

ISSN 0101 3084



CNEN/SP

ipen **Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares**

GOVERNO DO BRASIL

O CICLO DO URÂNIO NO IPEN

Alcides ABRÃO

IPEN-Pub-398

SETEMBRO/1994

SÃO PAULO

O CICLO DO URÂNIO NO IPEN

Alcídio ABRÃO

COORDENADORIA DE TECNOLOGIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B16 10

FUEL CYCLE

PILOT PLANTS

URANIUM

PURIFICATION

ION EXCHANGE

SOLVENT EXTRACTION

URANIUM TETRAFLUORIDE

URANIUM OXIDES

URANYL NITRATES

URANIUM HEXAFLUORIDE

AUC

FUEL ELEMENTS

IPEN Doc 5452

Aprovado para publicação em 12/08/94

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es)

O CICLO DO URÂNIO NO IPEN

Alcídio ABRÃO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

Descreve-se o desenvolvimento progressivo das várias atividades para a instalação do ciclo do urânio, do concentrado (yellow-cake) ao hexafluoreto de urânio e deste ao elemento combustível para o reator de pesquisa tipo piscina (IEA-R1). O programa compreendeu a instalação de duas unidades piloto de purificação de urânio por troca iônica, uma unidade de demonstração de urânio por extração com solventes (TBP) em colunas pulsadas, uma unidade de obtenção de tetrafluoreto de urânio por via seca em leito móvel e uma segunda unidade para preparação de tetrafluoreto de urânio por via aquosa. Descrevem-se ainda uma unidade piloto para a produção de trióxido de urânio por decomposição térmica de diuranato de amônio e uma segunda por desnitração do nitrato de urânio. O trabalho descreve também as unidades de demonstração de produção de fluor elementar e de obtenção de hexafluoreto de urânio. Informa-se ainda sobre a unidade de demonstração de produção de tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) e sobre a fabricação de elementos combustíveis para o reator IEA-R1.

THE URANIUM FUEL CYCLE AT THE IPEN

Alcides ABRÃO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

This paper summarizes the progress of research concerning the uranium fuel cycle set up at the IPEN, São Paulo, from the raw yellow-cake to the uranium hexafluoride. It covers the reconversion of the hexafluoride to ammonium uranyl tricarbonate (AUC) and the manufacturing of the fuel elements for the swimming pool IEA-R1 reactor. This review extends the coverage of two pilot plants for uranium purification based upon ion exchange, one demonstration unity for the purification of uranyl nitrate by solvent extraction (TBP) in pulsed columns, the unity of uranium tetrafluoride into moving bed reactors and a second one based upon the wet chemistry via uranium dioxide and aqueous hydrogen fluoride. The paper mentions the pilot plant for the preparation of uranium trioxide by the thermal decomposition of ammonium diuranate and a second unity by the thermal denitration of uranyl nitrate. The paper outlines the fluorine plant and the unity for the hexafluoride preparation, the unity for the conversion of the hexa to the ammonium uranyl tricarbonate and the fabrication of fuel elements for the IEA-R1 reactor.

No esquema da Figura 1 tem-se um resumo das mais importantes operações químicas e dos compostos de urânio que fazem parte do chamado ciclo do combustível de urânio. Geralmente, os países que dominaram o ciclo do urânio percorreram esquema semelhante, em escala laboratorial, bancada e piloto, para, finalmente, entrarem na produção industrial.

O domínio das operações indicadas no esquema ainda é o alvo de muitos países.

Faz-se aqui um breve relato para a conquista do ciclo do urânio no Brasil, com ênfase nas atividades desenvolvidas no ex-Instituto de Energia Atômica (IEA), sucedido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), hoje uma unidade da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

Purificação de "yellow cake" por Troca Iônica

Os primeiros estudos em escala laboratorial para a purificação de urânio no ex-IEA iniciaram-se em 1959, na então Divisão de Radioquímica. Inicialmente optou-se pelo processo de troca iônica, decisão esta fundamentada em várias considerações na época. O produto de partida era o diuranato de sódio (DUS), então produzido pelo processamento industrial da monazita em São Paulo, por empresa particular. O produto final deveria ser um diuranato de amônio (DUA) de elevada pureza, com características apropriadas para sua conversão em óxidos de urânio e estes em tetrafluoreto de urânio. Vislumbrava-se, ainda, num programa a longo prazo, a obtenção do hexafluoreto de urânio.

Colocou-se em prática intensa programação de trabalho, usando um primeiro fluxograma com uma resina catiônica, para a absorção do cátion urânio (UO_2^{++}) obtido pela dissolução do DUS com ácido nítrico, seguida da eluição do urânio e algumas impurezas catiônicas que o acompanhavam usando-se sulfato de amônio. Em seguida percolava-se este efluente rico em urânio numa segunda resina, agora aniônica forte, para a retenção dos sulfatos amônicos de urânio. Este primeiro fluxograma, não resolvendo satisfatoriamente a descontaminação do urânio de ferro, tório e terras raras (sempre presentes nos concentrados de urânio oriundos da monazita), foi depois abandonado.

Introduziu-se depois uma técnica chamada das duas colunas, usando-se resina catiônica forte. Numa coluna menor, na forma $R-NH_4^+$ percolava-se nitrato de urânio de 50 a 65 g/L, pH 1,9 com retenção de apenas 15% do urânio contido na solução carga, i.e., obtinha-se um efluente com 85% de urânio livre de tório e terras raras, retidos na primeira coluna. A este efluente adicionava-se ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA), acertava-se o pH a 2,5 e percolava-se na segunda coluna de resina catiônica forma $-NH_4^+$, retendo-se assim o cátion urânio já bastante livre de impurezas catiônicas e das espécies aniônicas. Eluia-se o urânio com $(NH_4)_2SO_4$ 0,5M, descontaminando-o assim de terras raras ainda retidas parcialmente na coluna II.

Com esta experimentação laboratorial foi possível estabelecer-se o fluxograma para uma unidade em escala maior. Percolava-se a solução de nitrato de urânio impuro, de 50 a 65 g/L, pH 1,7-1,8, inicialmente na coluna I (volume de resina correspondente a 20% do total da resina usada para a purificação) na forma $R-NH_4^+$. Acertava-se o efluente, rico em urânio previamente descontaminado de tório e terras raras, para pH 2,5 (HNO_3 ou NH_4OH), adicionava-se EDTA (5% EDTA/ U_3O_8) e percolava-se na coluna II até saturação. Seguia-se lavagem com EDTA 0,1 g/L, pH 2,5 e, em seguida, lavagem com HNO_3 0,2M, especialmente para eliminação de cátions monovalentes e fosfato. Eluia-se o urânio com $(NH_4)_2SO_4$ 0,5M, pH 1,8, e encaminhava-se o efluído para a precipitação do DUA. Reciclavam-se o urânio efluído da coluna I.

Precipitação de DUA

Depois de vários ensaios de precipitação usando-se hidróxido de amônio e NH_3 gasoso, optou-se por este último, que permitia a obtenção de diuranato com melhores condições de filtrabilidade. Para tornar mais seguro e mais específico o processo de purificação adicionavam-se 2-3% EDTA/ U_3O_8 na solução de sulfato de urânio antes da precipitação. Fazia-se esta a 60-70°C. A descontaminação adicional obtida para metais como Cu, Fe, Co, Ni e TR (terras raras) melhorava muito a pureza do DUA. O pH final da precipitação era 7,0-7,5. Fazia-se a secagem a 70°C em estufas.

