



BR0039981

INIS - BR - - 3756

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**CONTROLE ANALÍTICO DOS AGENTES REDUTORES NA  
PARTIÇÃO URÂNIO/PLUTÔNIO NO PROCESSO PUREX**

**IZILDA DA CRUZ DE ARAÚJO**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Mestre  
em Ciências na Área de Reatores Nucleares de  
Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear

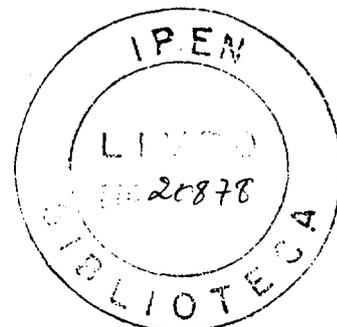
Orientador:

Dra. Harko Tamura Matsuda

3 1 - 1 1

São Paulo

1995



**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

D

**CONTROLE ANALÍTICO DOS AGENTES REDUTORES  
NA PARTIÇÃO URÂNIO/PLUTÔNIO  
NO PROCESSO PUREX**

**Izilda da Cruz de Araújo**

**RESUMO**

Apresentam-se, neste trabalho, os métodos espectrofotométricos para determinação do urânio(IV), da hidrazina( $N_2H_4$ ) e seu produto de decomposição, o ácido azotídrico( $HN_3$ ), e da hidroxilamina( $NH_2OH$ ), visando as suas aplicações ao controle analítico do processo na instalação CELESTE I do IPEN-CNEN/SP. Esses compostos estão, normalmente, presentes na fase de partição U/Pu nos processos de tratamento de combustíveis irradiados. A determinação do urânio(IV) é direta (sem a formação de complexo), em solução nítrica na presença de hidrazina, com absorção máxima em 648nm. Para a determinação de hidrazina utiliza-se o complexo formado, desta com o p-dimetilaminobenzaldeído, com absorção em 457nm, enquanto que o seu produto de decomposição, o ácido azotídrico, é determinado indiretamente através da sua transformação em azida férrica, com absorção em 465nm. Na detecção da hidroxilamina utiliza-se o azocomposto obtido de seu produto de oxidação e o reativo de Griess, com absorção em 520nm. As sensibilidades dos métodos foram, respectivamente, de  $1,4 \times 10^{-6}M$  para o urânio(IV) com precisão de 0,8%,  $1,6 \times 10^{-6}M$  para a hidrazina com precisão de 0,8%,  $2,3 \times 10^{-6}M$  para o ácido azotídrico com precisão de 0,9% e  $2,5 \times 10^{-6}M$  para a hidroxilamina com precisão

de 0,8%. Os estudos realizados mostraram que cada um dos agentes redutores pode ser determinado na presença de outros, sem interferência, como também o U(VI) e Pu não interferem nas suas determinações. Esses resultados foram confirmados com o uso de um colorímetro de fibra óptica, instalado em caixa de luvas e os métodos estabelecidos foram implantados e aplicados ao controle analítico do processo PUREX nas operações realizadas na CELESTE I. Os resultados mostraram que os métodos são eficientes tanto do ponto de vista de precisão quanto de tempo de resposta exigidos no controle de processo.

**ANALYTICAL CONTROL OF REDUCING AGENTS  
ON URANIUM /PLUTONIUM PARTITIONING  
AT PUREX PROCESS**

**Izilda da Cruz de Araújo**

**ABSTRACT**

Spectrophotometric methods for uranium(IV), hydrazine( $N_2H_4$ ) and its decomposition product hydrazoic acid( $HN_3$ ), and hydroxylamine( $NH_2OH$ ) determinations were developed aiming their applications for the process control of CELESTE I installation at IPEN/CNEN-SP. These compounds are normally present in the U/Pu partitioning phase of the spent nuclear fuel treatment via PUREX process. The direct spectrophotometry was used for uranium(IV) analysis in nitric acid-hydrazine solutions based on the absorption measurement at 648nm. The azomethine compound formed by reaction of hydrazine and p-dimethylaminebenzaldehyde with maximum absorption at 457nm was the basis for the specific analytical method for hydrazine determination. The hydrazoic acid analysis was performed indirectly by its conversion into ferric azide complex with maximum absorption at 465nm. The hydroxylamine detection was accomplished based on its selective oxidation to nitrous acid which is easily analyzed by the reaction with Griess reagent. The resulted azocompound has a maximum absorption at 520nm. The sensibility of  $1,4 \times 10^{-6}M$  for U(IV) with 0,8% of precision,  $1,6 \times 10^{-6}M$  for hydrazine with 0,8% of precision,  $2,3 \times 10^{-6}M$  hydrazoic acid with 0,9% of precision and  $2,5 \times 10^{-6}M$  for hydroxylamine with 0,8% of precision were

achieved. The interference studies have shown that each reducing agent can be determined in the presence of each other without any interference. Uranium(VI) and plutonium have also shown no interference in these analysis. The established methods were adapted to run inside glove-boxes by using an optical fiber colorimetry and applied to process control of the CELESTE I installation. The results pointed out that the methods are reliable and safety in order to provide just-in-time informations about process conditions.

# SUMÁRIO

	Página
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO..... 1</b>
1.1	<i>Processo PUREX..... 2</i>
1.2	<i>Partição U/Pu..... 4</i>
1.3	<i>Controle analítico em operações de reprocessamento..... 6</i>
1.4	<i>Objetivo..... 8</i>
<b>2</b>	<b>CONTROLE ANALÍTICO DOS AGENTES REDUTORES NO PROCESSO PUREX..... 9</b>
2.1	<i>Determinação de urânio(IV)..... 9</i>
2.2	<i>Determinação de hidrazina..... 13</i>
2.3	<i>Determinação de ácido azotídrico..... 14</i>
2.4	<i>Determinação de hidroxilamina..... 16</i>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL..... 20</b>
3.1	<i>Equipamentos..... 20</i>
3.2	<i>Reagentes..... 22</i>
3.3	<i>Princípio dos métodos..... 25</i>
3.3.1	<i>Determinação de urânio(IV)..... 26</i>
3.3.2	<i>Determinação de hidrazina..... 26</i>
3.3.3	<i>Determinação de ácido azotídrico..... 26</i>
3.3.3.1	<i>Fase aquosa..... 26</i>
3.3.3.2	<i>Fase orgânica..... 26</i>
3.3.4	<i>Determinação de hidroxilamina..... 27</i>

	Página
3.4 <i>Procedimentos de análise</i> .....	27
3.4.1 Urânio(IV).....	27
3.4.2 Hidrazina.....	27
3.4.3 Ácido azotídrico.....	28
3.4.3.1 Fase aquosa.....	28
3.4.3.2 Fase orgânica.....	28
3.4.4 Hidroxilamina.....	28
<b>4 DADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>30</b>
4.1 <i>Estudo dos parâmetros para a determinação do urânio(IV)</i> .....	30
4.1.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para o U(IV) por espectrofotometria.....	30
4.1.2 Influência da concentração de ácido nítrico da solução de diluição na determinação de U(IV) por espectrofotometria.....	32
4.1.3 Influência da concentração de hidrazina da solução de diluição na determinação de U(IV) por espectrofotometria.....	33
4.1.4 Curva de calibração para determinação do U(IV) por espectrofotometria.....	34
4.1.5 Curva de calibração para determinação de U(IV) por colorimetria.....	35
4.1.6 Influência da concentração do plutônio na determinação de U(IV) por colorimetria.....	37
4.2 <i>Estudo dos parâmetros para determinação de hidrazina</i> .....	38
4.2.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para a hidrazina por espectrofotometria.....	38
4.2.2 Estudo da estabilidade do complexo da hidrazina com p-dimetilaminobenzaldeído em função do tempo por espectrofotometria.....	38

	Página
4.2.3 Curva de calibração para determinação de hidrazina por espectrofotometria.....	40
4.2.4 Curva de calibração para determinação de hidrazina por colorimetria.....	42
4.2.5 Influência da concentração de plutônio na determinação da hidrazina por colorimetria.....	43
4.2.6 Influência do U(VI) e do U(IV) na determinação da hidrazina por espectrofotometria.....	44
4.2.7 Influência do ácido azotídrico na determinação da hidrazina por colorimetria.....	46
4.3 <i>Estudo dos parâmetros para determinação do ácido azotídrico</i> .....	47
4.3.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para o ácido azotídrico por espectrofotometria.....	47
4.3.2 Estudo da estabilidade do complexo do ácido hidrazóico em função do tempo por espectrofotometria.....	48
4.3.3 Influência da concentração de ácido nítrico na determinação do ácido azotídrico por espectrofotometria.....	48
4.3.4 Curva de calibração para determinação do ácido hidrazóico por espectrofotometria.....	49
4.3.5 Curva de calibração para determinação do ácido hidrazóico por colorimetria.....	50
4.3.6 Influência da hidrazina na determinação do ácido hidrazóico por colorimetria.....	52
4.3.7 Influência da concentração do plutônio na determinação do ácido azotídrico por colorimetria.....	53
4.3.8 Influência da concentração do U(VI) na determinação do ácido azotídrico por colorimetria.....	54
4.3.9 Determinação do ácido azotídrico na fase orgânica TBP 30%/n-dodecano por espectrofotometria.....	55

	<b>Página</b>
<b>4.4</b> <i>Estudo dos parâmetros para a determinação da hidroxilamina</i> .....	<b>56</b>
4.4.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para a hidroxilamina por espectrofotometria.....	56
4.4.2 Estudo da estabilidade do azocomposto em função do tempo por espectrofotometria.....	58
4.4.3 Influência da variação do pH na determinação da hidroxilamina por espectrofotometria.....	59
4.4.4 Curva de calibração para a determinação da hidroxilamina por espectrofotometria.....	60
4.4.5 Curva de calibração para a determinação da hidroxilamina por colorimetria.....	61
4.4.6 Influência da hidrazina na determinação da hidroxilamina por colorimetria.....	63
4.4.7 Influência da concentração do plutônio na determinação da hidroxilamina por colorimetria.....	64
4.4.8 Influência do urânio(VI) na determinação da hidroxilamina por colorimetria.....	65
<b>4.5</b> <i>Estudo da exatidão do método para determinação do urânio(IV)</i> .....	<b>66</b>
<b>4.6</b> <i>Implantação dos métodos em caixas de luvas</i> .....	<b>67</b>
<b>4.7</b> <i>Aplicação dos métodos de determinação de urânio(IV) e de hidrazina           ao controle de processo nas campanhas da CELESTE I</i> .....	<b>68</b>
<b>5</b> <b>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>6</b> <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>75</b>

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o U(IV) por espectrofotometria.....	35
Tabela 2 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o U(IV) por colorimetria.....	36
Tabela 3 - Influência do plutônio na determinação de U(IV) por colorimetria $C_{U(IV)} = 0,997\text{mg/mL}$ .....	37
Tabela 4 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para a hidrazina por espectrofotometria.....	41
Tabela 5 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para a hidrazina por colorimetria.....	43
Tabela 6 - Influência do plutônio na determinação da hidrazina por colorimetria $C_{N_2H_4} = 0,254\mu\text{g/mL}$ .....	44
Tabela 7 - Influência do U(VI) na determinação da hidrazina por espectrofotometria $C_{N_2H_4} = 0,254\mu\text{g/mL}$ .....	45
Tabela 8 - Influência do U(IV) na determinação da hidrazina por espectrofotometria $C_{N_2H_4} = 0,254\mu\text{g/mL}$ .....	45
Tabela 9 - Influência do ácido azotídrico na determinação da hidrazina por colorimetria $C_{N_2H_4} = 0,254\mu\text{g/mL}$ .....	46

	Página
Tabela 10 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o ácido azotídrico por espectrofotometria.....	51
Tabela 11 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o ácido azotídrico por colorimetria.....	52
Tabela 12 - Influência da hidrazina na determinação do ácido azotídrico por colorimetria $C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$ .....	53
Tabela 13 - Influência do plutônio na determinação do ácido azotídrico por colorimetria $C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$ .....	54
Tabela 14 - Influência do U(VI) na determinação do ácido azotídrico por colorimetria $C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$ .....	55
Tabela 15 - Determinação do ácido azotídrico na fase orgânica TBP 30%/n-dodecano por espectrofotometria.....	56
Tabela 16 - Influência do pH na determinação da hidroxilamina por espectrofotometria $C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599 \mu\text{g/mL}$ .....	59
Tabela 17 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para a hidroxilamina U por espectrofotometria.....	61
Tabela 18 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para a hidroxilamina por colorimetria.....	62
Tabela 19 - Influência da hidrazina na determinação da hidroxilamina por espectrofotometria $C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599 \mu\text{g/mL}$ .....	63
Tabela 20 - Influência do plutônio na determinação da hidroxilamina por colorimetria $C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599 \mu\text{g/mL}$ .....	64

## Página

Tabela 21 - Influência do U(VI) na determinação da hidroxilamina por colorimetria	
$C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599\mu\text{g/mL}$ .....	65
Tabela 22 - Estudo da exatidão do método de determinação de U(IV).....	66
Tabela 23 - Comparação de dados dos métodos desenvolvidos por espectrofotometria e colorimetria.....	67
Tabela 24 - Aplicação dos métodos de determinação de urânio(IV) e hidrazina nas campanhas realizadas na instalação CELESTE I.....	68
Tabela 25 - Aplicação dos métodos de determinação de urânio(IV) e hidrazina nas campanhas realizadas na instalação CELESTE I.....	69
Tabela 26 - Condições para determinação de urânio(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina por espectrofotometria.....	72
Tabela 27 - Condições para determinação de urânio(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina por colorimetria.....	72

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Desenho esquemático da instalação do colorímetro em caixa de luvas.....	21
Figura 2 - Espectro de absorção do urânio(IV) no sistema U(IV)/N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> (C <sub>U(IV)</sub> = 3,77mg/mL; C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0,5M e C <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0,01M).....	31
Figura 3 - Influência da concentração de ácido nítrico na determinação de U(IV) por espectrofotometria (C <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0,3M).....	32
Figura 4 - Influência da concentração da hidrazina na determinação de U(IV) (C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0,5M).....	33
Figura 5 - Curva de calibração para determinação de U(IV) por espectrofotometria direta.....	34
Figura 6 - Curva de calibração para determinação de U(IV) por colorimetria.....	36
Figura 7 - Espectro de absorção da hidrazina para o sistema N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO (C <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0,254µg/mL).....	39
Figura 8 - Influência do tempo na estabilidade do complexo hidrazina/p-dimetilaminobenzaldeido (C <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0,254µg/mL).....	40
Figura 9 - Curva de calibração para determinação de hidrazina por espectrofotometria.....	41
Figura 10 - Curva de calibração para determinação de hidrazina por colorimetria.....	42

	Página
Figura 11 - Espectro de absorção do ácido azotídrico no sistema HN <sub>3</sub> /Fe(III)/HNO <sub>3</sub> (C <sub>HN<sub>3</sub></sub> = 6,29x10 <sup>-3</sup> M).....	47
Figura 12 - Influência do tempo na estabilidade do complexo FeN <sub>3</sub> (C <sub>HN<sub>3</sub></sub> = 6,29x10 <sup>-3</sup> M).....	48
Figura 13 - Influência da concentração do ácido nítrico na determinação do HN <sub>3</sub> por espectrofotometria (C <sub>HN<sub>3</sub></sub> = 6,29x10 <sup>-3</sup> M).....	49
Figura 14 - Curva de calibração para determinação do ácido azotídrico por espectrometria.....	50
Figura 15 - Curva de calibração para determinação do ácido azotídrico por colorimetria.....	51
Figura 16 - Espectro de absorção da hidroxilamina (C <sub>NH<sub>2</sub>OH</sub> = 0,599µg/mL).....	57
Figura 17 - Influência do tempo na estabilidade do azocomposto por espectrofotometria (C <sub>NH<sub>2</sub>OH</sub> = 0,599µg/mL).....	58
Figura 18 - Curva de calibração para determinação da hidroxilamina por espectrofotometria.....	60
Figura 19 - Curva de calibração para determinação da hidroxilamina por colorimetria.....	62

## 1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis nucleares diferem dos energéticos fósseis por apresentarem uma característica importante para a geração de energia elétrica. Esta característica confere à energia nuclear o seu caráter regenerativo, dando aos combustíveis nucleares a possibilidade de reutilização. Os combustíveis nucleares ainda possuem valores econômicos significativos após a sua retirada do reator e, após as operações químicas de remoção das impurezas, podem ser reciclados dando origem a um novo ciclo. Com tal característica, a energia nuclear deveria ter uma importância considerável dentre as fontes energéticas, mas, ao mesmo tempo em que se obtém ganhos na regeneração, formam-se impurezas indesejáveis que ocasionam problemas ambientais e de segurança. O caráter tóxico e bélico dos produtos de irradiação, tais como o plutônio e demais elementos transurânicos, causam certo temor à utilização da energia nuclear. Este temor, caracterizado por problemas de proliferação, confere uma característica de sensibilidade às operações do ciclo do combustível.

