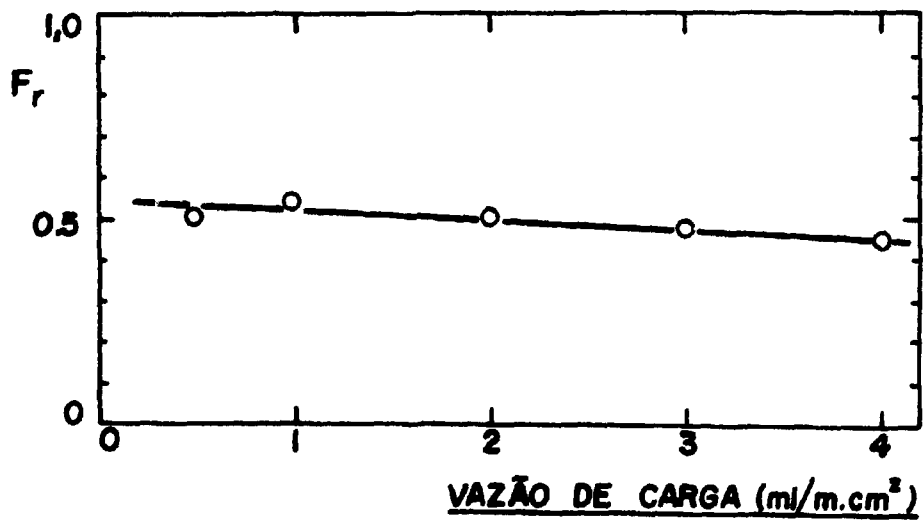


Figura 8
Retenção de fosfato na resina em função da vazão de carga.

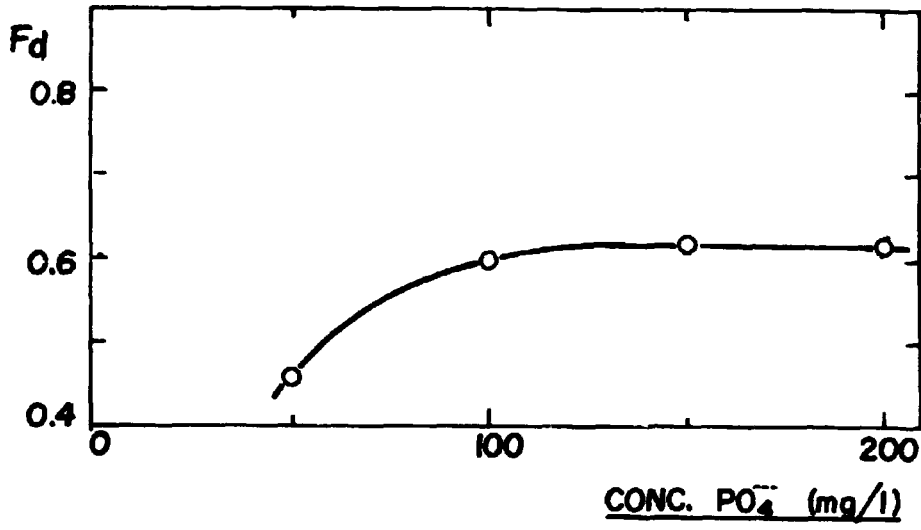


Figura 9
Descontaminação de fosfato em função da sua concentração na solução de carga.