Com os dados acumulados nesta primeira fase da experimentação, procurou-se fazer o projeto de engenharia para a instalação de uma unidade piloto para a purificação de urânio, a qual seria a primeira no Brasil.

Projeto, Construção e Operação da Primeira Unidade Piloto

Por vários motivos, o projeto conceitual previa a capacidade de 250 kg U_3O_8 /mês, com a instalação de 3 colunas com 150 litros de resina cada, tendo-se em vista, na época, a pouca disponibilidade de espaço. Ponderaram também vários fatores para que tanques de estocagem de soluções, tanques de alimentação para as colunas, reatores de precipitação e dissolução e outros recipientes deveriam ter no máximo capacidade para 280 litros cada. Levou-se em consideração também a proteção adequada aos operadores, evitando-se a inalação de material pulverulento contendo urânio, prover o local com exaustão e renovação de ar, uso de equipamentos de proteção individual (EPI) pelos operadores, como máscaras, luvas, galochas ou sapatinhas, aventais e macacões. Tomaram-se precauções para se evitar acúmulo de radônio nos vários ambientes da usina e cuidados especiais para a deposição de rejeitos, como toalhas, papéis, panos e filtros contaminados com urânio, tório e seus descendentes.

Concentrado de Urânio

O primeiro concentrado de urânio ("yellow cake") era proveniente da industrialização das areias monazíticas pela firma Orquima SA, São Paulo, e fornecido ao Instituto pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Na Tabela 1 apresenta-se a composição média deste DUS

Tabela 1 Composição do Diuranato de Sódio

Componente	(%)	Componente	(%)
U ₃ O ₈	79,5	Halogênicos	0,015
Na ₂ O	9,2	Cd	0,007
SiO ₂	1,4	Pb	0,015
PO ₄	0,3	Ti	0,015
ThO ₂	0,3-8,0	Mo	0,0005
TR	0,2	As	0,01
Sm+Eu+Gd+Dy	0,02 max	F	0,02
Fe	0,1	B	0,0002
		Cu	0,001

O material continha ainda matéria orgânica, sendo que a perda de massa a 250°C durante 35 horas era de 3,7% em média. No primeiro passo do fluxograma, i.e., dissolução do DUS com ácido nítrico observava-se o inconveniente da formação de espuma. Deve-se lembrar ainda que a presença de considerável teor de tório e terras raras tornava este concentrado bem diferente dos outros, como os americanos, africanos (ex-Congo Belga), África do Sul, Portugal e Espanha, e mesmo os concentrados canadenses, que apresentavam apenas baixo teor de tório (0,01 a 0,85%) e terras raras (100 ppm). O fluxograma colocado em prática levou em conta a presença de tório e terras raras com teor de um modo geral não encontrados em concentrados de urânio provenientes dos demais minérios uraníferos. Prevvia-se assim que o fluxograma da primeira unidade piloto poderia ser simplificado nos casos de concentrados isentos ou com pouco tório e terras raras, em particular a coluna I poderia ser eliminada para a função de retenção destes elementos.

Materials de Construção

Nesta primeira piloto usou-se, sempre que possível, tanques e tubulações de plástico-PVC, polietileno e mesmo nylon - já disponíveis em São Paulo. Pesaram nesta escolha a economia na construção da unidade e a pureza final do urânio usando-se tais materiais, virtualmente sem sofrerem corrosão. Construiu-se o filtro para o DUA em aço inoxidável e provido de lona filtrante. Secava-se o DUA em bandejas de aço inoxidável, em estufa também revestida internamente com aço inoxidável.

Fluxograma

O fluxograma, em linhas gerais, compreendia calcinação do DUS a 250°C durante 24 horas, dissolução à temperatura ambiente com HNO₃ 1 l, adicionando-se o ácido sobre o DUS já empastado em água, sob agitação, até pH 1,6-1,7, filtração e acerto para a carga na coluna I

Alimentava-se depois a solução clarificada de nitrato de urânio na coluna I (300 cm x 25 cm) para a retenção de Th e TR, após diluição de 250 para 60 g/L em U₃O₈, pH 1,7-1,8, percolando-se nesta primeira coluna 120 kg U₃O₈, dos quais 80% saíam no efluente destinado a carregar a coluna II

Operou-se esta unidade com 3 colunas (I, II e III), sendo que as duas últimas tinham capacidade de retenção de 15-20 kg U₃O₈. Adicionavam-se 3-5% EDTA/U₃O₈ ao efluente da coluna I, acertava-se o pH para 2,5 e fazia-se a carga nas colunas II e III. Lavava-se em seguida com água, EDTA 0,1 g/L, HNO₃ 0,2M, seqüencialmente, eluindo-se com (NH₄)₂SO₄ 0,5M e pH 1,8. Eluído todo o urânio seguia-se uma eluição com (NH₄)₂SO₄ 1,0M e pH 1,8 para remover da resina algum Th e TR já acumulados. Lavavam-se finalmente as colunas com água e estas estavam prontas para o ciclo seguinte

Após tratados cerca de 120 kg U₃O₈ lavava-se a coluna I com água e eluía-se primeiro com (NH₄)₂SO₄ 0,25M para retirar o urânio e depois com (NH₄)₂SO₄ 1,0M, pH 1,8, para recuperar Th e TR. Após esta eluição lavava-se com água e a coluna estava em condições de iniciar o ciclo seguinte

Este fluxograma permitia ainda a recuperação de todas as soluções diluídas de urânio, na forma de DUS (precipitação com NaOH) e volta ao ciclo, bem como o aproveitamento do sulfato de amônio, agora como filtrado do próprio DUA nuclearmente puro, melhorando-se assim a economia do processo

Adicionavam-se 3% EDTA/U₃O₈ ao sulfato de urânio eluído das colunas II e III, com concentração ao redor de 100 g/L em U₃O₈, aquecia-se previamente a 40°C e precipitava-se com NH₃ gasoso, terminando-se a precipitação a 60-70°C e pH 7,0-7,5. Lavava-se o precipitado com NH₄NO₃ 20g/L e pH 7,0-7,5. Secava-se o precipitado a 70°C durante 24 horas, transferindo-o depois para sacos de polietileno em barricas de papelão reforçado

Mais informações sobre os reagentes então usados, adquiridos no país, bem como procedimentos analíticos para o controle de qualidade nas várias fases do processo e do produto final (DUA) estão na publicação [1] que descreve esta primeira fase do ciclo do combustível no Brasil

Esta piloto cumpriu assim a finalidade de comprovação do processo ensaiado em escala laboratorial, obtenção de urânio puro para experimentação geral dentro do ciclo do combustível, treinamento de pessoal, produção de UO₂ para uma unidade subcrítica, posteriormente denominada RESUCO [2]

Segunda Unidade Piloto para Purificação de Urânio

Projetou-se e instalou-se uma segunda unidade piloto para a purificação de concentrados de urânio, para complementar o desenvolvimento da tecnologia de transformação e purificação de compostos de urânio, contribuindo ainda para o treinamento de pessoal e formação de profissionais especializados na química do urânio. Esta segunda piloto baseava-se ainda no princípio de troca iônica com resina catiônica tipo forte. A primeira unidade piloto, instalada e colocada em funcionamento em 1960 [1] operou até 1963, quando teve suas atividades encerradas, tendo preparado aproximadamente quatro toneladas de DUA de elevada pureza. Transformou-se este DUA em dióxido de urânio (UO_2) e usou-se na fabricação de elementos combustíveis pela Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA, empregados na construção de uma unidade subcrítica RESUCO [2].