A reavaliação do quadro indicaria o abandono na busca do conhecimento nuclear. Entretanto, não é o que vem acontecendo. O conhecimento, representado por tecnologias mais confiáveis e seguras, indica uma fonte de potencialidade à utilização energética dos combustíveis nucleares.

Dentro do ciclo do combustível, o reprocessamento representa essa sensibilidade da energia nuclear. No reprocessamento ocorrem as operações de remoção dos produtos de fissão, e a separação do urânio não consumido, e dos elementos transurânicos gerados. A evolução tecnológica, entretanto, modificou e, de certa forma, tenta desmistificar o reprocessamento como fonte proliferativa e de utilização menos nobre. Atualmente, o reprocessamento adquiriu o conceito de reciclagem, onde os produtos gerados são reutilizados como fonte energética.

Há uma grande quantidade de trabalhos científicos onde o objetivo é a remoção e a partição desses produtos, dos rejeitos do reprocessamento, para utilização em vários processos tecnológicos<sup>(1,2,3,4,5)</sup>.

Com este histórico, nota-se que o reprocessamento passou por várias fases, evoluindo no decorrer do tempo de forma a adequá-lo aos conceitos das operações de reciclagem e para a reutilização segura e confiável.

Com este objetivo, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) vem desenvolvendo, há alguns anos, as técnicas e processos de manuseio do combustível irradiado, a fim de obter o conhecimento necessário para subsidiar a tomada de decisões no campo energético e de tecnologias afins. Todo este trabalho desenvolve-se em escala laboratorial de pesquisa e desenvolvimento (P&D) e tem como finalidade principal a utilização pacífica destes conhecimentos.

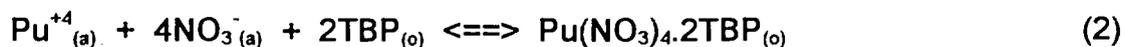
Os trabalhos visam o domínio da tecnologia e o conhecimento do processo PUREX (Plутonium Uranium Recovery by EXtraction), procurando-se alternativas tecnológicas para um aumento na confiabilidade de utilização e/ou na redução dos rejeitos gerados. O presente trabalho faz parte desse rol de conhecimentos, dentro da filosofia de se estudar os processos, promover o seu controle e armazenar os dados de forma científica.

### 1.1 *Processo PUREX*

O Processo PUREX é um processo contínuo de separação líquido-líquido no qual utiliza-se o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator. Este apresenta alta afinidade por actínideos, além de outras características como baixa solubilidade em soluções aquosas, estabilidade química e radiolítica e facilidade de purificação, permitindo a sua reciclagem. A sua densidade é próxima à da água sendo necessário utilizá-lo diluído em um solvente inerte<sup>(6,7,8)</sup>.

A percentagem de TBP no diluente varia conforme a sua aplicação, de 3,5 a 50%v/v, sendo que a de 30% é a mais comumente usada para o tratamento de combustíveis tipo LWR.

O Processo PUREX baseia-se na extração seletiva de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  pelo TBP, sob a forma de solvatos, separando-os dos produtos de fissão e dos elementos transplutônicos que permanecem na fase aquosa residual, segundo as reações<sup>(7,8)</sup>:



No processo PUREX clássico, o combustível nuclear é dissolvido em  $\text{HNO}_3$  e a solução nítrica resultante é filtrada e ajustada para a fase subsequente de separação por extração com TBP. Segue-se, então, o primeiro ciclo de descontaminação, onde ocorre a separação conjunta de U e Pu, a descontaminação adicional de produtos de fissão co-extraídos, especialmente Ru e Zr, partição do U/Pu mediante a redução do PU(IV) a Pu(III), espécie de baixa afinidade por TBP e, finalmente, a reversão do urânio com ácido nítrico diluído. Os dois produtos seguem, separadamente, para outros ciclos de purificação, até a obtenção de produtos com as especificações exigidas, dependendo da sua utilização.

Ao longo dos anos, muitos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar a eficiência do processo PUREX<sup>(9,10,11)</sup>, introduzindo-se várias alternativas que resultam no aumento da eficiência, na diminuição dos ciclos de purificação, na redução de volume e atividade dos efluentes e na redução de perdas.

O desenvolvimento da tecnologia de reatores trouxe, também, mudanças no processo PUREX, com ênfase na partição parcial U/Pu, para obtenção de soluções contendo a mistura U-Pu em proporções adequadas para a

fabricação de combustíveis de óxidos mistos (MOX)<sup>(12,13)</sup>, utilizados em reatores de ciclos avançados. A tendência atual da tecnologia do reprocessamento é o reaproveitamento não só do urânio e do plutônio, mas também de todos os transurânicos e alguns produtos de fissão de meia vida longa, para que os riscos de deposição dos rejeitos gerados sejam os menores possíveis<sup>(1)</sup>.

## 1.2 Partição U/Pu

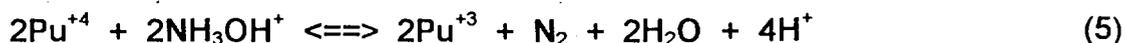
A separação do plutônio do urânio é feita mediante a redução do plutônio ao seu estado trivalente, espécie que apresenta pouca afinidade pelo TBP.

Ao longo da história do processo PUREX, foram estudados vários agentes redutores, destacando-se o sulfamato ferroso<sup>(14,15,16)</sup> como o mais eficiente do ponto de vista cinético. As reações envolvidas no sistema de redução do Pu<sup>+4</sup> a Pu<sup>+3</sup> são representadas, a seguir<sup>(14)</sup>:



O sulfamato ferroso foi utilizado como agente redutor do plutônio de 1954 até 1977, na instalação de Savannah River<sup>(18)</sup>, quando então, foi substituído pela solução de nitrato de hidroxilamina e sulfamato ferroso. Com a introdução do nitrato de hidroxilamina houve uma redução considerável na quantidade do sulfamato e uma melhora no processo, visto que este redutor não apresenta propriedades corrosivas e não contribui, posteriormente, para formação de sais insolúveis durante o tratamento e estocagem do rejeito gerado.

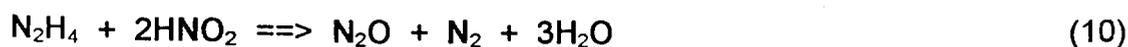
A hidroxilamina reage com os íons de Pu<sup>+4</sup>, segundo as reações<sup>(17,19,21)</sup>:



A hidroxilamina é um agente redutor de ação limitada, tendo em vista que as reações de redução são muito lentas, necessitando de um catalisador, por exemplo o Cu(II) e de altas temperaturas<sup>(20,22)</sup>.

O U(IV) foi estudado como agente redutor do Pu(IV) por RYDBERG<sup>(23)</sup>. O uso de U(IV) tem a vantagem de não introduzir íons estranhos à solução e apresenta uma reação de redução altamente favorável em meio ácido. Entretanto, os íons de U(IV) são muito instáveis em meio nítrico devido à sua oxidação a U(VI) pelos óxidos nitrosos da solução<sup>(24,25)</sup>. Vários agentes estabilizadores para o U(IV) foram utilizados em meio nítrico, tais como o ácido sulfâmico na forma de sulfamato ferroso, o nitrato de hidrazina e a uréia<sup>(8,26,27)</sup>. Todos eles reagem com ácido nitroso, porém, o ácido sulfâmico introduz íons não voláteis no rejeito e a uréia apresenta reação muito lenta. Dentre eles, a hidrazina é a que apresenta as melhores características, reagindo rapidamente com os íons nitrito, com formação de produtos gasosos.

As reações de oxi-redução desenvolvidas no sistema de Pu(IV) com nitrato uranoso estabilizado com hidrazina são representadas a seguir<sup>(16)</sup>:



Novos agentes estabilizadores, tanto orgânicos quanto inorgânicos, foram propostos porém sem muito sucesso para aplicação no processo PUREX,

pois apesar de apresentarem resultados efetivos com relação à partição, introduziam sais não voláteis no rejeito<sup>(8,18,26)</sup>.

Tendo em vista a importância do agente estabilizador, devem ser levados em consideração alguns requisitos tais como:

- reagir rapidamente com o ácido nitroso, tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica;
- os produtos da reação com ácido nitroso devem ser gasosos;
- não ser explosivo e
- apresentar baixa toxicidade.

Diversos pesquisadores tem estudado a redução eletrolítica com U(IV)/hidrazina na partição U/Pu<sup>(8,28)</sup>, com excelentes resultados. Este procedimento apresenta como principais vantagens a não introdução de reagentes estranhos e a introdução de sais voláteis, o que mantém inalteradas as condições do processo. As desvantagens são a redução da percentagem isotópica do urânio físsil, o que não acontece com outros agentes redutores, e a redução do U(VI) juntamente com o Pu durante a partição, o que ocasiona a necessidade de introduzir ciclos adicionais de purificação para o plutônio.

### **1.3 Controle analítico em instalações de reprocessamento**

Os principais problemas associados com as análises para o controle do processo, no reprocessamento do combustível de urânio irradiado, são o alto nível de radioatividade e a composição química muito complexa, devido a presença dos produtos de fissão, que interferem nos métodos de análise<sup>(29,30)</sup>.

O objetivo do controle analítico, no reprocessamento do combustível de urânio irradiado, é fornecer informações sobre o desenvolvimento do processo em suas diversas etapas, tais como: o ajuste da solução de alimentação, a extração do urânio e do plutônio, a lavagem dos produtos, a partição U-Pu, a

reversão do urânio, a recuperação do solvente e do ácido. Outros pontos relevantes são as saídas de rejeito, onde pode-se obter informações sobre descontaminação dos produtos de fissão e/ou de perdas dos produtos de interesse.

O controle analítico dos processos no reprocessamento requer uma série de cuidados especiais, devido a alta atividade e toxicidade das amostras manuseadas. As análises são realizadas em caixas de luvas, capelas ou por controle a distância em células com proteção biológica.

Os métodos analíticos utilizados devem ser específicos, sensíveis, precisos e de execução simples e rápida. Os equipamentos utilizados devem ser facilmente adaptáveis em caixa de luvas ou em células com proteção biológica, de fácil operação e manutenção e com respostas rápidas e precisas.

No reprocessamento do combustível de urânio irradiado utilizando-se o processo PUREX, são necessárias as seguintes análises para o controle do processo: urânio, plutônio, ácido nítrico, produtos de fissão, produtos de decomposição do TBP, agentes redutores e oxidantes, tanto em soluções aquosas quanto orgânicas<sup>(31)</sup>.

Os métodos utilizados são escolhidos em função das condições do processo e dos equipamentos disponíveis, sendo que os mais utilizados são:

- determinação de urânio e de plutônio por fluorescência de raios-X;
- determinação de urânio e de plutônio por espectrofotometria de absorção molecular;
- determinação de urânio e de plutônio por espectrometria alfa;
- determinação dos produtos de fissão por espectrometria gama;
- determinação de urânio e de plutônio por titulação potenciométrica;
- determinação dos produtos de degradação do solvente e do diluente por cromatografia gasosa;
- determinação de urânio por fluorimetria.

## 1.4 Objetivo

A CELESTE I é uma instalação em escala de laboratório da Supervisão de Química Quente do IPEN, destinada aos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento no tratamento de combustível irradiado, pelo processo PUREX. Basicamente, o processo implantado consta de uma etapa de extração conjunta do urânio e do plutônio para a fase orgânica separando-os dos produtos de fissão, da lavagem da fase orgânica carregada, seguida da partição U-Pu e, finalmente, da reversão do urânio.

O objetivo desta dissertação é o desenvolvimento dos métodos de controle analítico dos agentes redutores na partição U-Pu, visando sua implantação na rotina de controle de processo na instalação CELESTE I.

Apresentam-se os métodos para a determinação do urânio(IV), da hidrazina, do ácido azotídrico e da hidroxilamina. Os trabalhos laboratoriais desenvolveram-se na seguinte seqüência:

- desenvolvimento dos métodos analíticos para a determinação dos agentes redutores na partição na ausência de plutônio utilizando-se um espectrofotômetro de absorção molecular;
- implantação dos métodos em caixa de luvas, utilizando-se um colorímetro de fibra óptica.

## 2 CONTROLE ANALÍTICO DOS AGENTES REDUTORES NO PROCESSO PUREX

### 2.1 *Determinação de urânio(IV)*

O urânio apresenta quatro estados de oxidação: III, IV, V e VI sendo que o mais estável é a valência VI, que em solução apresenta-se sob a forma do cátion uranilo,  $UO_2^{+2}$ <sup>(32,34)</sup>. O urânio(III) presente em solução é muito instável, existindo sob condições muito específicas, sendo facilmente oxidado a urânio(IV)<sup>(33)</sup>. O estado tetravalente, entretanto, é estável e, na presença de ar ou outros agentes oxidantes, ele é oxidado lentamente<sup>(32)</sup>. O estado pentavalente é instável em solução, desproporcionando-se em U(IV) e U(VI). Os estados tri, tetra e hexavalente em solução, são vermelho, verde e amarelo, respectivamente, possuem espectros de absorção característicos e podem ser determinados por espectrofotometria<sup>(30)</sup>.