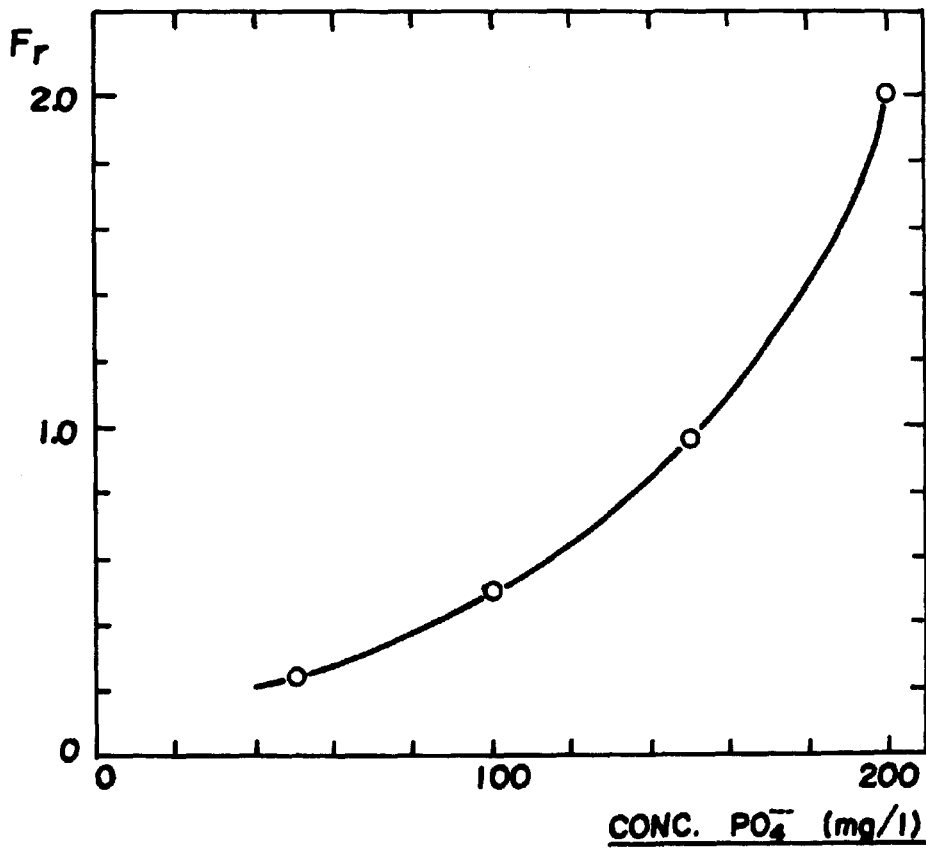


Figura 10
Retenção de fosfato na resina em função da sua concentração na solução de carga.

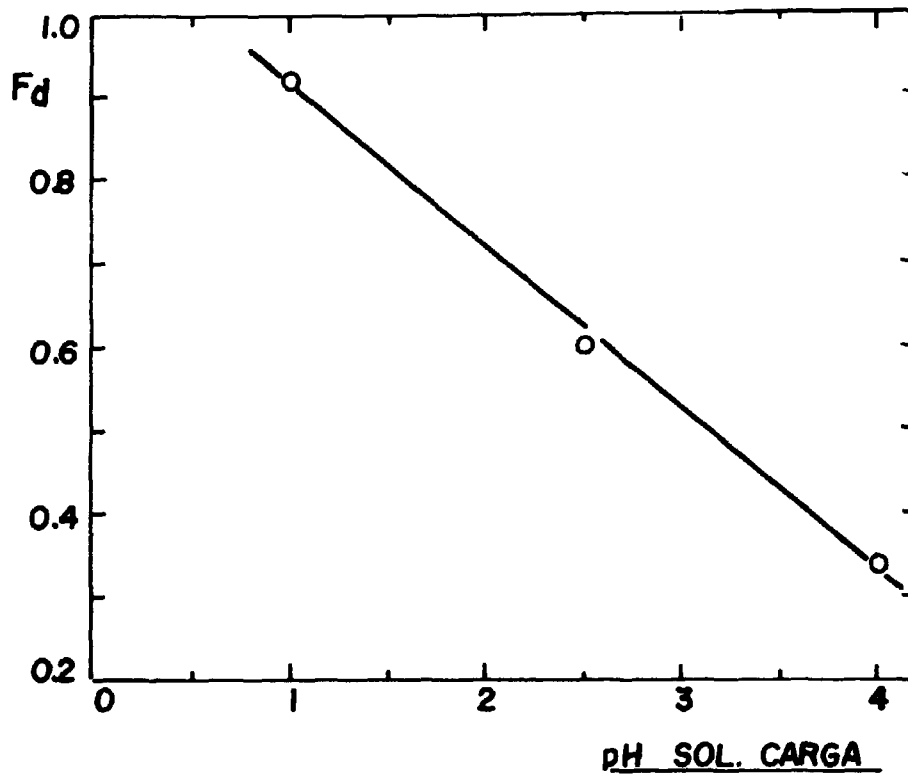


Figura 11
Descontaminação de fosfato em função da acidez da solução de carga.