Com o término da construção do prédio da Divisão de Engenharia Química, em dezembro de 1966, segunda da instalação de seus novos laboratórios, decidiu-se que esta Divisão do IEA deveria retornar aos estudos de purificação de urânio, para o que se tornava necessária a instalação de uma nova unidade piloto, usando-se ao máximo os conhecimentos então adquiridos pelo processo anterior [1], patenteado pela CNEN.

Instalada e tendo passado pelos primeiros testes de operação em fins de 1966, esta nova unidade de purificação de urânio entrou em operação rotineira no início de 1969.

Assim, com a finalidade de complementar os conhecimentos adquiridos na tecnologia de purificação de urânio, cumpriu-se extensa programação sobre a sorção do íon urânico em resina catiônica forte, a partir de soluções de nitrato de urânio, a descontaminação de urânio de vários elementos que o acompanham como impurezas, entre eles sódio, tório, lantanídeos, ferro, cádmio, silício e fósforo. Estudou-se o comportamento do tório presente como principal impureza, em função da vazão de carga, da concentração de urânio e de acidez da solução influente nas operações de saturação da coluna. Estudou-se também a eluição seletiva do urânio e do tório, em função da concentração, do pH e da vazão do sulfato de amônio, que é o eluente empregado no processo de troca iônica anteriormente desenvolvido no IEA [1]. Completaram-se os estudos de descontaminação do tório residual [3], presente como impureza nas soluções de nitrato de urânio. Complementou-se em segunda a descontaminação na coluna de resina catiônica II, percolando-se soluções de nitrato de urânio nas quais o tório e outras impurezas estão complexadas com EDTA. Efetuaram-se estes estudos para a coluna II em função da relação EDTA/U, da vazão de carga, da concentração de urânio e da acidez da solução influente. Estudaram-se também [4] as condições de eluição em função da vazão, da concentração e da acidez da solução eluente.

Teve ainda a operação desta nova piloto um objetivo adicional que era experimentar a purificação de outros concentrados de urânio a não ser o DUS brasileiro proveniente das areias monazíticas.

O processo original colocado em prática na primeira piloto evoluiu, tendo recebido vários aperfeiçoamentos, em decorrência da complementação dos estudos feitos nos novos laboratórios e introduzidos na operação da segunda piloto. Assim, entre as principais alterações introduzidas estão

- 1) dissolução do DUS feita fracionadamente [5]
- 2) descontaminação de tório e terras raras por precipitação com ácido oxálico diretamente na solução de nitrato de urânio [6]
- 3) eliminação da coluna I usada no processo original [1] cuja finalidade era fixar a quase totalidade do tório presente no nitrato de urânio
- 4) precipitação reversa do DUA (inversão da ordem de introdução dos reagentes), obtendo-se DUA com baixo teor de sulfato [7]

O diagrama simplificado para esta segunda piloto, agora operando com três colunas (eliminou-se a coluna I), portanto com maior rendimento, incluía as seguintes operações

- I Dissolução fracionada do DUS
- II Descontaminação de tório e terras raras por precipitação dos oxalatos
- III Complexação das impurezas com EDTA
- IV Purificação do urânio por troca iônica, compreendendo as seguintes operações
 - IV 1 Sorção do íon urânio pela resina catiônica
 - IV 2 Lavagem das colunas com água
 - IV 3 Lavagem das colunas com HNO_3 0, 2M
 - IV 4 Eluição do urânio com sulfato de amônio
 - IV 5 Lavagem e retrolavagem das colunas com água e condicionamento para o próximo ciclo
- V Precipitação reversa do DUA

Fez-se uma descrição pormenorizada [6] do novo fluxograma, dos equipamentos e das operações de purificação até a obtenção do DUA seco, bem como o sistema de proteção aos operadores e os resultados alcançados

Conta a segunda piloto com três colunas de acrílico (25cm x 320cm) e espessura de parede de 12mm para suportar pressões de até 2,5 kg/cm² com 140 L de resina cada. Resumidamente, para esta segunda piloto, as operações são carga - nitrato de urânio com 75 g/L em U, retenção de 13,13 kg U cada coluna, lavagem - com HNO_3 0,2M, saída em média 1 g/L em U, eluição - com sulfato de amônio, sendo em média 48-55 g/L em U, aproveitamento de 12,5 - 13 kg U por coluna.

Para evitar coprecipitação do íon sulfato no DUA introduziu-se uma técnica de precipitação do DUA de modo reverso [7]. Realizaram-se pesquisas bem sucedidas permitindo obter DUA com relação SO_4/DUA entre 0,2 a 0,5%, isto é, um DUA com baixo teor de SO_4 coprecipitado, numa relação tal que é até aconselhável provocar artificialmente pela adição de sulfato de sódio ao DUA isento de SO_4 , para melhorar as características cerâmicas do UO_2 obtido a partir do DUA. Precipitou-se o DUA de modo reverso fazendo-se que a solução de sulfato de urânio fosse introduzida sobre um mínimo de solução amoniacal diluída (pH 7,5-8,0) ao mesmo tempo em que se admitia NH_3 gasoso

Controlou-se a operação global cuidadosamente para manter o pH da mistura no intervalo 7,0-7,5, nunca permitindo cair abaixo de pH 6, pois do contrário inicia-se a coprecipitação do íon sulfato. Fez-se a precipitação do DUA entre 55 a 70°C, de modo descontinuo, com adição de 3% EDTA/U para garantia da pureza final do DUA[1]. Filtrou-se e secou o DUA a 120°C em estufas.

Precipitação Contínua de DUA

Usando-se a mesma técnica de precipitação introduziu-se a operação contínua, observando-se um tempo de residência de 15 minutos, com saída de DUA continuamente para o filtro, mantendo-se a vazão de 3,5 L/min de sulfato de urânio durante a precipitação. Pormenores e outras informações sobre os dados do processo e operação da segunda unidade piloto, consumo de reagentes e insumos, características do DUA e dos óxidos dele derivados estão publicados[6].

Obtenção de Dióxido de Urânio para produção de Tetrafluoreto

Dominada a tecnologia de purificação de urânio a partir do concentrado, com a preparação de DUA de alta pureza, iniciaram-se os trabalhos de dióxido de urânio a partir do DUA. Inicialmente em escala laboratorial e depois em escala semi-piloto. O dióxido de urânio deveria ser apropriado para sua conversão em UF_4 .

Realizou-se intensa programação experimental usando-se NH_3 anidro como gerador de hidrogênio para a redução dos óxidos superiores de urânio a UO_2 . Estudaram-se as seguintes variáveis: temperatura e tempo de calcinação do diuranato, velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de redução, consumo e vazão de NH_3 . Caracterizou-se o tipo de óxido obtido, particularmente quanto à relação O/U, piroforicidade, superfície específica, correlacionando-se estas propriedades com rendimento de reação de conversão dos óxidos a UF_4 . Visava-se também à instalação de uma unidade piloto para a produção de UF_4 de modo contínuo.

Dada a grande extensão do programa experimental, subdividiram-se os estudos em duas partes, que constituem as fases fundamentais do processo de preparação de UF_4 a partir de DUA: 1) preparação de UO_2 apropriado à fluoridretação e 2) conversão do UO_2 a UF_4 por meio de fluoridreto anidro (HF). Executaram-se estas duas fases simultaneamente cuja organização obedeceu um esquema elaborado de tal forma que os dados obtidos numa pudessem ser imediatamente confrontados com os da outra, numa seqüência lógica, dada a dependência fundamental existentes entre os mesmos [8,9].