A química analítica do urânio é extensa e inclui métodos gravimétricos<sup>(33,34,35,36)</sup>, titrimétricos<sup>(33,34,37,38,39)</sup>, potenciométricos<sup>(33,34,43,44)</sup> e espectrofotométricos<sup>(26,33,34,40,41,42)</sup>.

Os métodos gravimétricos para determinação de U (IV) são baseados na precipitação do urânio que forma compostos praticamente insolúveis tanto como cátion quanto como ânion.

O urânio(IV) é precipitado quantitativamente por fluoretos, na presença de U(VI) que não precipita nas mesmas condições. O precipitado formado com fluoreto é um composto gelatinoso (hidrato de tetrafluoreto de urânio) de difícil filtração. A precipitação do U(IV) com fluoretos é possível mesmo na presença de interferentes, tais como: Zr, Ta, B, Fe, V e outros elementos que possam formar

complexos solúveis com os fluoretos<sup>(33)</sup>. O precipitado formado é filtrado, lavado com água, e solução de HF (2 a 4% v/v) e transferido para um cadinho de platina. O produto é calcinado e pesado como  $U_3O_8$ <sup>(35)</sup>.

O urânio(IV) é precipitado quantitativamente pelo ácido pirofosfórico em meio clorídrico, sulfúrico ou perclórico numa concentração ácida de 1 a 3N e temperatura de 90 a 100°C, com agitação constante. Após a precipitação total do urânio(IV), a solução é filtrada e o precipitado é lavado com uma solução de pirofosfato de sódio 1%(v/v) contendo ácido sulfúrico de 2 a 3%(v/v). O precipitado é seco, aquecido e pesado como  $(UO_2)_2P_2O_7$ <sup>(36)</sup>.

Os métodos titrimétricos baseiam-se em certas propriedades químicas dos compostos de urânio. O método se torna mais preciso quando utilizam-se técnicas eletroquímicas, por exemplo, a potenciometria na qual o ponto final da titulação é obtido em função da diferença de potencial, detectada por eletrodos adequados a cada tipo de reação<sup>(33)</sup>.

O urânio(IV) pode ser determinado após a sua oxidação pelo ferro(III) seguida da titulação iodométrica com excesso de ferro. A solução analisada deve conter entre 50 e 100mg de urânio na presença de ácido sulfúrico 2N e iodeto de potássio. O iodo liberado é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio 0,05N usando-se amido como indicador. O urânio é determinado com um erro relativo de 0,4%<sup>(38)</sup>.

O urânio(IV) é determinado após formar complexo estável com ácido etileno diamino tetracético (EDTA), na presença de Pu(IV), Th(IV) e Zr(IV). Em uma solução de ácido nítrico 2M adiciona-se uma alíquota da solução de urânio(IV) contendo de 5 a 500mg e ajusta-se o pH da solução entre 0,5 e 0,8, na presença do indicador alaranjado de xilenol 1%. O ponto final da titulação é observado quando ocorre a mudança da cor violeta para amarela<sup>(39)</sup>.

HAHN & KELLY<sup>(43)</sup> determinaram o urânio(IV) por potenciometria utilizando o sulfato de Ce(IV) na presença de ferro. A interferência do Fe(II) é

eliminada pela adição da solução de o-fenantrolina. O urânio pode ser determinado na ordem de miligramas, na presença do plutônio, sem interferência. O erro é da ordem de 0,4% e, para microgramas, o erro aumenta para 2,0%.

O urânio(IV) é determinado através do método modificado de DAVIS e GRAY<sup>(44)</sup>. Em uma alíquota contendo de 5 a 100mg de U(IV), adiciona-se ácido ortofosfórico 85%, sob agitação constante, até desaparecer o colóide formado. Em seguida, adiciona-se ácido sulfúrico 1M e sulfato de vanadilo 0,05M. Titula-se o urânio(IV) adicionando-se solução de dicromato de potássio, rapidamente, até próximo de 400mV.

Os métodos colorimétricos e espectrofotométricos para determinação de urânio são numerosos e na maioria dos casos abrangem um intervalo de análise muito restrito. O urânio(IV) pode ser determinado de forma direta ou indireta (por meio de complexantes). As diferentes valências do urânio apresentam espectros de absorção característicos e bem definidos, com uma alta absorvidade molar. As diferenças nos espectros de absorção são usadas nas determinações quantitativas e qualitativas do urânio. Os íons de urânio(IV) absorvem luz no comprimento de onda de 650nm<sup>(33,34)</sup>. A determinação do urânio(IV) é feita após a diluição com ácido nítrico, o qual é utilizado como prova em branco. A absorvidade molar independe da concentração do ácido nítrico<sup>(26)</sup>.

FOREMAN & SMITH<sup>(40)</sup> determinaram o urânio(IV) com Toron (ácido 1-(2-arsonofenilazo)-2-hidroxi-3,6-naftalenodissulfônico) em meio ácido diluído. O complexo é estável em meio acetona 80%, sendo um método sensível e preciso para a determinação de urânio. Como muitos elementos interferem na sua determinação, inicialmente, o urânio é complexado com dietilditilcarbamato de sódio no intervalo de pH entre 5 e 7,5 sendo, em seguida, extraído com clorofórmio. Após a separação das fases, a fase orgânica é evaporada até a secura e o resíduo é calcinado por 30 minutos. Dissolve-se o produto calcinado com ácido clorídrico 3N. Em um balão volumétrico de 25mL, adiciona-se uma alíquota da solução resultante, a acetona 80% e a solução de

toron a 0,5%. Completa-se o volume com água destilada e a medida é feita no comprimento de onda de 535nm com prova em branco dos reagentes<sup>(38)</sup>.

STREETON & JENKINS<sup>(26)</sup> determinaram o urânio(IV) num intervalo de 0,01 a 0,3mg, através da sua oxidação a U(VI) com uma solução de cloreto férrico hexahidratado em meio clorídrico concentrado, na presença de acetato de sódio como tampão. O ferro(II) formado é complexado com a solução de o-fenantrolina a 0,2% e o complexo é determinado por espectrofotometria, no comprimento de onda de 506nm, utilizando-se uma prova em branco dos reagentes. A quantidade de Fe(II) formada na reação é proporcional à quantidade do U(IV) da solução.

KUZNETSOV & SAWIN<sup>(41)</sup> determinaram o urânio(IV) sob a forma de um complexo com arsenazo-III (ácido 2,7-bis(2-arsonofenilazo)-1,8-dihidronaftaleno-3,6-dissulfônico) em meio ácido clorídrico 4N. O complexo formado, de coloração verde esmeralda, é estável por duas horas. Adiciona-se, em um balão volumétrico de 50mL, uma alíquota da amostra contendo no máximo 0,5mg de urânio, ácido ascórbico 4%, arsenazo-III 0,1% e completa-se o volume com ácido clorídrico 4N. A leitura é feita no comprimento de onda de 670nm com prova em branco dos reagentes.

YAMAMOTO<sup>(42)</sup> determinou o urânio(IV), após a formação do complexo com clorofosfonazo-III (ácido 2,7-bis(4-cloro-2-fosfonobenzilazo)-1,8-dihidroinaftaleno-3,6-dissulfônico) que é extraído pelo 3-metil-1butanol. Evapora-se, até a secura, uma alíquota de amostra contendo de 1 a 12µg de urânio e dissolve-se o resíduo em HCl 8M. Adiciona-se zinco metálico à solução resultante e transfere-se a solução para um funil de separação. Adiciona-se a solução de clorofosfonazo-III a 0,04% e 3-metilbutanol-1 para extrair o complexo e agita-se por 2 minutos. Faz-se a separação das fases e, adiciona-se à fase orgânica 1,0g de sulfato de sódio anidro para retirar as gotículas de fase aquosa. A medida da absorvância da fase orgânica é feita em 673nm, com prova em branco dos reagentes.

## 2.2 Determinação de hidrazina

Vários pesquisadores estudaram a determinação de hidrazina utilizando diferentes técnicas, dentre as quais destacam-se: os métodos volumétricos<sup>(45,46,47)</sup>, os métodos eletroquímicos<sup>(48)</sup> e os métodos espectrofotométricos<sup>(49,50,51,52,53)</sup>.

PENNEMAN & AUDRIETH<sup>(45)</sup> descreveram os métodos que envolvem titulação direta da hidrazina com ácidos, ou sua oxidação a nitrogênio usando oxidantes.

BRAY & CUY<sup>(46)</sup> determinaram a hidrazina a partir do sulfato de hidrazina 0,1N em meio ácido sulfúrico, em presença de bicarbonato de sódio, titulado com a solução de iodo 0,1N. A hidrazina reage instantaneamente com iodo em meio alcalino, sendo que em meio ácido a reação é lenta. Um excesso de iodo é adicionado para assegurar a oxidação da hidrazina e, após 2 minutos, a solução é acidificada e o excesso de iodo é titulado com a solução padrão de tiosulfato de sódio.

KOLTHOFF<sup>(47)</sup> descreveu a reação entre o bromato de potássio 0,1N e o sulfato de hidrazina em presença de ácido sulfúrico, para formação do ácido azotídrico e de amônia. A hidrazina é titulada diretamente com a solução de bromato de potássio, em presença do indicador vermelho de metila, sendo que o ponto final da titulação é indicado pela descoloração da solução.

O nitrato de hidrazina foi determinado, após a sua reação com aldeído fórmico, por titulação dos íons  $H^+$  (estequiométrico) liberados após a reação com solução padrão de hidróxido de sódio, utilizando-se um eletrodo combinado de vidro-calomelano<sup>(48)</sup>.

SAFAVI & ENSAFI<sup>(49)</sup> determinaram a hidrazina no intervalo de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,4 \times 10^{-2}$  M após a sua oxidação com solução de Mo(VI) 0,1M em meio ácido clorídrico 1,0M. A solução é mantida aquecida a uma temperatura de 30°C por 10 a 15 minutos. O produto da oxidação é uma solução de cor azulada e a medida da absorvância é feita dentro de 30 segundos em um comprimento de onda de 710nm.

WATT & CHRISP<sup>(50)</sup> desenvolveram um método para a determinação de hidrazina num intervalo de 0,06 a 0,47ppm, com um erro relativo variando de 2,0 a 6,0%. A hidrazina forma um complexo com o p-dimetilaminobenzaldeído em meio ácido clorídrico 1M e álcool etílico. A medida da absorvância do complexo formado é feita no comprimento de onda de 458nm.

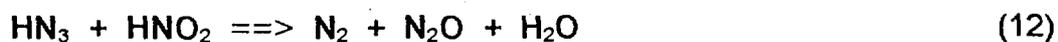
DUKES<sup>(51)</sup> determinou a hidrazina segundo as observações de WATT e CHRISP<sup>(50)</sup>, em presença do íon sulfamato e meio nítrico, no intervalo de  $7 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-4}$  mM.

KNITTEL & ERTEL<sup>(52)</sup>, adaptaram o método de WATT e CHRISP<sup>(50)</sup> utilizando o p-dimetilaminobenzaldeído em meio aquoso. O complexo formado com a hidrazina é determinado no intervalo de 0,25 a 0,5ppm no comprimento de onda de 457nm.

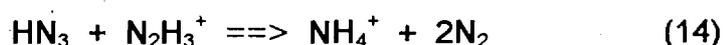
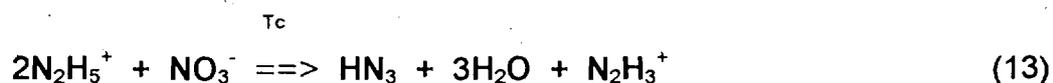
### 2.3 Determinação de ácido azotídrico

O ácido azotídrico,  $\text{HN}_3$ , é formado como produto intermediário da oxidação da hidrazina pelo ácido nitroso. O ácido azotídrico formado compete com a hidrazina na reação com o ácido nitroso, para formar nitrogênio e óxido de nitrogênio, segundo as reações<sup>(53)</sup>:





A hidrazina também pode ser oxidada pelo íon nitrato formando o ácido azotídrico. Normalmente, esta reação é muito lenta, podendo ser acelerada com a adição de um catalisador, por exemplo o tecnécio. O ácido azotídrico produzido reage com o íon hidrazônio para formar amônio e nitrogênio, segundo as reações:



Os métodos de determinação do ácido azotídrico encontrados na literatura abrangem métodos titrimétricos<sup>(53,54)</sup>, potenciométricos<sup>(51)</sup> e espectrofotométricos<sup>(53,54)</sup>.

KELMERS & BROWNING<sup>(54)</sup> determinaram o ácido azotídrico em meio aquoso em presença de excesso de sulfato cérico seguido da titulação com sulfato ferroso amoniacal.

ERTEL e colaboradores<sup>(53)</sup> desenvolveram um eletrodo seletivo para determinação potenciométrica de ácido azotídrico. O eletrodo específico Ag/AgN<sub>3</sub> foi preparado por deposição anódica da azida em um fio de prata formando uma camada de azoteto de prata. A determinação é feita em meio alcalino (pH = 8) com uma solução tampão de borato, utilizando como eletrodo de referência o Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>. Determina-se a azida em um intervalo de concentração de 2x10<sup>-4</sup>M a 10<sup>-1</sup>M, com precisão máxima de 2,5% e erro relativo máximo de 14,0%.

DUKES & WALLACE<sup>(55,56)</sup> determinaram o ácido azotídrico por espectrofotometria em presença de hidrazina e íon férrico, em meio nítrico 0,7M. A medida da absorbância do complexo da azida férrica é feita em função da concentração nítrica. A determinação é realizada no comprimento de onda de 465nm. A concentração do ácido azotídrico é calculada utilizando-se as

equações (15) e (16) onde as concentrações de ferro e de ácido nítrico são conhecidas e constantes.

$$\log K = 3,283 - 1,361 \times \log [\text{HNO}_3] \quad (15)$$

$$A = K \times [\text{Fe}^{+3}] \times [\text{HN}_3] \quad (16)$$

onde: A = absorvância;

K = constante de equilíbrio da equação (17).



A constante de equilíbrio (K) depende da concentração do ácido nítrico e é obtida pelo método dos mínimos quadrados.

#### 2.4 Determinação de hidroxilamina

A hidroxilamina e seus sais são determinados por métodos que se baseiam em reações de oxi-redução em meio alcalino ou ácido. Normalmente, estas reações envolvem a sua oxidação a produtos que dependem do agente oxidante ou do redutor utilizado. Os métodos mais empregados são: volumétricos<sup>(57,58,59)</sup>, coulométricos<sup>(60,61)</sup>, cronopotenciométricos<sup>(57)</sup>, potenciométricos<sup>(62)</sup> e espectrofotométricos<sup>(57,63,64,65)</sup>.

Os métodos volumétricos são laboriosos, mas apresentam resultados relativamente precisos, desde que o procedimento analítico seja seguido rigidamente. Normalmente, o erro se encontra num intervalo de 1,0 a 2,0%, no intervalo de concentração de miligramas.