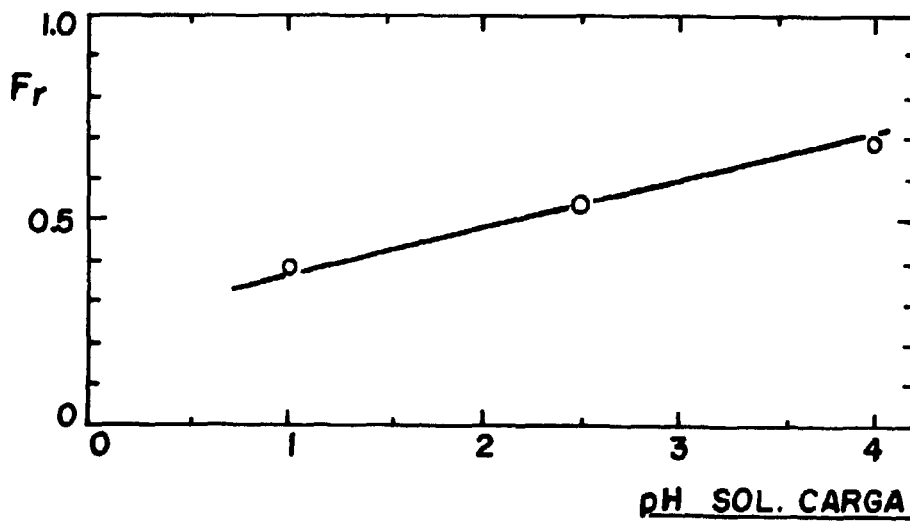


Figura 12
Retenção de fosfato na resina em função da acidez da solução de carga.

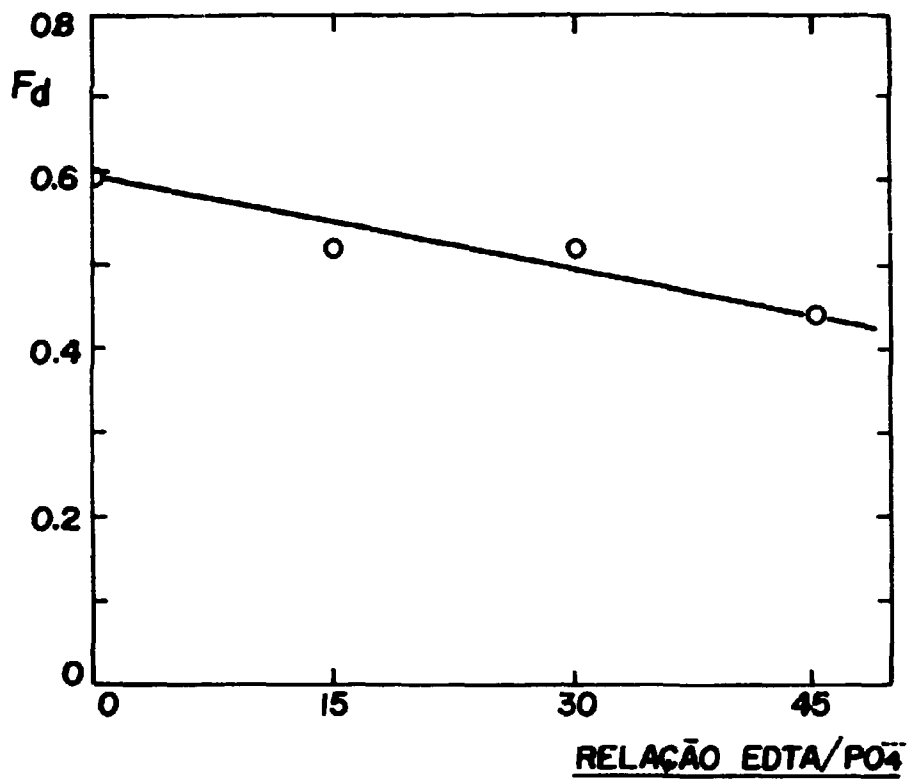


Figura 13
Descontaminação de fosfato em função da porcentagem de EDTA na solução de carga.