Na produção do dióxido de urânio distinguem-se dois tipos de óxido, em função da sua posterior aplicação: 1) óxido tipo cerâmico, usado na preparação de pastilhas sinterizadas de alta densidade usado diretamente como combustível nuclear; 2) óxido fluoridretável, destinado à preparação de urânio metálico ou de hexafluoreto de urânio. Usa-se o urânio metálico diretamente como combustível nuclear como metal ou ligas. Usa-se o hexafluoreto, como composto gasoso, para o processo de enriquecimento por difusão gasosa ou por ultracentrifugação.

Solução Clarificada de Nitrato de Urânio

Estudou-se um procedimento [5] para a preparação de soluções clarificadas de nitrato de urânio por dissolução fracionada do DUS de grau técnico obtido pelo processamento industrial da monazita. Este sal contém tório, terras raras, ferro, silício e fósforo como impurezas principais. Obtiveram-se soluções límpidas e estáveis de nitrato de urânio, cuja concentração variava de 270 a 300 g/L U e exibindo boas características de filtrabilidade. O método possibilitou remoção satisfatória dos citados elementos.

Descontaminação de Fósforo em Urânio

Estudou-se a descontaminação de fosfato [10] em soluções de nitrato (dissolução do DUS com HNO_3) por meio de resina catiônica forte, na qual o fosfato tende a fixar fortemente, por adsorção física ou por formação de complexos catiônicos com o íon urânio. Estudou-se o comportamento do fosfato usando-se fósforo-32 como traçador, em função da acidez e da vazão da solução de carga, da concentração do fosfato, vazão de lavagem e efeito da presença do agente complexante (EDTA). Estudou-se a adsorção do íon fosfato retido na resina com diferentes soluções de lavagem.

Precipitação Reversa de DUA

A precipitação de DUA por introdução direta de NH_3 à solução de sulfato de urânio traz como consequência a coprecipitação do íon sulfato, cujos teores podem ser tão altos quanto 10 a 15% (SO_4/DUA). Para contornar tão grave inconveniente estudou-se uma inversão na ordem de introdução dos reagentes, provocando a precipitação do DUA de modo a manter o pH da mistura acima de 6 durante toda a precipitação: tempo de reação, tempo de envelhecimento, concentração da solução de urânio e pH levou ao êxito total na obtenção de DUA com baixos teores de sulfato [11].

Obtenção de Tetrafluoreto de Urânio por Via Seca

Estudou-se a transformação de dióxido de urânio em tetrafluoreto usando-se HF anidro. Obtiveram-se os óxidos (UO_2) por decomposição térmica do DUA a UO_3 e redução deste com hidrogênio gerado pelo craqueio de NH_3 gasoso.

Visou-se a aquisição de experiência no campo da tecnologia de preparação de UF_4 e à determinação das condições adequadas para a obtenção desse produto, de modo a se poder projetar e instalar uma unidade semi-piloto em regime descontínuo para treinamento e pequena produção. Estudaram-se os seguintes parâmetros característicos do UO_2 de partida (relação O/U e área específica), temperatura e tempo de reação e excesso de HF [12].

Determinaram-se as melhores condições de operação correlacionando-se as características de UO_2 e o efeito dos parâmetros experimentais sobre as propriedades do UF_4 obtido, com o rendimento de reação de fluoridretação

Tricarbonato de Amônio e Urânio (TCAU)

Realizaram-se os primeiros trabalhos para a obtenção de TCAU por meio da técnica de troca iônica, eluindo-se com carbonato de amônio o cátion urânio de uma resma saturada com urânio. Para contornar o problema da evolução de gás - o que impede o uso das colunas convencionais de leito estático, fez-se o projeto e construção de uma coluna de leito móvel. Eluiu-se o urânio com $(NH_4)_2CO_3$ 2M, obtendo-se como produto final TCAU de elevada pureza, cristalizando-se o sal por abaixamento de temperatura ou por adição de etanol [13]

Obteve-se também TCAU pela reversão do nitrato de urânio contido numa fase orgânica TBP-varsol (usina de purificação de urânio por extração com solventes [14]) com carbonato de amônio. Para esta finalidade desviou-se parte da fase orgânica contendo nitrato de urânio para um reator agitado, no qual se adiciona solução aquosa de carbonato de amônio. A solução aquosa agora contendo carbonato de urânio adicionou-se etanol para a cristalização do TCAU, separando-o depois por filtração.

Unidade de Purificação de Urânio por Extração com Solventes

Para esta unidade, cujos testes se deram em 1968 e entrou em operação em 1969, obteve-se nitrato de urânio por modificação da técnica de dissolução do concentrado de urânio. Enquanto que para as unidades pilotos fundamentadas na tecnologia de troca iônica alimentando-se as colunas de resma com nitrato de urânio obtido por dissolução fracionada com ácido nítrico, para a unidade de extração fez-se alteração do processo. Agora obtém-se nitrato de urânio por dissolução completa do concentrado com ácido nítrico a quente, com digestão ácida prolongada para a remoção de sílica por desidratação. Faz-se a digestão a 90-100°C em HNO_3 2M durante 3 horas, obtendo-se soluções com 475 g/L em urânio, as quais ajustam-se a 300 g/L em U e NH_3 1M para a alimentação da coluna de extração. Aqui também se preocupou com a presença de tório e terras raras no concentrado. Para isso fez-se adição controlada de sulfato à solução de nitrato de urânio que alimenta a coluna de extração, para minimizar a co-extração dos citados elementos.

Fundamenta-se esta unidade na operação de três colunas pulsantes para a extração, para a lavagem e para a reversão do nitrato de urânio da fase orgânica. Pormenores desta instalação, fluxograma operacional, experiência acumulada e seu desempenho estão descritos [14].

A unidade conta com uma secção de abertura dos tambores de DUS, provida por exaustão e filtros. Faz-se a extração (35% TBP-varsol) em contracorrente nas colunas de placas perfuradas. Dimensionaram-se e construíram-se as colunas de acordo com a experiência adquirida [15]. A fase orgânica contendo 135 g/L em U deixa a coluna de extração para ser admitida na coluna de

lavagem (HNO_3 , 0,1M), da qual sai com 110-115 g/L em U. Faz-se a reversão do urânio desta fase usando-se água, obtendo-se uma solução de nitrato de urânio com 70 a 105 g/L em U. Opera-se a terceira coluna (reversão) com leve aquecimento (40-60°C), contribuindo para maior concentração do nitrato de urânio (em média 100 g/L em U). Filtra-se esta solução através de uma camada de celite para a coalescência e remoção de gotículas de TBP antes de seu encanunhamento para o setor de precipitação de DUA.

Precipitação e Filtração Contínuas de DUA

Fizeram-se os primeiros experimentos com o equipamento para a precipitação e filtração contínuas em 1979. Aquece-se a solução de nitrato de urânio, com 100 g/L em U, a 60°C e faz-se a admissão de NH_3 anidro e não diluído, precipitando-se o DUA sob agitação contínua. Alimenta-se o reator em aço inoxidável (27 cm x 100 cm, volume 56 L) com vazão de 1,2 a 2,0 L de nitrato de urânio por minuto, com admissão de 60-80 L NH_3 por minuto. Mantém-se o pH final em 10 (excesso de NH_3). Envia-se o DUA continuamente ao filtro rotatório a vácuo, do qual sai com aproximadamente 50% em umidade e camadas de espessura 2,4-3mm [16].