Vários autores estudaram a oxidação da hidroxilamina com excesso de sal férrico em meio ácido e aquecimento<sup>(57,58)</sup>. Determinaram a hidroxilamina após a sua oxidação com o sal férrico, e o íon ferroso formado é titulado com uma solução padrão de permanganato de potássio. A precisão do método é de 0,2%.

Outros pesquisadores determinaram a hidroxilamina baseando-se na sua reação com o iodo<sup>(64,65)</sup>. A reação entre a hidroxilamina e o iodo é extremamente lenta em meio ácido, mas muito rápida em meio alcalino na presença dos sais de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ou  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . A hidroxilamina é oxidada a  $\text{N}_2\text{O}$  e nitrito.

BRAY<sup>(58)</sup> descreveu um método direto de determinação de hidroxilamina pela titulação com iodo em meio alcalino, na presença de óxido de magnésio, para evitar a sua decomposição. O método é rápido e os resultados são precisos e reprodutíveis. O intervalo de análise é de 5 a 30mg.

COOPER & MORRIS<sup>(59)</sup> desenvolveram um método de determinação de hidroxilamina através da titulação direta com a solução de sulfato cérico 0,1N. A hidroxilamina é oxidada a óxido nitroso, em meio ácido sulfúrico 1N, a uma temperatura de 100°C, na presença do catalisador tetróxido de ósmio 0,1M e ferroína como indicador.

BUDESINSKY<sup>(60)</sup> desenvolveu um método baseado na oxidação da hidroxilamina pelo complexo mercúrio(II) e EDTA em meio alcalino. O EDTA liberado é titulado com uma solução padrão de chumbo na presença do azul de metiltimol como indicador. A hidroxilamina é determinada no intervalo entre 10 e 30mg com um erro relativo de 1,0%.

TAKAHASHI & SAKURAI<sup>(61)</sup> desenvolveram um método coulométrico para determinação de hidroxilamina, baseado na redução quantitativa do  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$ , pela hidroxilamina. Os íons ferrosos produzidos são titulados com os íons céricos gerados por eletrólise. A solução eletrolítica é composta de sulfato cérico e sulfato férrico em meio clorídrico, em uma corrente constante. O método

é usado para análise de um volume de 2 a 10mL de solução contendo 0,04 a 0,20 moles de hidroxilamina, com um erro de 1,0%.

DAVIS<sup>(62)</sup> determinou a hidroxilamina em meio ácido, utilizando um ânodo de platina. Ele observou uma onda anódica única, quando o ácido sulfúrico 1M foi usado como meio. Este método foi empregado para determinar a hidroxilamina com uma precisão de  $\pm 1,0\%$ , para um intervalo de concentrações de 1 a 4mM. Em concentrações menores o erro aumenta progressivamente pelo fato de que a superfície do eletrodo torna-se oxidada e carregada.

MORRIS e LINGANE<sup>(63)</sup> descreveram um método cronopotenciométrico para determinação simultânea de hidroxilamina e hidrazina. Este método mostrou-se satisfatório para 2% de hidrazina na presença de 98% de hidroxilamina e 2% de hidroxilamina na presença de 98% de hidrazina, em meio ácido sulfúrico 0,1N, utilizando-se um eletrodo de platina com um erro de 5,0%.

BURGER e colaboradores<sup>(64)</sup> propuseram um método mais meticuloso para a determinação da hidroxilamina, que utiliza o monoclóreto de bromo. A hidroxilamina é oxidada quantitativamente à ácido nítrico com um excesso de monoclóreto de bromo. Este procedimento foi empregado para determinar cerca de 3 a 12mg de hidrocloreto de hidroxilamina com um erro de  $\pm 0,5\%$ . Os autores demonstraram que o cloro elementar pode ser usado para oxidar a hidroxilamina com um erro que não excede 1,0 a 2,0%.

Os métodos espectrofométricos para determinação de hidroxilamina baseiam-se na formação de compostos coloridos, utilizando-se reagentes cromogênicos. Os métodos são sensíveis, rápidos e precisos. Um dos métodos mais empregados baseia-se na oxidação prévia da hidroxilamina pelo iodo gerando nitrito como produto. Este método baseia-se na reação de GRIESS<sup>(57)</sup>, que envolve a reação entre o nitrito e o ácido sulfanílico em meio ácido, e subsequente acoplamento do azocomposto formado com a  $\alpha$ -naftilamina para produzir um composto de coloração intensa.

KOLOSA<sup>(57)</sup> descreveu o utilização do reativo de Griess para determinação da hidroxilamina, num comprimento de onda de 525nm. O método é simples, rápido e sensível. O complexo é estável num intervalo de até 30 minutos e em pH de 2,2 a 5,0.

YASHPHE e colaboradores<sup>(65)</sup> determinaram a hidroxilamina e a  $\beta$ -hidroxamato de aspartil, em mistura, por determinação diferencial das duas substâncias em pH 2,3 a 3,7 utilizando, também, o reativo de Griess.

Baseado nas informações de YASHPHE<sup>(65)</sup>, ERTEL e WEINDEL<sup>(66)</sup> determinaram a hidroxilamina a partir da sua oxidação com iodo e da formação do azocomposto com reativo de Griess, em meio acetato de sódio 0,3M e tiosulfato de sódio 0,01M. A medida da absorbância foi feita após 20 minutos no comprimento de onda de 520nm, num intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ M de hidroxilamina.

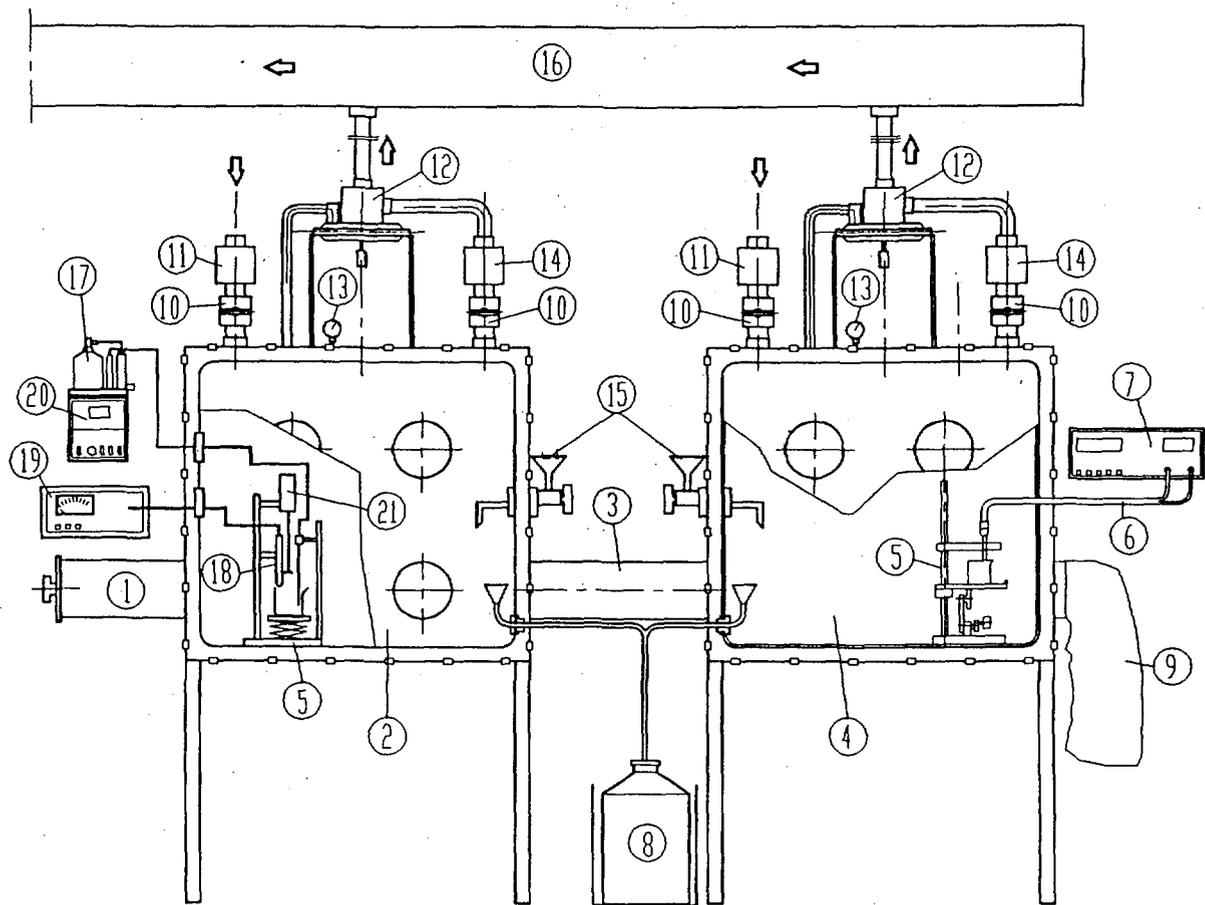
Outro reagente, também utilizado para determinação da hidroxilamina é o reagente de Shinn<sup>(67)</sup>, di-cloreto N-(1-naftil) etilenodiamina. Este método tem a vantagem, em relação ao reagente de Griess, pois o tempo de reação de 30 minutos diminui para 2 minutos e o composto é estável por 3 horas.

Neste trabalho apresenta-se um estudo para a determinação espectrofotométrica e colorimétrica do urânio(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina em soluções simuladas do processo PUREX.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Equipamentos**

- Espectrofotômetro Beckman de duplo feixe, modelo 25 com unidade registradora, EUA.
  
- Colorímetro Sybron Brinkman de feixe simples com fibra óptica, modelo PC-800, EUA, adaptado a uma caixa de luvas. O cabo da fibra óptica passa através da parede de lucite da caixa de luvas por intermédio de uma conexão especial estanque e selada externamente com borracha de silicone. Na Figura 1 tem-se um desenho esquemático da instalação do colorímetro na caixa de luvas.
  
- Titulador potenciométrico Metrohm tipo "Titroprocessor", modelo 686, Suíça.
  
- Bureta automática Metrohm tipo "Dosimat", modelo E635, Suíça.
  
- pHmetro Metrohm, modelo E516, Suíça.
  
- Balança analítica Mettler, modelo H-64, Suíça.
  
- Balança semi-analítica Mettler, modelo P2210.



- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1 - SAS DE ENTRADA DE AMOSTRA E MATERIAIS                                    | 10 - VÁLVULA DE ESFERA.              |
| 2 - CAIXA DE LUVAS PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA POTENCIOMETRIA E RAIOS-X | 11 - FILTRO DE ENTRADA (INSUFLAÇÃO). |
| 3 - SAS DE TRANSFERÊNCIA DE AMOSTRAS E MATERIAIS.                            | 12 - VÁLVULA DE DIAFRAGMA.           |
| 4 - CAIXA DE LUVAS PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS COLORIMÉTRICAS.               | 13 - MANÔMETRO.                      |
| 5 - SUPORTE MÓVEL PARA COLOCAÇÃO DO RECIPIENTE PARA MEDIDA DA AMOSTRA.       | 14 - FILTRO DE SAÍDA (EXAUSTÃO).     |
| 6 - FIBRA ÓPTICA.  | 15 - ENTRADA PARA ÁGUA E REAGENTES.  |
| 7 - COLORÍMETRO DE FEIXE SIMPLES MODELO PC-800 SYBRON BRINKMAN.              | 16 - DUTO DO SISTEMA DE VENTILAÇÃO.  |
| 8 - RECIPIENTE PARA COLETA DE REJEITO LÍQUIDO.                               | 17 - BURETA AUTOMÁTICA.              |
| 9 - SACO PLÁSTICO PARA COLETA DE REJEITO SÓLIDO.                             | 18 - ELETRODO.                       |
|  | 19 - pHMETRO.                        |
|  | 20 - TITULADOR POTENCIOMÉTRICO.      |
|  | 21 - AGITADOR MECÂNICO.              |

**Figura 1 - Desenho esquemático da instalação do colorímetro em caixa de luvas.**

### 3.2 Reagentes

- Ácido nítrico: ( $\text{HNO}_3$ ) 65%, P.A., marca Merck, Alemanha.
- Hidróxido de hidrazina: ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 99%, P.A., marca Merck, Alemanha
- Ácido fluorídrico: ( $\text{HF}$ ) 40%, P.A., marca Merck, Alemanha.
- Sulfato de hidrazina: ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 99%, P.A., marca Merck, Alemanha.
- Azida de sódio: ( $\text{NaN}_3$ ) 99%, P.A., marca Merck, Alemanha.
- Resina catiônica DOWEX 50W-X12, 50 - 100 mesh, marca Bio-Rad, USA.
- Cloridrato de hidroxilamina: ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) 97%, P.A., marca J. T. Backer, Brasil.
- 4-dimetilaminobenzaldeido:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$  99%, P.A., marca Merck, Alemanha
- Álcool etílico:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  95%, P.A., marca Merck, Alemanha.
- Ácido clorídrico:  $\text{HCl}$ , P.A., marca Merck, Alemanha.
- Ácido sulfanílico:  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$  99,5%, P.A., marca Carlo Erba, Itália.
- Ácido acético:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  100%, P.A., marca Merck, Brasil.
- $\alpha$ -naftilamina:  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$  99%, P.A., marca Merck, Alemanha.
- Nitrato férrico:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , P.A., marca Merck, Alemanha.
- Carbonato de sódio:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  99,5%, P.A., marca Ecibra, Brasil.

- Fosfato de tri-n-butila:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{PO}$ , P.A., marca Kodak, USA.
  
- n-dodecano: composição aproximada(%)
  - C-11=4,94
  - C-12=46,67
  - C-13=35,84
  - C-14=12,06,procedência: Alemanha.
  
- Acetato de sódio:  $\text{CH}_3\text{COONa}$  99,5%, P.A., marca Merck, Alemanha.
  
- Iodo resublimado: I, P.A., F. Maia, Brasil.
  
- Iodeto de potássio:  $\text{KI}$  99,5%, P.A., marca Merck, Alemanha.
  
- Tiosulfato de sódio:  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  99,5%, P.A., marca Merck, Alemanha.
  
- Solução estoque de nitrato de urânio 240,11gU/L preparada por dissolução nítrica de  $\text{U}_3\text{O}_8$  nuclearmente puro.
  - $\text{U}_3\text{O}_8$  foi obtido a partir da calcinação do diuranato de amônio (DUA), de pureza nuclear, procedente do IPEN, durante 3 horas a  $200^\circ\text{C}$ , e 5 horas a  $800^\circ\text{C}$ <sup>(69)</sup>.
  
- Solução estoque de nitrato uranoso 94,16gU/L na presença de hidrazina 0,3M, preparada por redução eletrolítica a partir da solução de nitrato de urânio 240,11gU/L<sup>(68)</sup>. A padronização do nitrato uranoso foi feita por titulação com dicromato de potássio, após sua precipitação com pirofosfato de sódio e o precipitado dissolvido com ácido nítrico<sup>(34)</sup>.
  
- Solução de nitrato de plutônio 19,40gPu/L preparada por dissolução de óxido de plutônio com solução de  $\text{HNO}_3$  10M/HF 0,05M.