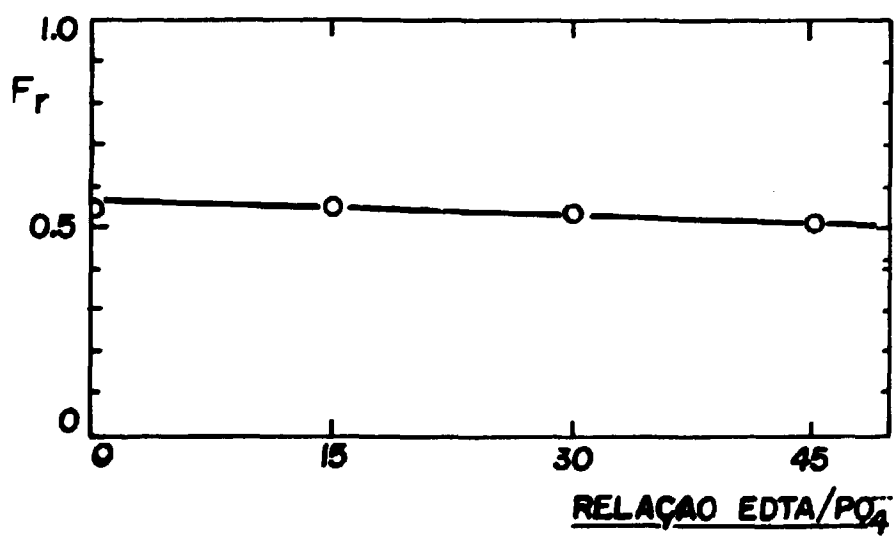


Figura 14
Retenção de fosfato na resina em função da porcentagem de EDTA na solução de carga.

Entretanto, considerando-se que essas duas alternativas colocam em jôgo uma boa descontaminação de um só elemento (P) contra toda uma série de outros elementos (Th, Terras Raras, Fe, Cu, Cd, etc.) e considerando-se ainda as devidas proporções relativas com que esses elementos são descontaminados, quando comparados uns com os outros, ou cada um em particular com o conjunto todo, e levando-se em conta também os limites máximos permissíveis de cada um deles no produto final (DUA) para que o material possa ser considerado como de pureza nuclear, chega-se à conclusão que as condições de carga com pH=3 (ou mais) e 3% de EDTA (no mínimo) devem ser mantidas, mesmo com um relativo prejuizo na descontaminação de fósforo.

Portanto, mesmo considerando que o presente estudo não tenha levado à uma solução definitiva quanto ao aspecto da descontaminação de PO_4 , procurou-se estabelecer as condições que, embora não sejam as ideais, representam a melhor solução no momento para o problema da descontaminação de fósforo de soluções de nitrato de urânio no processo de purificação por troca iônica, e que são:

- 1º) Condições de carga: as mesmas já estabelecidas em estudo anterior².
- 2º) Condições de lavagem:
 - a. Solução de lavagem: HNO_3 0.2 M
 - b. Vazão de lavagem: 0.5 ml/min.cm²
- 3º) Condições de eluição: também já estabelecidas em trabalho anterior²

SUMMARY

This paper describes the studies of decontamination of phosphorous present as impurity in uranyl nitrate solutions, which was carried out through strong cationic resin where the phosphorous was partially retained, by means of physic adsorption or cationic complexes formation with the uranyl ion.

The behavior of phosphate ion was studied through the $^{32}PO_4^{3-}$, as function of EDTA/U ratio, acidity, flow rate and PO_4^{3-} concentration of the influent uranyl nitrate, as well as the scrubbing flow rate. The desorption of PO_4^{3-} was also studied through several different solutions.

RESUMÉ

On étudie le problème de la decontamination du phosphore présent comme impurité dans des solutions de nitrato d'uranile, par le moyen de resine cationique forte, où il présente une forte tendance de se fixer, par adsorption physique ou par formation de complexes cationiques avec l'ion UO_2^{++} .

Le comportement de l'ion phosphate a été étudié, en employant $^{32}PO_4^{3-}$ comme traceur, en fonction de l'acidité et du débit de la solution de charge, de la concentration de phosphate, du débit de lavage, aussi bien que l'effet de la présence d'agent complexante (EDTA). La desorption de l'ion phosphate retenu a été essayée en utilisant de différentes solutions de lavage.

BIBLIOGRAFIA

1. Ribas, A.G. e Abrão, A. - "Estudos de sorpção de urânio contido em soluções de nitrato de urânio por resina catiônica forte e sua eluição com sulfato de amônio. Parte I: Fixação seletiva de tório". Publicação IEA nº 209 (1969).
2. Ribas, A.G. e Abrão, A. - "Estudos de sorpção de urânio contido em soluções de nitrato de urânio por resina catiônica forte e sua eluição com sulfato de amônio. Parte II: Efeito de EDTA na descontaminação de tório". Publicação IEA nº 210 (1970).
3. Lima, F.W. e Abrão, A. - "Produção de compostos de urânio atômicamente puros no Instituto de Energia Atômica". Publicação IEA nº 42 (1961).
4. Abrão, A. e França Jr., J.M. - "Usina Piloto de Purificação de Urânio por troca iônica em funcionamento no Instituto de Energia Atômica". Publicação IEA nº 219 (1970).