Produção de Trióxido de Urânio

O módulo para a conversão de DUA em UO_2 compreende um forno elétrico com esteira de aço inoxidável [14,16]. Esta cinta rolante recebe o DUA diretamente do filtro rotativo e o transporte para o interior do forno. Este tem diferentes zonas de aquecimento, com gradiente de temperatura de 110 a 500°C, podendo ser regulado para apenas secar o DUA ou para transformá-lo continuamente em UO_3 com tempo de residência de 2-3 horas. Estoca-se o UO_3 em saco de polietileno dentro de barrica de fibra reforçada. Este óxido destina-se à redução de UO_3 e sua transformação em UF_4 .

Unidade Piloto para Obtenção de Tetrafluoreto

Após experiência prévia na preparação de UO_2 apropriado para a conversão a UF_4 [8], instalou-se uma unidade piloto para a produção experimental do sal verde [17], destinado à redução a urânio metálico e a obtenção do hexafluoreto. O material de partida nesta unidade é o UO_3 . O DUA filtrado continuamente resulta, após secagem, em placas de 20-30mm de espessura, com características de resistência mecânica e reatividade apropriadas para a conversão em UF_4 em reator de leito móvel. Neste reator reduz-se o UO_3 a UO_2 com hidrogênio resultante do craqueio de NH_3 e em seguida, sem sair do reator, este UO_2 reage com fluorídrico para a obtenção de UF_4 . Pode-se operar esta mesma unidade para a produção de UO_2 ou para a obtenção de UF_4 . O dióxido usado para a conversão sequencial a UF_4 é levemente pirofórico, o que aliás, é recomendado. Porém, UO_2 para uso como

material cerâmico, na confecção de pastilhas de UO_2 deve ser previamente estabilizado. Equacionou-se e solucionou-se este tipo de problema durante a operação das usinas piloto.

Iniciou-se o projeto para esta unidade piloto de UF_4 em 1970 e obteve-se o primeiro UF_4 de modo contínuo em 1973. Hoje esta unidade já conta com dois reatores de leito móvel tipo "L".

Obtenção de Tetrafluoreto por Via Aquosa

Contando com a facilidade para obtenção de UO_2 , após o desenvolvimento da fase laboratorial para a obtenção de UF_4 por método alternativo via reação do dióxido de urânio com ácido fluorídrico [18], instalou-se uma unidade semi-piloto para esta nova tecnologia. Construiu-se o reator (capacidade 100 kg UF_4 /batelada) em polietileno com agitação mecânica. Filtra-se o tetrafluoreto em filtro de ferro emborrachado e lona de poliéster. Recicla-se o filtrado que contém HF 2-3M e algum urânio [19].

Projeta-se para o futuro uma unidade piloto para esta facilidade.

Produção Experimental de Peróxido de Urânio

Durante o estabelecimento do fluxograma da primeira unidade piloto para purificação de urânio por troca iônica [1] considerou-se a precipitação do peróxido de urânio. Embora bem mais seletiva do que a precipitação do DUA, na época, descartou-se esta linha, por razões econômicas. A produção de peróxido de hidrogênio era pequena e o produto ainda caro no Brasil.

Retomou-se este tema e fizeram-se experimentos de precipitação de peróxido de urânio a partir das soluções de nitrato e de carbonato de urânio e em 1982 os resultados destes experimentos eram divulgados [20]. Fez-se também a caracterização dos vários tipos de UO_4 obtidos, especialmente visando-se seu uso para a obtenção de UO_2 de grau cerâmico [20].

Para a programação experimental estudaram-se os seguintes parâmetros: pH final, velocidade de adição do peróxido de hidrogênio, concentração inicial de urânio, excesso de precipitante, tempo de digestão e a presença de Fe(III), V(V), CO_3^{2-} e HPO_4^{2-} . Caracterizou-se o produto e analisou-se a presença de H_2O e NO_3^- .

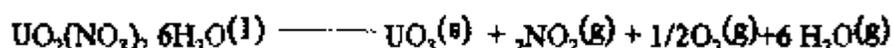
Estudou-se uso do peróxido de urânio para obtenção de UO_2 cerâmico, determinando-se as densidades aparente, limite e batida dos óxidos, sua relação O/U e as densidades das pastilhas "verde" e sinterizadas. Estudou-se ainda o comportamento térmico dos peróxidos de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial [21]. Com os resultados classificaram-se os peróxidos em cinco grupos característicos e reconheceu-se a temperatura na qual os peróxidos se decompõem sequencialmente em UO_3 e U_3O_8 , a evolução de água de cristalização e de absorção, bem como a eliminação de nitrato oculto. Os experimentos permitiram concluir ainda que nem NH_4^+ nem H_2O_2 são ocultos pelo peróxido de urânio.

Desnitração do Nitrato de Urânio

Estando em funcionamento a unidade de purificação de urânio para a preparação de DUA a partir do nitrato de urânio, procurou-se estudar uma linha alternativa para a obtenção de trióxido de urânio, diretamente das soluções de nitrato de urânio puro. Até aqui obtinha-se UO_3 por decomposição térmica do DUA.

A linha alternativa permite a obtenção de UO_3 pela degradação térmica do nitrato de urânio diretamente a UO_3 , evitando-se assim a precipitação, filtração e recagem do DUA na linha convencional. Fizeram-se os primeiros estudos para a linha alternativa usando-se um reator tipo pote, no qual se obteve UO_3 de alta densidade, em escala laboratorial. Os passos seguintes seriam os projetos conceitual e básico para a instalação de uma unidade piloto. Esta, já instalada, passou pelos primeiros testes em 1987-88, após o que se fez uma revisão da instalação, a qual entrou em operação novamente.

Nesta unidade a desnitração se faz num reator de leito fluidizado à temperatura de 350°C, segundo a reação



Entre as diferentes características deste óxido, quando comparado com o UO_3 proveniente do DUA, ressaltam-se a elevada densidade do pó, fluidez e menor reatividade (menor área superficial específica).

O início do fluxograma de processo é a concentração da solução de nitrato de urânio obtida na unidade de purificação de urânio por extração com solventes. Esta solução, de aproximadamente 100 g/L em U, é encaminhada à unidade de concentração, até a obtenção de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ num evaporador/concentrador de operação contínua, obtendo-se nitrato de urânio de 1100-1180 g/L, o que corresponde ao sal hexahidratado [22].

A unidade de desnitração propriamente dita compreende um reator de leito fluidizado, um elutriador, tanque para finos e peneira vibratória para a classificação do UO_3 como produto final. A unidade piloto conta também com um módulo para a absorção de gases, especialmente NO_2 , por meio de uma torre de absorção.

Obtenção de Hexafluoreto de Urânio por Oxigenação do Tetrafluoreto

Apenas como parte do treinamento pessoal instalou-se uma unidade laboratorial para a obtenção de UF_6 [23], fundamentada na oxidação do UF_4 com oxigênio em temperatura elevada. Além do treinamento pessoal e educação na caracterização e manuseio de pequenas massas de UF_6 , uma instalação deste porte pode ser interessante para a obtenção de UF_6 de elevada pureza sem flúor elementar residual ou sem contaminação por HF. Este UF_6 poderá ser usado como padrão.

Geração Eletrolítica de Flúor

Para a produção de hexafluoreto torna-se obrigatória a geração de flúor elementar, feita no próprio local de uso. Não há condições seguras para a importação de flúor e também não se recomenda o seu transporte de uma instalação para outra. Assim, cada produtor de hexafluoreto deve dominar também a produção de flúor elementar de alta pureza.