- Solução estoque de sulfato de hidrazina 0,03M, preparada por dissolução de sulfato de hidrazina com água destilada.
- Solução estoque de azida de sódio 0,1M obtida por dissolução de  $\text{NaN}_3$  com água destilada.
- Solução estoque de ácido azotídrico obtida a partir da azida sódica 0,1M por troca iônica, percolando-se a solução de azida sódica em uma resina catiônica na forma  $\text{H}^+$  tipo Dowex 50W-X12, 50 - 100 mesh<sup>(56)</sup>.
- Solução estoque de cloridrato de hidroxilamina 0,03M obtida por dissolução de cloridrato de hidroxilamina com água destilada.
- Solução de ácido nítrico 0,5M/hidrazina 0,01M, obtida por diluição do hidróxido de hidrazina com o ácido nítrico
- Reagente de coloração para determinação de hidrazina: solução de 4-dimetilaminobenzaldeído 1,72M preparada por dissolução de 4-dimetilaminobenzaldeído, com ácido clorídrico concentrado e álcool etílico 1:5.
- Reagentes de coloração para determinação de hidroxilamina:
  - solução de ácido sulfanílico 0,06M/ácido acético obtida por dissolução de ácido sulfanílico em ácido acético 30% (v/v);
  - solução de  $\alpha$ -naftilamina, 0,02M/ácido acético obtida por dissolução de  $\alpha$ -naftilamina com ácido acético 30%;
- Reagente de coloração para determinação do ácido azotídrico: solução de nitrato férrico 0,5M obtido por dissolução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com ácido nítrico concentrado e levado ao volume desejado com água destilada.

- Solução de carbonato de sódio 0,5M obtida por dissolução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com água destilada.
- Solução de TBP30%/n-dodecano (v/v), lavada com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5M, usando-se uma relação de fases (FO:FA) de 10:1 e equilibrada com  $\text{HNO}_3$  0,1M.
- Solução de acetato de sódio 0,3M preparada por dissolução de acetato de sódio com água destilada.
- Solução de iodo 0,1M preparada por dissolução de iodo sólido com solução de iodeto de potássio 0,22M (preparada por dissolução de KI com água destilada).
- Solução de tiosulfato de sódio 0,01M preparada por dissolução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  com água destilada.

### 3.3 Princípio dos métodos

As concentrações do urânio(IV), hidrazina e hidroxilamina foram calculadas utilizando-se a Lei de Lambert e Beer, dada pela equação:

$$A = \epsilon bc$$

onde: A = absorvância  
 $\epsilon$  = absortividade molar,  
b = caminho óptico,  
c = concentração

O caminho óptico utilizado em todos os métodos foi de 1cm.

### 3.3.1 Determinação de urânio(IV)

O urânio(IV) é determinado por espectrofotometria, em meio ácido nítrico e na presença de hidrazina, que apresenta pico de absorção máxima em 648nm<sup>(26)</sup>.

### 3.3.2 Determinação de hidrazina

A determinação espectrofotométrica de hidrazina baseia-se na formação do complexo com p-dimetilaminobenzaldeído de coloração amarelada, em meio clorídrico diluído, que apresenta um pico de absorção máxima em 457nm<sup>(51,52)</sup>.

### 3.3.3 Determinação de ácido azotídrico

#### 3.3.3.1 Fase aquosa

O ácido azotídrico é determinado por espectrofotometria, a partir da formação do complexo de coloração alaranjada intensa entre o ácido azotídrico e o íon férrico, que tem a absorção máxima em 465nm<sup>(55,56)</sup>.

#### 3.3.3.2 Fase orgânica

O ácido azotídrico na fase orgânica é determinado, após a sua reversão para a fase aquosa, com uma solução de carbonato de sódio 0,5M com uma relação de fase igual a 1. A determinação é realizada como descrito no item 3.3.3.1.

### 3.3.4 Determinação de hidroxilamina

A hidroxilamina é determinada por espectrofotometria, após sua oxidação quantitativa a ácido nitroso com solução de iodo. O ácido nitroso forma, com o ácido sulfanílico, um sal de diazônio que, por reação de acoplamento com a  $\alpha$ -naftilamina, dá origem a um azocomposto de coloração avermelhada, com absorção máxima no comprimento de onda de 520nm<sup>(63,65)</sup>.

## 3.4 Procedimentos de análise

### 3.4.1 Urânio(IV)

Pipetar uma alíquota contendo de 20 a 120mg de U(IV) para um balão volumétrico de 25mL ou 1 a 20mg para um balão volumétrico de 5mL. Completar o volume com uma solução de ácido nítrico 0,5M/hidrazina 0,01M e fazer a leitura em um comprimento de onda de 648nm ou filtro de 650nm, usando como referência a solução de ácido nítrico 0,5M/hidrazina 0,01M. A medida é feita imediatamente após a diluição.

### 3.4.2 Hidrazina

Pipetar para um balão volumétrico de 10mL, uma alíquota da solução de análise contendo no máximo 5 $\mu$ g(espectrofotometria) ou 2,5 $\mu$ g(colorimetria) de hidrazina e 1mL de reagente de coloração e completar o volume com água destilada. Após 15 minutos, fazer a leitura em 457nm em espectrofotômetro ou com filtro de 450nm em colorímetro, usando como referência a prova em branco dos reagentes.

### 3.4.3 Ácido azotídrico

#### 3.4.3.1 Fase aquosa

Pipetar uma alíquota da fase aquosa (pH=7) para um balão volumétrico de 25mL. Adicionar, em seguida, cerca de 20mL de água destilada, 1mL da solução de nitrato férrico 0,02M e HNO<sub>3</sub> 6M suficiente para se obter uma acidez final de 0,7M. Completar o volume com água destilada. Fazer a medida dentro de no máximo 10 minutos em 465nm ou filtro de 470nm, usando como referência a prova em branco dos reagentes.

#### 3.4.3.2 Fase orgânica

Pipetar 1mL da fase orgânica para um frasco de 5mL e adicionar 1mL de solução de reversão (carbonato de sódio 0,5M). Agitar durante 3 minutos. Após a separação das fases pipetar um alíquota da fase aquosa e seguir o procedimento descrito no item anterior.

### 3.4.4 Hidroxilamina

Pipetar para um balão volumétrico de 10mL, uma alíquota de amostra (pH=7) que não exceda 14µg(espectrofotometria) ou 12µg(colorimetria) e adicionar na seqüência 1mL de acetado de sódio 0,3M, 0,5mL de ácido sulfanílico 0,06M, 0,5mL de iodo 0,1M e agitar por 5 minutos. Em seguida, adicionar 0,5mL da solução de tiosulfato de sódio 0,01M e, logo a seguir, adicionar 0,5mL da solução de α-naftilamina 0,02M, completando o volume com água destilada. Deixar em repouso por 20 minutos. Fazer a medida em

comprimento de onda 520nm, usando como referência, a prova em branco dos reagentes.

## **DADOS EXPERIMENTAIS**

A finalidade deste trabalho é a implantação de métodos para a determinação de U(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina, utilizando-se um colorímetro de fibra óptica adaptado em caixa de luvas na instalação CELESTE I, para controle analítico do processo PUREX.

Estabeleceram-se, inicialmente, as condições de análise para a determinação de urânio(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção molecular. Em seguida, repetiram-se os estudos com um colorímetro de fibra óptica, instalado em uma caixa de luvas segundo as normas de segurança exigidas para o manuseio de emissores alfa. Nesta fase, complementaram-se também, os estudos dos interferentes, simulando-se a composição das soluções do processo PUREX na fase de partição U/Pu.

### **4.1 Estudo dos parâmetros para determinação do urânio(IV)**

#### **4.1.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para o U(IV) por espectrofotometria**

Utilizou-se a solução de nitrato de U(IV), 3,77mgU(IV)/mL e a solução de  $\text{HNO}_3$  0,5M/ $\text{N}_2\text{H}_4$  0,01M e registrou-se o espectro de absorção, no intervalo de 365 a 725nm, usando-se como referência a prova em branco dos reagentes.

Na Figura 2 tem-se o espectro de absorção, onde observa-se que o comprimento de onda de absorção máxima corresponde a 648nm.

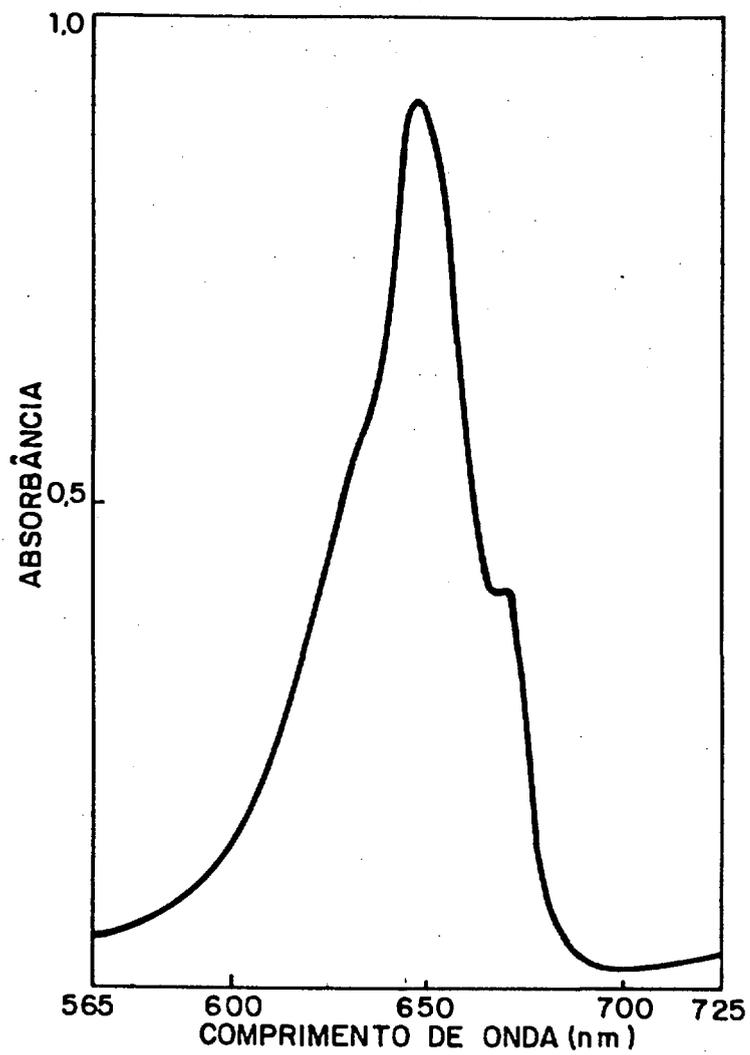


Figura 2 - Espectro de absorção do urânio(IV) no sistema U(IV)/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>

(C<sub>U(IV)</sub> = 3,77mg/mL, C<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0,5M e C<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0,01M)

#### 4.1.2 Influência da concentração de ácido nítrico da solução de diluição na determinação do U(IV) por espectrofotometria

Estudou-se a influência da concentração de ácido nítrico da solução de diluição, variando de 0,2 a 3M e mantendo-se constante a concentração de hidrazina em 0,3M. Esses estudos foram realizados em soluções com concentrações variadas de urânio(IV).

Pelas curvas da Figura 3 observa-se absorvância máxima em meio ácido nítrico 0,5M/hidrazina 0,3M. Para concentrações maiores de  $\text{HNO}_3$ , há uma diminuição na absorvância.

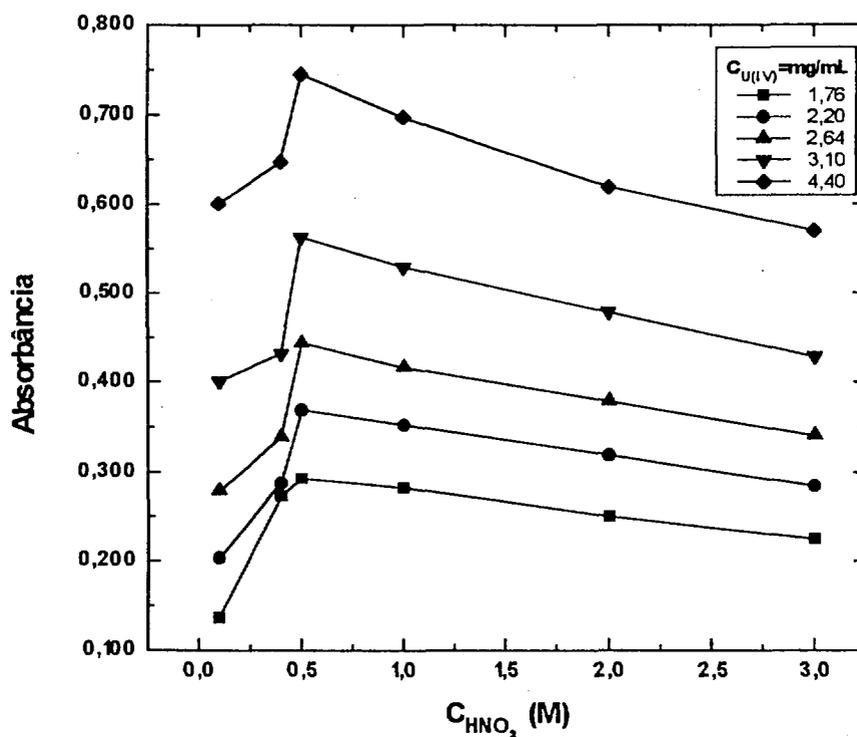


Figura 3 - Influência da concentração de ácido nítrico na determinação de U(IV) por espectrofotometria direta ( $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,3\text{M}$ )

### 4.1.3 Influência da concentração de hidrazina da solução de diluição na determinação de U(IV) por espectrofotometria

Igualmente ao ácido nítrico, estudou-se a influência da concentração de hidrazina da solução de diluição, para soluções de U(IV) com concentrações variando de 1,76 a 4,40mg/mL. Fixando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  em 0,5M, variou-se a concentração da hidrazina de 0,01 a 0,3M.

Pelas curvas da Figura 4, observa-se que a hidrazina não interfere na determinação do urânio(IV) até a concentração de 0,3M, estabelecendo-se dessa forma a concentração de hidrazina em 0,01M na mistura  $\text{HNO}_3$ /hidrazina usada como solução de diluição.