Desde 1975 o Instituto colocou considerável esforço para o treinamento de pessoal no manuseio de HF anidro, de flúor elementar e de UF_6 . Iniciou-se pela instalação de pequena unidade para a geração eletrolítica de flúor. Nos primeiros experimentos, ainda em escala laboratorial, fez-se uso de uma célula de cobre em forma de "V", operando em alta temperatura (240-280°C), com eletrólito de composição KF-HF e eletrodos de carbono. Resfriava-se o flúor com gelo-acetona para a liquefação de HF em excesso antes de reação com UF_4 . O primeiro reator para esta reação era do tipo tubular.

Construiu-se uma segunda célula, em monel-400, para trabalhar em temperatura média (80-100°C), com as dimensões 8" x 22" x 16", com volume total de 46 litros e capacidade para acomodação de 38 litros de eletrólito fundido. Aquecia-se a célula por meio de uma camisa de água e mantinha-se o eletrólito fundido a 95°C. Preparava-se o eletrólito pela introdução de HF anidro e gasoso sobre KF anidro até que a mistura fundida atingisse a composição KF 1 95 HF. Durante os primeiros experimentos operou-se a célula a 60-200A. Depois introduziram-se modificações na disposição dos eletrodos para operar com 200-300A e, por último, após novas alterações na célula, trabalhou-se com o máximo de 400-450A, 9-12V, com rendimento de aproximadamente 90% de corrente. Controlou-se o nível do eletrólito fundido por meio de uma fonte de raios gama e um detector na parede oposta da célula. Um alarme sonoro indicava quando o mínimo permitido de eletrólito na célula era atingido ou quando a pressão atingia os valores máximos previamente estabelecidos. A fonte de corrente (PRODELEC modelo 1-18, fabricação nacional) operava em 220V trifásico, 60 HZ, saída de 3,6-18V, 1000A. O ripple era de 4,2%.

O flúor elementar assim gerado deixava a célula ainda quente e arrastava até 15% de HF não eletrolizado. Era introduzido num condensador a -80°C (armadilha fria), onde a maior parte do HF era liquefeita. A corrente do flúor deixava a armadilha e era pré-aquecido e introduzido numa coluna de NaF anidro a 100°C, da qual saía com aproximadamente 0,5 moles HF. Após a saturação regenerava-se a coluna de NaF por aquecimento a 250-300°C.

Nesta unidade comprimia-se depois o flúor em cilindros especiais de monel por meio de uma bomba de diafragma, tendo-se o cuidado de não ultrapassar o valor máximo de pressão admitido (45 psig) [24]. Introduziu-se depois o flúor no reator para a obtenção de UF_6 .

Nas primeiras obtenções de UF_6 usou-se um reator de monel aquecido a 400-500°C. Filtrava-se o UF_6 quente em filtro de monel e depois encaminhava-se aos condensadores frios (0 1° a - 15° C e o 2° a - 400°C). Este reator podia acomodar aproximadamente 3 kg de UF_4 e tinha capacidade para gerar de 300 a 700 g UF_6 por hora. O flúor previamente aquecido contactava o UF_4 (esferas ou

placas) em contracorrente, mantendo-se sempre excesso de UF_4 em relação ao flúor. Liquefazia-se depois o UF_6 condensado e cristalizado por aquecimento e fazia-se a sua transferência para cilindros especiais.

Esta piloto estava equipada com colunas para lavagem e absorção de HF residual arrastado pelo hidrogênio gerado catodicamente e por nitrogênio usado para a purga dos reatores e linhas. O fluorídrico residual era retido por absorção em solução de KOH.

Projeto Conversão (PROCON)

Tendo o Instituto acumulado experiência na geração de flúor e sua purificação em escala piloto, bem como a preparação de hexafluoreto também em escala piloto, era chegado o momento de se instalar uma unidade maior. Esta deveria gerar flúor em escala tal a poder acumular hexafluoreto para os primeiros experimentos de enriquecimento isotópico no País.

Para isso, após muito esforço e intensa agenda de entendimentos com as autoridades, firmou-se um convênio entre o IPEN, Governo do Estado de São Paulo (Secretaria da Ciência e Tecnologia) e o CNPq. Este projeto, denominado Projeto Conversão (PROCON) recebeu estímulo para a concretização e instalação de uma unidade que operou com bom desempenho. Conseguiu-se o objetivo de adquirir conhecimentos em escala maior, acumular material para o enriquecimento e fornecer hexafluoreto para as primeiras ultracentrífugas em operação no País.

Esta unidade trabalha com células de monel para a geração de flúor com capacidade total de 6000A usando como eletrólito $KF \cdot 2,0 HF$, aquecida a $95^\circ C$ com camisa de água, catodo de aço carbono e anodos de carbono não grafítico, 10-12V. O reator é do tipo "chama" e o hexafluoreto passa por filtros de monel sinterizado, ainda quente, indo se cristalizar nos condensadores primários ($-25^\circ C$) e um condensador de segurança secundário ($-45^\circ C$). O hexafluoreto cristalizado é depois fundido sob pressão a quente, e transferido liquefeito para os cilindros de armazenamento. A unidade conta também com sistema de purificação do flúor para liquefação do HF arrastado e tratamento do hidrogênio contaminado com HF. Conta ainda com torres de absorção de HF, F_2 e UF_6 residuais, com operação segura, sem contribuir para a contaminação do meio ambiente.

Reconversão Hexafluoreto a Tricarbonato de Amônio e Urânio

Depois de intenso trabalho em escala laboratorial, fizeram-se os projetos conceitual e básico para a instalação de uma unidade piloto para obtenção experimental do TCAU. Esta unidade, projetada para trabalhar tanto com UF_6 natural, empobrecido e, especialmente, com o hexafluoreto enriquecido, passou com êxito os primeiros testes em 1985. Já em maio do mesmo ano obtinha-se a primeira partida de TCAU dentro das características pré-determinadas.

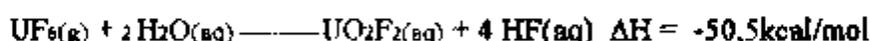
O TCAU é um produto intermediário para a produção de óxidos de urânio. Sua transformação térmica pode conduzir aos óxidos UO_3 , U_3O_8 e UO_2 . Assim, cuidou-se também de estudar o processo para a conversão de TCAU a UO_2 . Os resultados de uma unidade de bancada estão publicados [25].

Construiu-se e colocou-se em operação um forno protótipo de leito fluidizado para a redução direta de TCAU a UO_2 . A reação ocorre entre 500 e 550°C usando-se hidrogênio obtido pelo craqueio de NH_3 como redutor. Obtém-se TCAU a partir do UF_6 , o produto contendo algum fluoreto como contaminante. Para a diminuição do teor de fluoreto faz-se pirohidrólise do UO_2 a 650°C.

Conduziram-se também estudos posteriores usando-se TCAU proveniente da reconversão de UF_6 na obtenção de U_3O_8 em pó para a linha de combustíveis do tipo MTR (material test reactor) [26]. A calcinação do TCAU permite obter U_3O_8 com parâmetros físicos, densidade e tamanho de partículas de acordo com as especificações definidas. Os principais parâmetros de processo são analisados com a variação da temperatura de calcinação do TCAU e tempo de sinterização do U_3O_8 .

Reconversão Hexafluoreto a Tetrafluoreto de Urânio

Há várias opções para a reconversão do UF_6 empobrecido a um produto sólido para o reaproveitamento do urânio. Uma delas é a hidrólise do hexafluoreto segundo a reação:

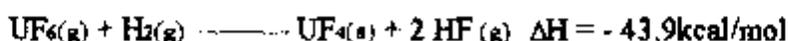


Obtida a solução de fluoreto de urânio os passos posteriores possíveis seriam a precipitação do DUA ou a cristalização do TCAU, ambos em meio alcalino, ou a precipitação do peróxido de urânio, $UO_4 \cdot 2H_2O$, em meio ácido. Qualquer destes produtos poderá ser transformado em UO_3 ou U_3O_8 e depois reduzido a UO_2 para, em seguida, reagir com HF na produção de UF_4 e este reduzido com magnésio ou cálcio a urânio metálico.

Uma segunda linha seria a reconversão direta a UO_2 em reator de leito fluidizado, segundo a reação:



Uma terceira opção seria a redução direta ao tetrafluoreto:



Esta foi a opção escolhida pelo IPEN, usando um reator de monel de parede quente e hidrogênio gerado pelo craqueio de NH_3 . Uma unidade de bancada entrou em operação no Departamento de Engenharia Química, em 1989-1990, tendo demonstrado sua factibilidade. Fundamentado nesta experiência fez-se o projeto conceitual [27] para uma unidade piloto, na qual vários problemas técnicos deverão ainda ter resposta.

Estudo Comparativo de Dióxido de Urânio Proveniente de DUA e TCAU

Dióxido de urânio de grau cerâmico, destinado à fabricação de pastilhas para o elemento combustível, pode ser obtido tanto dos óxidos via DUA como via TCAU. Já em 1977 era uma das preocupações dos metalurgistas e ceramistas nucleares uma comparação das duas fontes de UO_2 .

Com este objetivo estabeleceu-se uma série de comparações paramétricas referentes aos pós de UO_2 provenientes das duas origens distintas, ou sejam, o DUA e o TCAU, ambos produzidos no Instituto [28].

Elemento Combustível IEA-R1

Conta o Instituto com uma unidade capacitada para a fabricação de elementos combustíveis tipo placa para o reator IEA-R1 em operação em São Paulo. Estes elementos contêm um núcleo cermet de U_3O_8-Al , com urânio 20% enriquecido. A dispersão de U_3O_8-Al é revestida com alumínio. Os primeiros elementos combustíveis fabricados pelo IPEN já estão em uso no Reator IEA-R1, tipo MTR, piscina, de 2 MW, desde 1988. Este êxito é o resultado de vários anos de pesquisas no Instituto, com vários grupos de pesquisadores como químicos, engenheiros químicos, engenheiros metalúrgicos, ceramistas nucleares, mecânicos e físicos, e, toda uma equipe trabalhando com um objetivo bem definido [29,32].

Controle da Qualidade

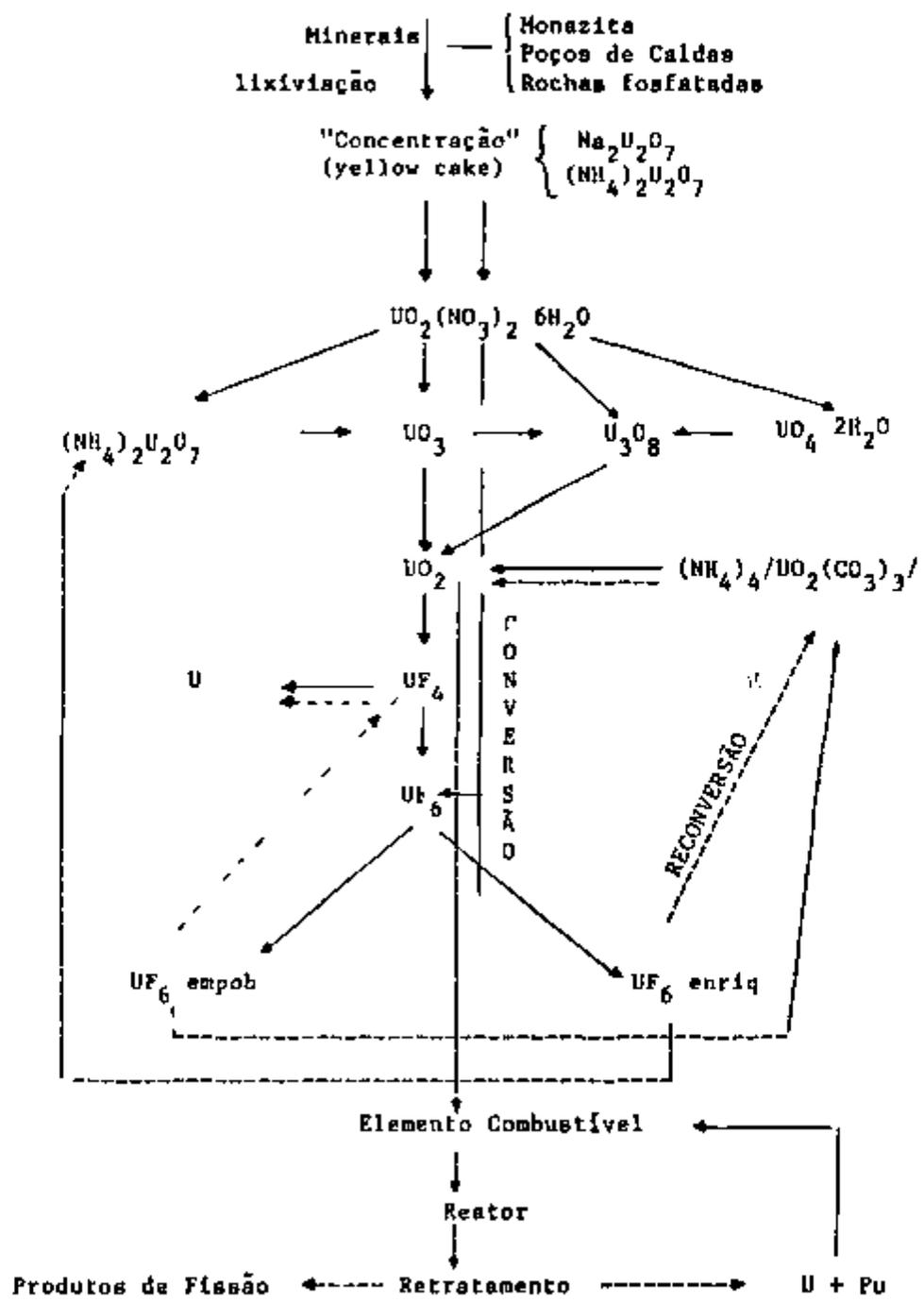
O Instituto despendeu também enorme esforço para dominar o controle da qualidade de todos os produtos gerados nesta primeira fase do ciclo do combustível. Conta hoje com vários manuais de controle analítico para cada unidade ou produto. Por exemplo a preparação de TCAU tem um manual analítico próprio. A fabricação dos elementos combustíveis segue um manual de controle analítico de qualidade.

Adaptaram-se os procedimentos já existentes na literatura internacional e desenvolveram-se muitos outros no próprio Instituto. Encontram-se editados hoje mais de 120 métodos e procedimentos para cobrir a qualificação e caracterização dos produtos finais, bem como para acompanhar os diferentes processos de produção experimental analisando os vários produtos intermediários [33].

De um modo geral os procedimentos analíticos cobrem a determinação de urânio e dos elementos a ele associados tório, lantanídeos, zircônio, háfnio e um número considerável de elementos que o impurificam.