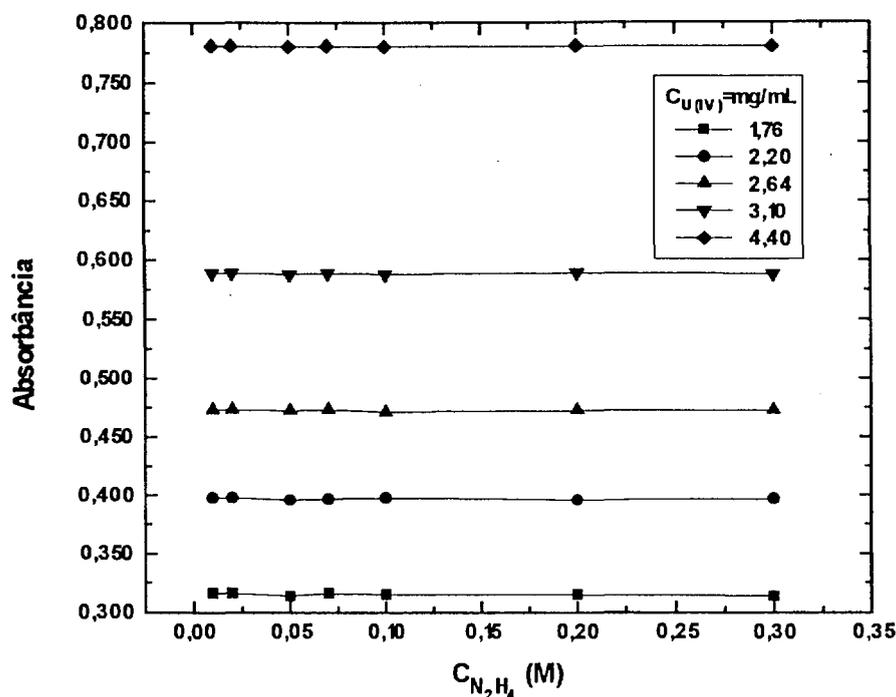


Figura 4 - Influência da concentração da hidrazina na determinação de U(IV)  
( $C_{\text{HNO}_3} = 0,5\text{M}$ )

#### 4.1.4 Curva de calibração para determinação do U(IV) por espectrofotometria

Estabelecidos o comprimento de onda em 648nm, e usando como solução de diluição, a mistura HNO<sub>3</sub> 0,5M e hidrazina 0,01M, traçou-se a curva de calibração para o U(IV) no intervalo de 0,64 a 6,30mgU(IV)/mL (Figura 5), segundo o procedimento descrito no item 3.4.1. O limite inferior de análise foi de 0,96mgU(IV)/mL com uma precisão ( $\psi$ ) de 0,8% e o limite superior foi de 5,77mgU(IV)/mL com uma precisão de 0,7%. Para concentrações superiores a 5,77mgU(IV)/mL a precisão foi de 6,5% e para concentrações inferiores a 0,96mgU(IV)/mL a precisão foi de 3,0%.

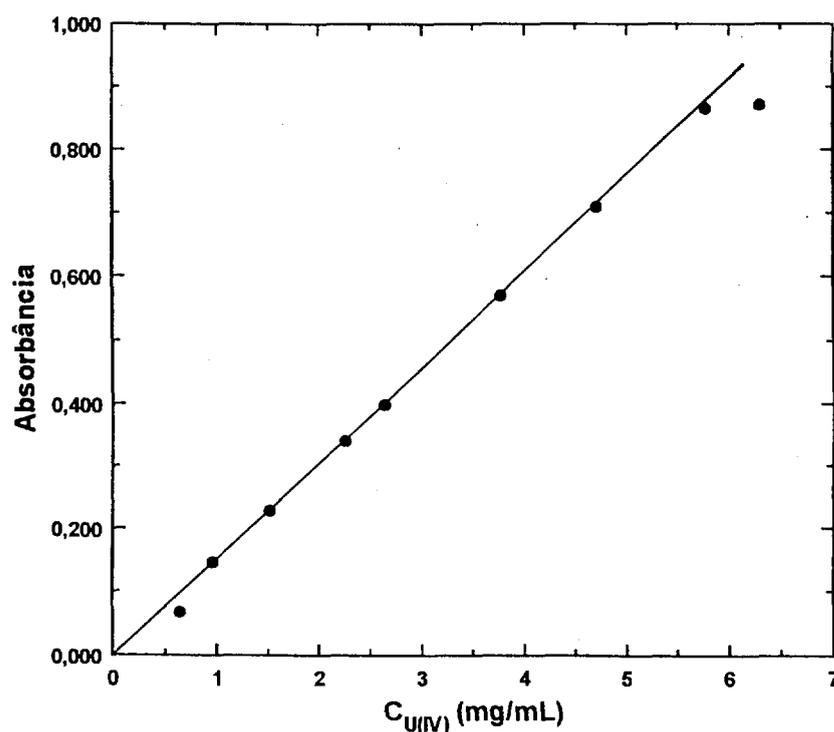


Figura 5 - Curva de calibração para determinação de U(IV) por espectrofotometria direta

A sensibilidade do método encontrada foi de  $1,4 \times 10^{-6} M$ , e a absorvidade molar média ( $\epsilon$ ) foi de 35893 (Tabela 1).

**Tabela 1 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o U(IV)  
por espectrofotometria**

$C_{U(IV)}$ (mg/mL)	A	$\epsilon$	$\nu$ (%)
0,64	0,067	37.187	3,0
0,96	0,145	35.948	0,8
1,51	0,228	35.936	0,5
2,26	0,341	35.910	0,2
2,64	0,399	35.970	0,2
3,77	0,570	35.984	0,2
4,71	0,709	35.826	0,3
5,77	0,865	35.679	0,7
6,30	0,870	32.867	6,5

#### 4.1.5 Curva de calibração para determinação do U(IV) por colorimetria

Com as condições estabelecidas, repetiram-se os experimentos usando um colorímetro de fibra óptica instalado em caixa de luvas. Para tanto, selecionou-se o filtro de comprimento de onda de 650nm e traçou-se a curva de calibração para o U(IV) no intervalo de 0,10 a 5,59mgU(IV)/mL (Figura 6), segundo o procedimento descrito no item 3.4.1. O limite inferior de análise foi de 0,20 mgU(IV)/mL e o limite superior foi de 4,00mgU(IV)/mL, com uma precisão de 1,0%. Para concentrações inferiores e superiores, as precisões foram de 3,8% e 6,3%, respectivamente. A sensibilidade do método encontrada foi de  $1,5 \times 10^{-6}M$ , e a absorvidade molar média ( $\epsilon$ ) foi de 46.742 (Tabela 2).

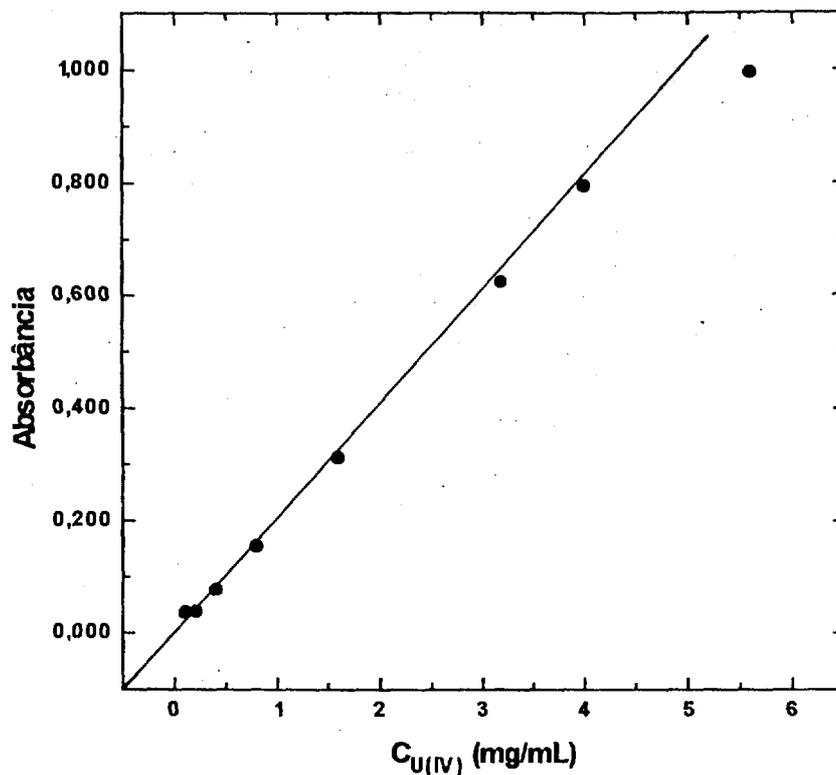


Figura 6 - Curva de calibração para determinação de U(IV) por colorimetria

Tabela 2 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o U(IV) por colorimetria

$C_{U(IV)}$ (mg/mL)	A	$\epsilon$	$\nu$ (%)
0,10	0,037	64.260	3,8
0,20	0,039	46.429	1,0
0,40	0,078	46.401	0,5
0,79	0,155	46.701	0,3
1,59	0,313	46.849	0,3
3,18	0,625	46.781	0,6
4,00	0,795	47.293	1,0
5,59	0,996	42.406	6,3

#### 4.1.6 Influência da concentração do plutônio na determinação de U(IV) por colorimetria

Estudou-se a influência do plutônio na determinação do U(IV), variando-se a concentração de plutônio de 0,39 a 1,94mg/mL e mantendo-se constante a concentração de U(IV) em 0,997mg/mL. Pelos dados da Tabela 3 verifica-se que o plutônio não interfere na determinação do U(IV) até a relação estudada de 1,55, com um erro relativo de 0,2%.

**Tabela 3 - Influência do plutônio na determinação de U(IV) por colorimetria**  
 $C_{U(IV)} = 0,997\text{mg/mL}$

$C_{Pu}$ (mg/mL)	$C_{Pu}/C_{U(IV)}$	$C_{U(IV)enc}$ (mg/mL)	$\psi(\%)$
0,39	0,39	0,996	0,1
1,00	1,00	0,995	0,2
1,39	1,39	0,997	-
1,55	1,55	0,996	0,1
1,94	1,95	0,982	1,5

## **4.2 Estudos dos parâmetros para determinação de hidrazina**

### **4.2.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para a hidrazina por espectrofotometria**

Realizaram-se medidas com alíquotas contendo 0,254µg/mL de hidrazina e desenvolveu-se o complexo segundo o procedimento descrito no item 3.4.2. Registrou-se o espectro de absorção, cobrindo o intervalo de comprimento de onda de 375 a 550nm. Na Figura 7 tem-se o espectro de absorção, onde observa-se a absorção máxima em 457nm.

### **4.2.2 Estudo da estabilidade do complexo da hidrazina com p-dimetilaminobenzaldeído em função do tempo por espectrofotometria**

Desenvolveram-se as medidas, variando-se o tempo entre o início da reação de formação do complexo e a leitura da absorbância de 2 a 60 minutos. Utilizou-se, para este experimento, uma alíquota contendo 0,254µgN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mL e desenvolveu-se a reação com a solução de p-dimetilaminobenzaldeído, segundo o procedimento descrito no item 3.4.2. Pela Figura 8, observa-se que a reação se completa em 15 minutos e o complexo mantém-se estável por 30 minutos.

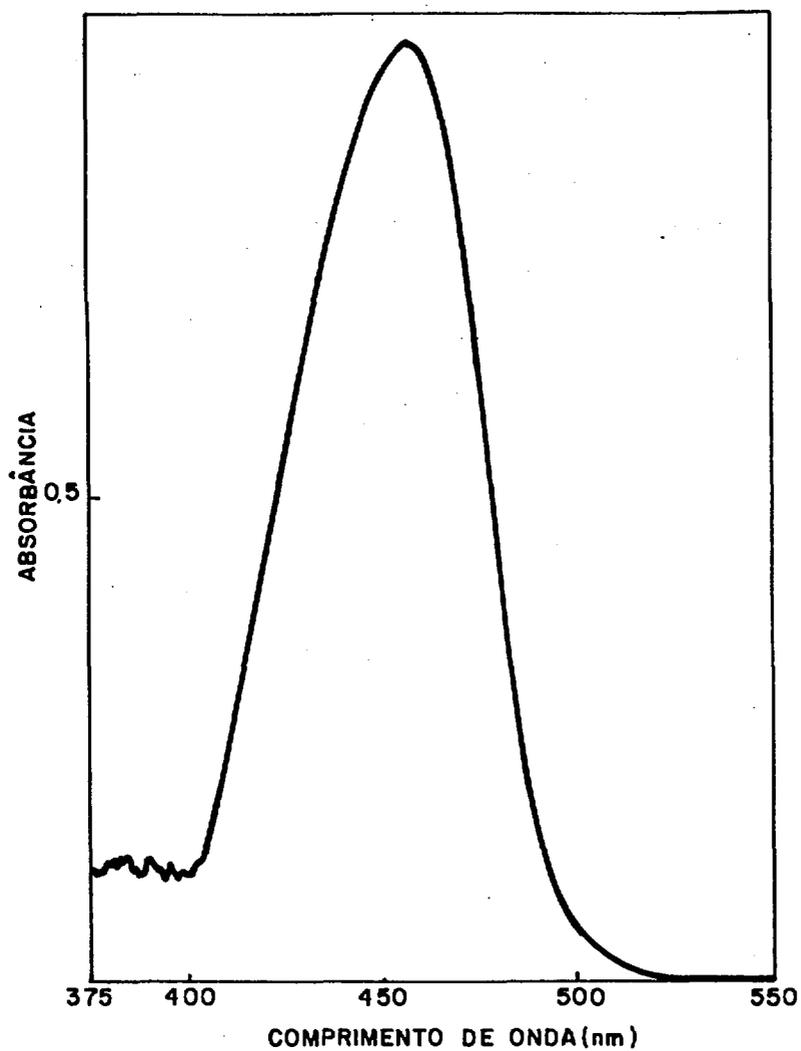


Figura 7 - Espectro de absorção da hidrazina para o sistema  $N_2H_4/C_9H_{11}NO$

( $C_{N_2H_4} = 0,254 \mu g/mL$ )

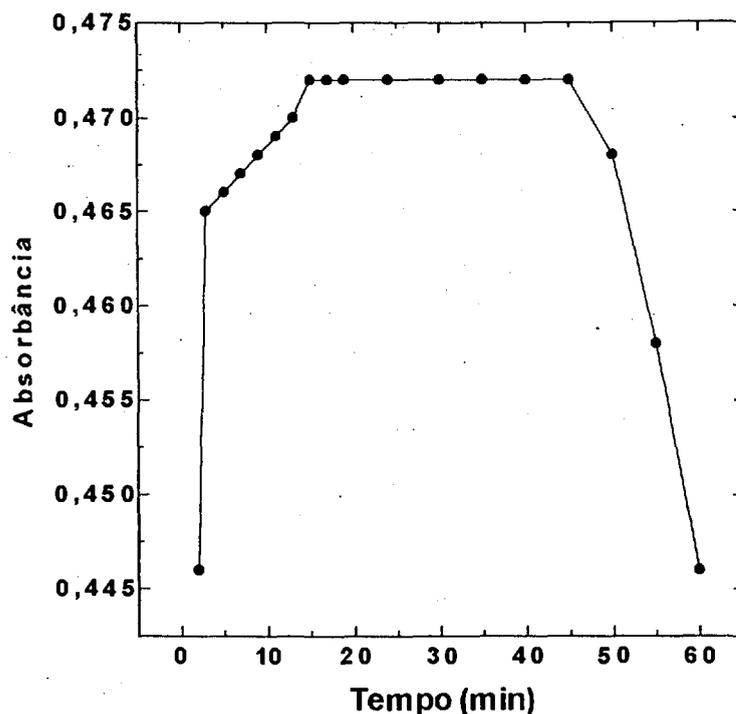


Figura 8 - Influência do tempo na estabilidade do complexo hidrazina/p-dimetilaminobenzaldeído ( $C_{N_2H_4} = 0,254 \mu\text{g/mL}$ )

#### 4.2.3 Curva de calibração para determinação de hidrazina por espectrofotometria

Com as condições estabelecidas, traçou-se a curva de calibração para determinação da hidrazina (Figura 9) no intervalo de 0,013 a 0,550  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$ , onde observa-se que a curva é linear até 0,500  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$ . As medidas foram obtidas com uma precisão de 0,8%. Para concentrações superiores a 0,500  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$ , a precisão foi de 6,5% e para concentrações inferiores a 0,025  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$  a precisão foi de 6,5%. A absorvidade molar média encontrada foi de 57.522 (Tabela 4) e a sensibilidade do método foi de  $1,60 \times 10^{-6}$  M.

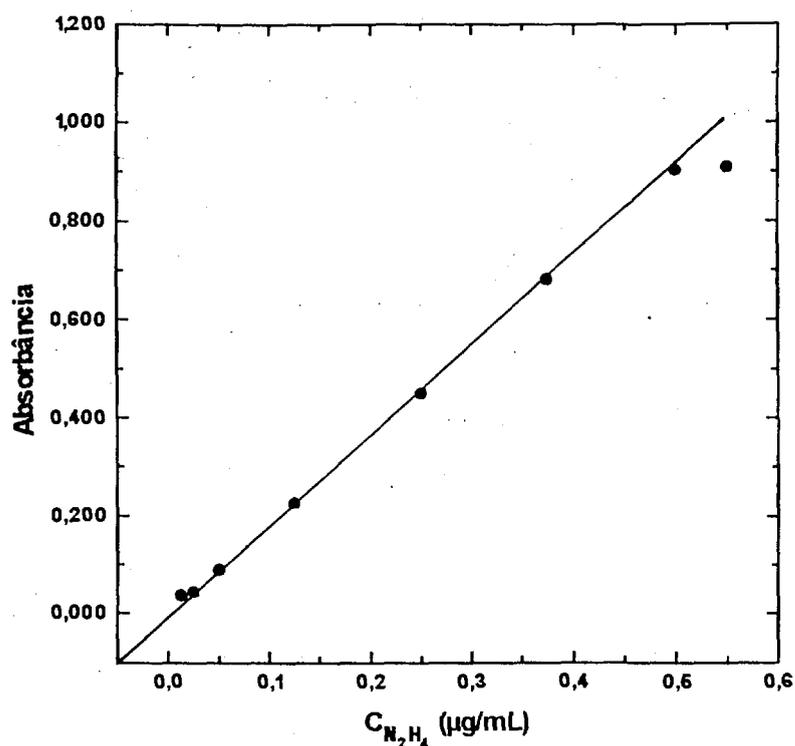


Figura 9 - Curva de calibração para determinação de hidrazina por espectrofotometria

Tabela 4 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para a hidrazina por espectrofotometria

$C_{N_2H_4}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	A	$\epsilon$	$\nu$ (%)
0,013	0,037	36.923	4,5
0,025	0,044	56.320	0,8
0,050	0,090	57.600	0,2
0,125	0,226	57.856	0,8
0,250	0,449	57.472	0,6
0,375	0,680	58.027	0,8
0,500	0,904	57.856	0,6
0,550	0,910	61.440	6,7

#### 4.2.4 Curva de calibração para determinação de hidrazina por colorimetria

Repetiram-se os estudos com um colorímetro de fibra óptica, traçando-se a curva de calibração (Figura 10), segundo as condições estabelecidas utilizando o espectrofotômetro de duplo feixe. O filtro selecionado foi o de 450nm, para o intervalo de 0,025 a 0,300  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$ . A curva de calibração é linear até 0,25  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$  com uma precisão de 0,8%. O limite inferior de análise é 0,038  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$  com uma precisão de 1,0%, diminuindo o intervalo de análise comparado com a espectrofotometria. Para concentrações inferiores a 0,038  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$  a precisão de medida foi de 4,0% e para concentrações superiores a 0,25  $\mu\text{gN}_2\text{H}_4/\text{mL}$  a precisão foi de 7,0% (Tabela 5). A sensibilidade do método foi de  $1,8 \times 10^{-6}\text{M}$  e a absorvidade molar média encontrada foi de 102.764 (Tabela 5).

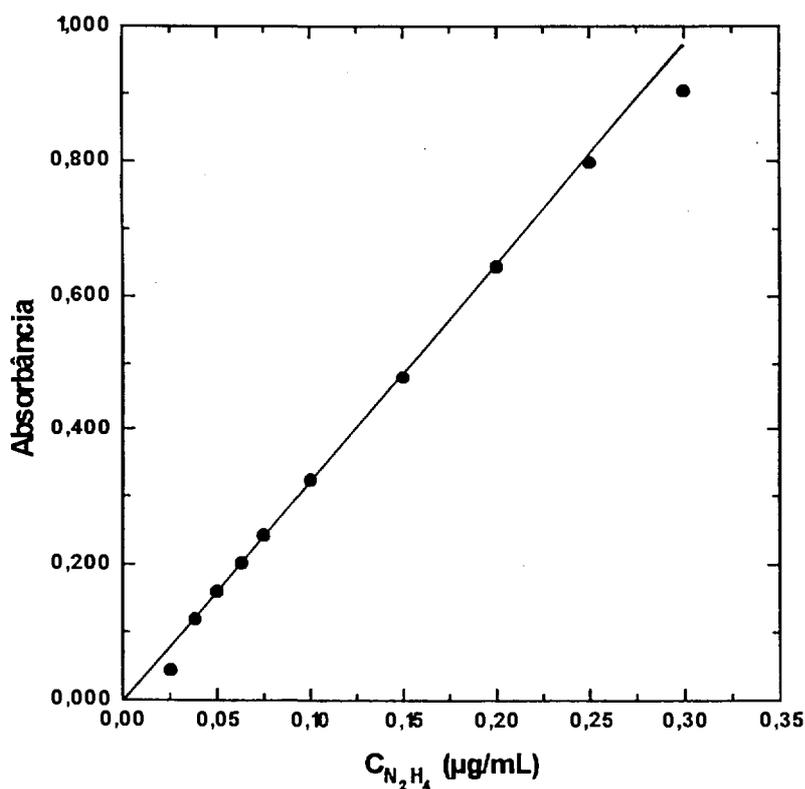


Figura 10 - Curva de calibração para determinação de hidrazina por colorimetria

**Tabela 5 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para a hidrazina por colorimetria**

$C_{N_2H_4}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	A	$\epsilon$	$\nu(\%)$
0,025	0,044	107.520	4,0
0,038	0,120	101.053	1,0
0,050	0,161	103.040	0,2
0,063	0,202	102.601	0,2
0,075	0,243	103.678	0,3
0,100	0,325	104.000	0,9
0,150	0,480	102.400	0,7
0,200	0,645	103.200	1,0
0,250	0,798	102.144	0,8
0,300	0,904	96.427	7,0

#### 4.2.5 Influência da concentração de plutônio na determinação da hidrazina por colorimetria

Estudou-se a influência do plutônio na determinação da hidrazina, adicionando-se quantidades variadas de plutônio a uma quantidade fixa de  $N_2H_4$  (0,254 $\mu\text{g/mL}$ ). Pelos dados da Tabela 6, observa-se que a hidrazina pode ser determinada na presença de plutônio até a relação de concentrações de 380, com um erro relativo de 0,8%.

**Tabela 6 - Influência do plutônio na determinação da hidrazina por colorimetria**

$$C_{N_2H_4} = 0,254 \mu\text{g/mL}$$

$C_{Pu}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$C_{Pu}/C_{N_2H_4}$	$C_{(N_2H_4)enc}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
9,65	37,99	0,255	- 0,4
38,60	151,97	0,255	- 0,4
57,90	227,95	0,256	- 0,8
96,50	379,92	0,256	- 0,8
117,00	460,63	0,250	1,6

#### 4.2.6 Influência do U(VI) e do U(IV) na determinação da hidrazina por espectrofotometria

Realizaram-se estudos para verificação da interferência do urânio na determinação espectrofotométrica da hidrazina, adicionando-se quantidades variáveis de urânio a uma quantidade fixa de hidrazina (0,254 $\mu\text{g/mL}$ ).

Pelos dados da Tabela 7, verifica-se que até a relação  $C_{U(VI)}/C_{N_2H_4}$  de 94, o U(VI) não interfere na determinação da hidrazina. O erro relativo encontrado foi de 0,4%.

Por outro lado, estudos realizados com U(IV) (Tabela 8) mostraram que até uma relação  $C_{U(IV)}/C_{N_2H_4}$  de 140, a hidrazina pode ser determinada com um erro relativo de 0,4%.

**Tabela 7 - Influência do U(VI) na determinação da hidrazina por espectrofotometria**

$$C_{N_2H_4} = 0,254 \mu\text{g/mL}$$

$C_{U(VI)}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$C_{U(VI)}/C_{N_2H_4}$	$C_{(N_2H_4)enc}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
2,50	9,84	0,254	-
5,00	19,68	0,253	0,4
10,00	39,37	0,254	-
25,00	98,42	0,254	-
50,00	196,85	0,253	0,4
100,00	393,70	0,254	-
120,00	472,44	0,248	2,4

**Tabela 8 - Influência do U(IV) na determinação da hidrazina por espectrofotometria**

$$C_{N_2H_4} = 0,254 \mu\text{g/mL}$$

$C_{U(IV)}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$C_{U(IV)}/C_{N_2H_4}$	$C_{(N_2H_4)enc}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
0,70	2,76	0,253	0,4
1,77	6,97	0,254	-
3,54	13,94	0,253	0,4
7,01	27,60	0,255	-0,4
14,18	55,83	0,253	0,4
35,45	139,57	0,254	-
49,63	195,39	0,249	2,0

#### 4.2.7 Influência do ácido hidrazóico na determinação da hidrazina por colorimetria

Estudou-se a influência do ácido azotídrico na determinação da hidrazina, mantendo-se a concentração de hidrazina em  $0,254\mu\text{g/mL}$  e variando-se a concentração do ácido azotídrico. Pelos dados da Tabela 9 verifica-se que, té a relação estudada de 1693, o ácido azotídrico não interfere na determinação a hidrazina e que o erro relativo encontrado foi de 0,8%.

Tabela 9 - Influência do ácido azotídrico na determinação da hidrazina por colorimetria

$$C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,254\mu\text{g/mL}$$

$C_{\text{HN}_3}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$C_{\text{NH}_3}/C_{\text{N}_2\text{H}_4}$	$C_{(\text{N}_2\text{H}_4)\text{enc}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
10,75	43,32	0,254	-
21,50	84,65	0,255	-0,4
43,00	169,29	0,253	-0,4
86,00	338,58	0,255	-0,4
215,00	846,46	0,256	-0,8
430,00	1692,91	0,256	-0,8
516,00	2031,50	0,249	2,0

### 4.3 Estudo dos parâmetros para determinação do ácido azotídrico

#### 4.3.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para o ácido azotídrico por espectrofotometria

Desenvolveu-se a reação de formação do complexo segundo o procedimento descrito no item 3.4.3 e registrou-se o espectro de absorção, usando uma alíquota contendo  $6,29 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{HN}_3$ , no intervalo de 400 a 550nm. Na Figura 11 tem-se o espectro de absorção, onde observa-se o comprimento de onda de absorção máxima em 465nm.

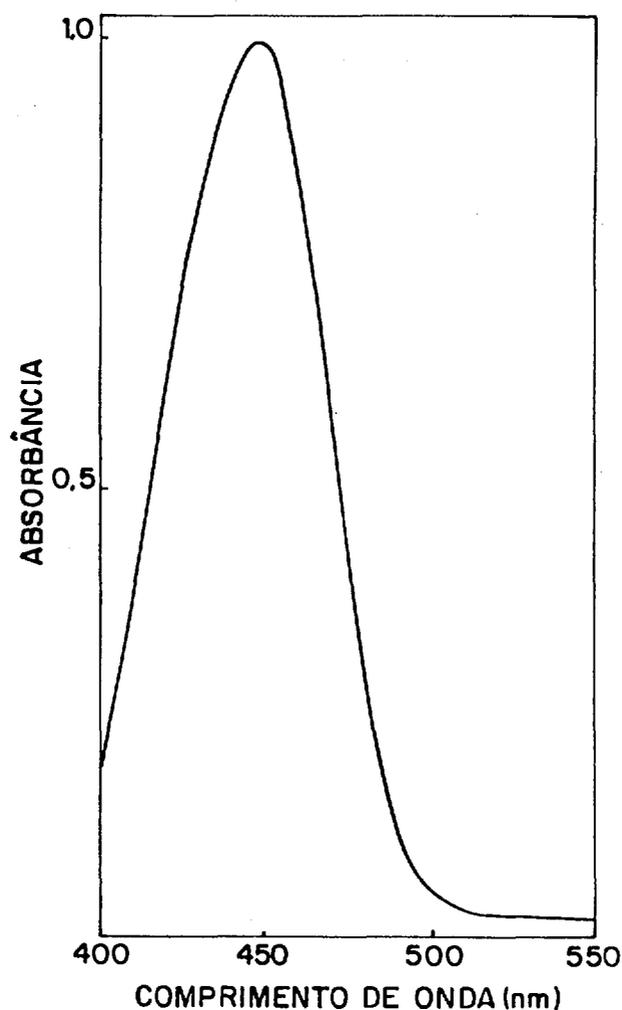


Figura 11- Espectro de absorção do ácido azotídrico no sistema  $\text{HN}_3/\text{Fe(III)}/\text{HNO}_3$

$$(\text{C}_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M})$$

### 4.3.2 Estudo da estabilidade do complexo do ácido azotídrico em função do tempo por espectrofotometria

Realizaram-se as medidas, variando-se o tempo entre a reação de coloração e a leitura da absorbância de 2 a 60 minutos. Utilizou-se, para este experimento, uma alíquota contendo  $6,29 \times 10^{-3} \text{M}$  de ácido azotídrico. Observa-se pela Figura 12 que a reação é rápida e o complexo é estável até 10 minutos.