Entre outras, empregam-se as seguintes técnicas: análises térmicas, calorimetria diferencial exploratória, espectrofotometria molecular, espectrografia óptica de emissão, espectrometria de fluorescência, fluorimetria, espectrofluorimetria, espectrometria de absorção atômica e de plasma, polarografia de dissolução anódica e volumetria, espectrometria de raios gama e análises por ativação neutrônica, cromatografia de íons, fluorescência de raios-X e espectrometria de massa. O leitor poderá se referir à coletânea de publicações do Instituto [34] para mais informações.

Figura 1 - Ciclo do Urânio



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIMA, F W & ABRÃO, A *Produção de compostos de urânio atômicamente puros no IEA* 1961 (IEA-Pub-42)
- [2] SANTOS, T D S, HAYDT H M, FREITAS, C T *Fabricação dos elementos combustíveis de UO_2 para o conjunto subscrito "RESUCO"* 1965 (IEA-Pub-92)
- [3] RIBAS, A G S & ABRÃO, A *Estudos de sorção de urânio contido em soluções de nitrato de urânio por resina catiônica forte e sua eluição com sulfato de amônio 1 fixação seletiva de tório* 1970 (IEA-Pub-209)
- [4] RIBAS, A G S & ABRÃO, A *Estudos de sorção de urânio contido em soluções de nitrato de urânio por resina catiônica forte e sua eluição com sulfato de amônio 2 Efeito de EDTA na descontaminação do tório* 1970 (IEA-Pub-210)
- [5] ABRÃO, A & FRANÇA JÚNIOR, J M *Preparation of clear uranyl nitrate solutions by fractional dissolution of sodium diuranate* 1970 (IEA-Pub-250)
- [6] ABRÃO, A & FRANÇA JR, J M *Usina de purificação de urânio por troca iônica em funcionamento no IEA* 1970 (IEA-Pub-219)
- [7] ABRÃO, A, ARAUJO, J A, FRANÇA JUNIOR, J M *Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de urânio* 1972 (IEA-Pub-278)
- [8] RIBAS, A G S & ABRÃO, A *Preparação de UO_2 apropriado para obtenção de UF_4* 1973 (IEA-Pub-318)
- [9] CUSSIOL FILHO, A & ABRÃO, A *Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio por fluoretação de UO_2 obtido de diuranato de amônio* 1975 (IEA-Pub 379)

- [10] RIBAS, A G S & ABRÃO, A *Estudos de sorção de urânio contido em soluções de nitrato de urânio por resina catiônica forte e sua eluição com sulfato de amônio Parte III Descontaminação de fosfato* 1972 (IEA-Pub-264)
- [11] ABRÃO, A , ARAUJO, J A , FRANÇA JUNIOR , J M *Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções sulfato de urânio descontaminação do ion sulfato* 1972 (IEA-Pub-278)
- [12] CUSSIOL FILHO, A & ABRÃO, A *Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio por fluoretação de UO_2 obtido de diuranato de amônio* 1975 (IEA-Pub-379)
- [13] FRANÇA JR , J M & ABRÃO, A *Projeto e construção de uma coluna de leito móvel para trabalhos com resinas trocadoras de ions Aplicação na preparação de tricarbonato de amônio e urânio de pureza nuclear* 1976 (IEA-Pub-459)
- [14] FRANÇA JUNIOR , J M *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica São Paulo* 1972 (IEA Pub-277)
- [15] BRIL, K S & COSTA, E C *Technology of pulsed sieve-plate extraction columns* 1964 (IEA-Pub-77)
- [16] BABA S *Operação de uma unidade semi-industrial de produção de UO_2* (Dissertação de mestrado, IPEN) São Paulo 1983
- [17] FRANÇA JR , J M *Unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de leito móvel em operação no IEA* 1975 (IEA-Pub-381)
- [18] AQUINO, A R *Obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir do dióxido* São Paulo 1988 (Dissertação de Mestrado IPEN)
- [19] ATALLA, L T & ABRÃO, A *Reaproveitamento de urânio residual e de ácido fluorídrico no filtrado do tetrafluoreto de urânio obtido por via aquosa* 1989 p 15 (Pub ACTESP nº 68)

- [20] MODENESI, C R & ABRÃO, A *Produção experimental de peróxido de urânio e seu uso para a produção de UO_2 cerâmico* In QUÍMICA anais do 23º Congresso Brasileiro de Química, realizado em Blumenau, S C, 1982
- [21] SOUZA JR, P T & ABRÃO A *Caracterização e estabilidade térmica de peróxidos de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial* In QUÍMICA anais do 23º Congresso Brasileiro de Química, realizado em Blumenau S C, 1982
- [22] SANTOS, W R, *Manual de operação de desnitração via leito fluidizado* São Paulo, IPEN, 1990
- [23] BRANDÃO FILHO, D *Obtenção de hexafluoreto de urânio por oxidação catalítica do tetrafluoreto de urânio* São Paulo, 1984 (Dissertação de Mestrado, IPEN).
- [24] ABRÃO, A, IKUTA, A, WIRKNER, F M, DA SILVA, F P *Produção de fluor elementar no IPEN Situação atual no Brasil e perspectivas futuras* 1981 (IPEN-Inf-6)
- [25] GOMES, R P & RIELLA, H G *Desenvolvimento do processo de redução de TCAU a UO_2 em leito fluidizado* 1990 (IPEN-Pub-309)
- [26] MARCONDES, O H & RIELLA, H G *Obtenção de pós de U_3O_8 para combustíveis tipo MTR partindo-se do TCAU* 1990 (Publicação IPEN-311)
- [27] OLIVEIRA, W S & AQUINO, A R *Projeto conceitual para unidade piloto de reconversão UF_6 a UF_4* 1990 (Relatório Interno, Diretoria de Materiais, IPEN)
- [28] FOGAÇA FILHO, N, GENTILE E F, MOURÃO, M B, SOUZA SANTOS, T D *Contribuição ao estudo da fabricação de pastilhas de UO_2* 1977 (IEA-Pub-460)

- [29] HAYDT, H.M. & CINTRA, H.L.S. Nota preliminar sobre a fabricação de elementos combustíveis planos contendo núcleo de ligas alumínio-urânio. Anais do XXII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Vitória, ES, Julho 1967. In ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS *Associação Brasileira de Metais anais do 22º Congresso Anual da realizado em Vitória ES julho 1967*
- [30] SOUZA SANTOS, T.D., CAPOCCHI, J.D.T., CINTRA, S.H.L. Experimental de fabricação de elementos combustíveis planos dotados de múltiplos "Cermets" XXII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Vitória, ES, 1967. In ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS *Associação Brasileira de Metais anais do 22º Congresso Anual da realizado em Vitória ES julho 1967*
- [31] SOUZA SANTOS, T.D., FREITAS, C.T., HAYDT, H.M., GENTILE, E.F., AMBRÓSIO FILHO, F. III. Inter-American Conference on Materials Technology. Rio de Janeiro 1972. In MATERIALS technology proceedings of the 3rd Inter American Conference on, held in Rio de Janeiro 1972
- [32] RELATÓRIOS e documentação referentes aos elementos combustíveis fabricados no IPEN (Relatórios Internos IPEN 1988-1990)
- [33] MANUAIS de procedimentos analíticos (Relatório Interno IPEN 1989)
- [34] IPEN Scientific and Technical Publications. São Paulo, 1956-1981 (Jubilee edition), 1982-1983 (Suppl.), 1984-1986 (Suppl.)
- [35] PRODUÇÃO Técnico Científica do IPEN, São Paulo, 1989