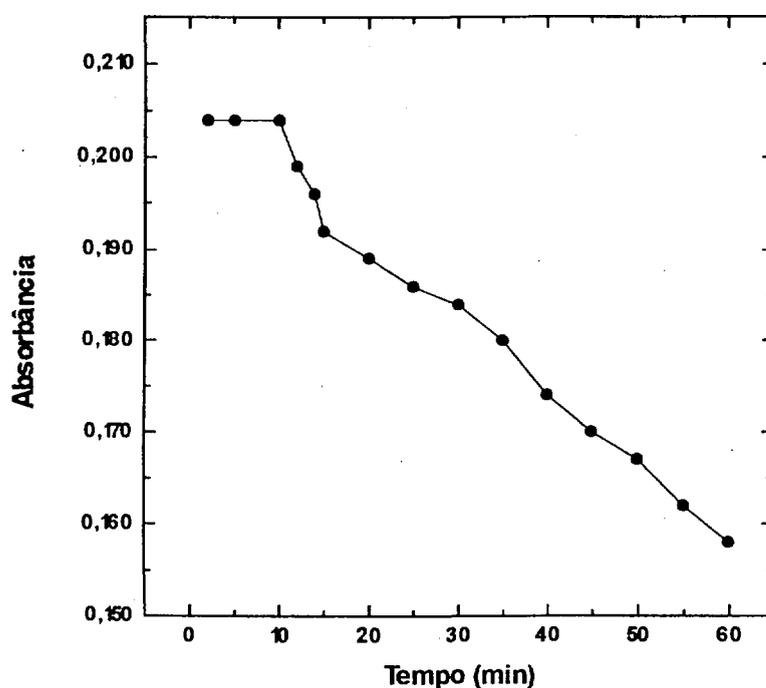


Figura 12 - Influência do tempo na estabilidade do complexo  $\text{FeN}_3$   
( $C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$ )

### 4.3.3 Influência da concentração de ácido nítrico na determinação do ácido azotídrico por espectrofotometria

Nesse estudo, variou-se a concentração do ácido nítrico de 0,55 a 0,8M mantendo-se constante a concentração do ácido azotídrico em  $6,29 \times 10^{-3} \text{M}$ .

Observa-se, pela curva da Figura 13, que na concentração de  $\text{HNO}_3$  0,7M obtém-se o menor erro de medida, indicando que nessa acidez a reação de formação do complexo é completa.

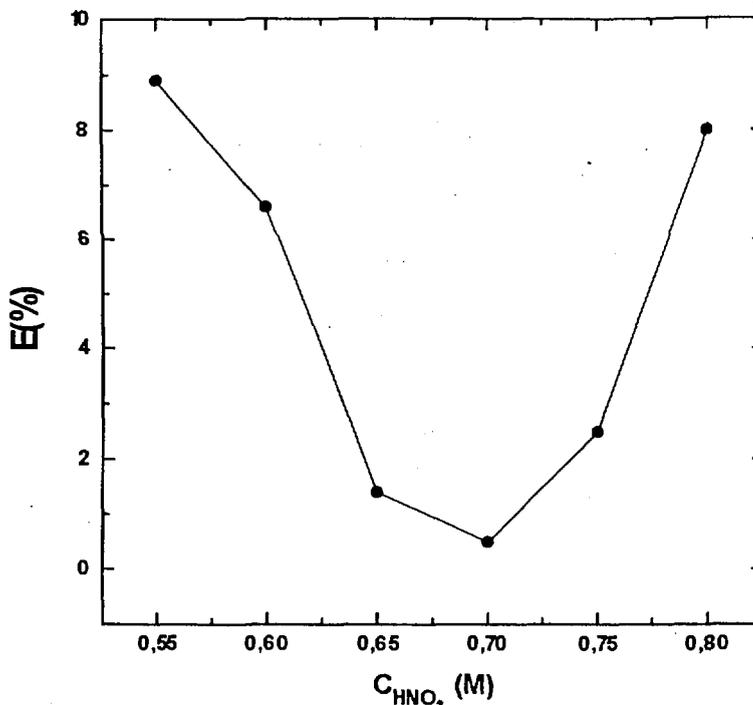


Figura 13 - Influência da concentração do ácido nítrico na determinação do  $\text{HN}_3$  por espectrofotometria  
( $C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$ )

#### 4.3.4 Curva de calibração para determinação do ácido hidrazóico por espectrofotometria

Fixado o comprimento de onda de absorção máxima em 465nm, e a concentração de ácido nítrico em 0,7M, traçou-se a curva de calibração no intervalo de  $5,35 \times 10^{-4}$  a  $1,25 \times 10^{-2} \text{M}$  (Figura 14). O limite inferior de análise foi de  $1,33 \times 10^{-3} \text{M}$  com uma precisão de 0,9% e o limite superior foi de  $1,19 \times 10^{-2} \text{M}$  com uma precisão de 0,8%. Para concentrações inferiores a  $5,35 \times 10^{-4} \text{M}$  a precisão foi de 4,7% e, para concentrações superiores a  $1,25 \times 10^{-2} \text{M}$  a precisão foi de 3,4% (Tabela 10). A absorvidade molar média foi de 64.634. A sensibilidade do método foi de  $2,3 \times 10^{-6} \text{M}$ .

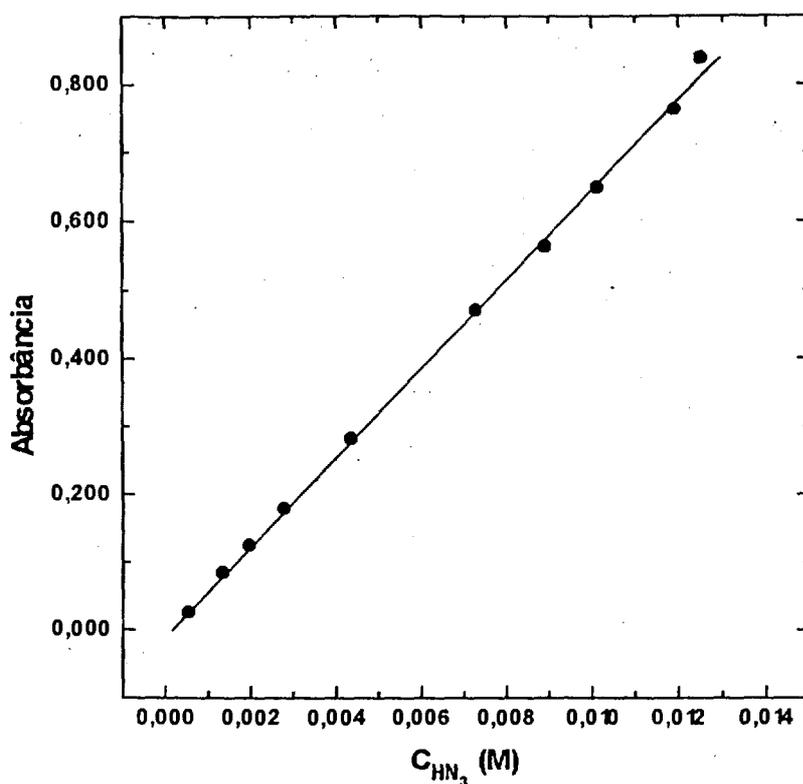


Figura 14 - Curva de calibração para determinação do ácido hidrazóico por espectrofotometria

#### 4.3.5 Curva de calibração para determinação do ácido hidrazóico por colorimetria

Os dados obtidos com o espectrofotômetro de duplo feixe, foram confirmados utilizando-se o colorímetro de fibra óptica. O filtro selecionado foi o de 470nm. A curva de calibração da Figura 15 mostra o intervalo de  $7,89 \times 10^{-4} \text{M}$  a  $1,54 \times 10^{-2} \text{M}$ . O limite superior de análise foi de  $1,25 \times 10^{-2} \text{M}$  com uma precisão de 0,8% e o limite inferior foi de  $1,91 \times 10^{-3} \text{M}$  com uma precisão de 1,0%. Já para as concentrações de  $7,89 \times 10^{-4}$  e  $1,54 \times 10^{-2} \text{M}$  (Tabela 11) as precisões de medidas foram de 6,5% e 4,9%, respectivamente. A sensibilidade do método foi de  $2,4 \times 10^6 \text{M}$ . A absorvidade molar média encontrada foi de 102.764.

**Tabela 10** Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o ácido hidrazóico por espectrofotometria

$C_{\text{HN}_3}$ (M)	A	$\epsilon$	$\nu$ (%)
$5,35 \times 10^{-4}$	0,027	63.551	4,7
$1,33 \times 10^{-3}$	0,086	64.661	0,9
$1,95 \times 10^{-3}$	0,126	64.615	0,3
$2,77 \times 10^{-3}$	0,180	64.981	0,4
$4,35 \times 10^{-3}$	0,282	64.827	0,3
$7,26 \times 10^{-3}$	0,471	64.876	0,3
$8,89 \times 10^{-3}$	0,565	64.554	0,6
$1,01 \times 10^{-2}$	0,650	64.356	0,9
$1,19 \times 10^{-2}$	0,764	64.202	0,8
$1,25 \times 10^{-2}$	0,839	66.320	3,4

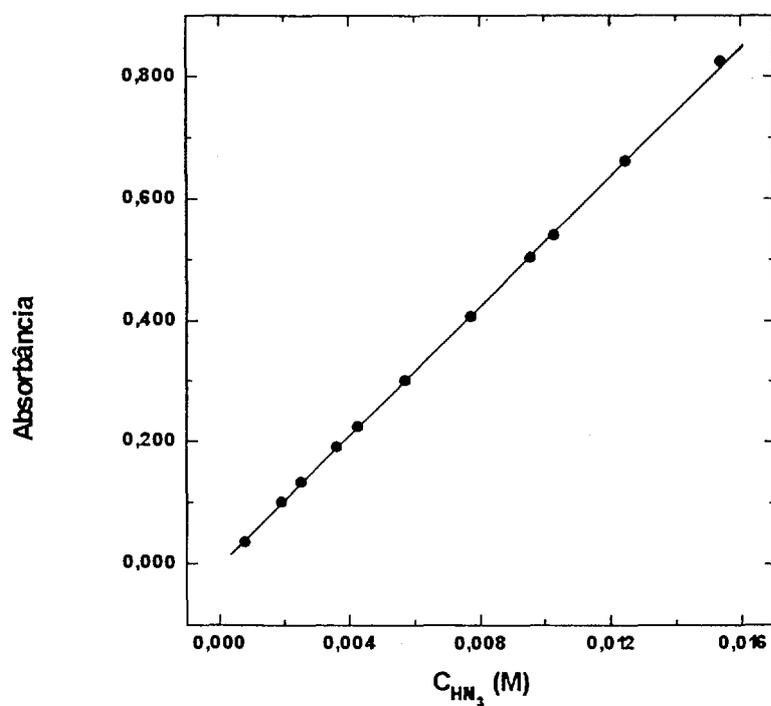


Figura 15 - Curva de calibração para determinação de ácido hidrazóico por colorimetria

**Tabela 11- Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o ácido azotídrico por colorimetria**

$C_{\text{HN}_3}$ (M)	A	$\epsilon$	$\psi$ (%)
$7,89 \times 10^{-4}$	0,044	55.767	6,5
$1,91 \times 10^{-3}$	0,100	52.356	1,0
$2,54 \times 10^{-3}$	0,133	52.236	0,4
$3,63 \times 10^{-3}$	0,190	52.342	0,9
$4,27 \times 10^{-3}$	0,224	52.459	0,3
$5,72 \times 10^{-3}$	0,300	52.447	0,4
$7,73 \times 10^{-3}$	0,406	52.523	0,8
$9,59 \times 10^{-3}$	0,503	54.450	0,4
$1,03 \times 10^{-2}$	0,540	52.427	1,0
$1,25 \times 10^{-2}$	0,660	52.800	0,8
$1,54 \times 10^{-2}$	0,825	53.571	4,9

#### 4.3.6 Influência da hidrazina na determinação do ácido hidrazóico por colorimetria

Estudou-se a influência da hidrazina na determinação do ácido azotídrico fixando-se a concentração do ácido azotídrico em  $6,29 \times 10^{-3} \text{M}$  e variando-se a concentração da hidrazina de  $1,1 \times 10^{-2}$  a  $2,5 \times 10^{-2} \text{M}$ .

Verifica-se, pela Tabela 12, que a hidrazina não interfere na determinação do ácido azotídrico até a relação  $C_{\text{N}_2\text{H}_4}/C_{\text{HN}_3}$  de 3. O erro relativo encontrado foi de 0,8%.

**Tabela 12 - Influência da hidrazina na determinação do ácido azotídrico por colorimetria**

$$C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$C_{\text{N}_2\text{H}_4}$ (M)	$C_{\text{N}_2\text{H}_4}/C_{\text{HN}_3}$	$C_{(\text{HN}_3)\text{enc}}$ (M)	E(%)
$1,1 \times 10^{-2}$	1,75	$6,34 \times 10^{-3}$	-0,8
$1,5 \times 10^{-2}$	2,38	$6,32 \times 10^{-3}$	-0,5
$2,0 \times 10^{-2}$	3,18	$6,34 \times 10^{-3}$	-0,8
$2,5 \times 10^{-2}$	3,97	$6,43 \times 10^{-3}$	-2,2

#### 4.3.7 Influência da concentração do plutônio na determinação do ácido azotídrico por colorimetria

Estudou-se a influência do plutônio na determinação do ácido azotídrico, variando-se a concentração de plutônio de  $2,09 \times 10^{-2}$  a  $9,74 \times 10^{-2}$  M, fixando-se a concentração do ácido azotídrico em  $6,29 \times 10^{-3}$  M.

Pelos dados da Tabela 13, observa-se que o plutônio não interfere na determinação do ácido azotídrico até a relação  $C_{\text{Pu}}/C_{\text{HN}_3}$  de aproximadamente 13, podendo as análises serem realizadas com um erro relativo de cerca de 0,6%.

**Tabela 13 - Influência do plutônio na determinação do ácido azotídrico por colorimetria**

$$C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$$

$C_{\text{Pu}}$ (M)	$C_{\text{Pu}}/C_{\text{HN}_3}$	$C_{(\text{HN}_3)\text{enc}}$ (M)	E(%)
$2,09 \times 10^{-2}$	3,32	$6,33 \times 10^{-3}$	-0,6
$4,18 \times 10^{-2}$	6,64	$6,32 \times 10^{-3}$	-0,5
$6,30 \times 10^{-2}$	10,02	$6,32 \times 10^{-3}$	-0,5
$8,11 \times 10^{-2}$	12,89	$6,33 \times 10^{-3}$	-0,6
$9,74 \times 10^{-2}$	15,48	$6,42 \times 10^{-3}$	-2,1

#### 4.3.8 Influência da concentração do U(VI) na determinação do ácido azotídrico por colorimetria

Verificou-se a influência do U(VI) na determinação do ácido azotídrico variando-se a concentração de U(VI) de  $8,40 \times 10^{-3}$  a  $2,79 \times 10^{-2}$  M e mantendo-se constante a concentração do ácido azotídrico em  $6,29 \times 10^{-3}$  M.

Pelos dados da Tabela 14, verifica-se que o ácido azotídrico pode ser determinado na presença de U(VI) até uma relação  $C_{\text{U(VI)}}/C_{\text{HN}_3}$  de aproximadamente 3 com um erro relativo médio de 0,8%.

**Tabela 14 - Influência do U(VI) na determinação do ácido azotídrico por colorimetria**

$$C_{\text{HN}_3} = 6,29 \times 10^{-3} \text{M}$$

$C_{\text{U(VI)}}$ (M)	$C_{\text{U(VI)}/C_{\text{HN}_3}}$	$C_{(\text{HN}_3)\text{enc}}$ (M)	E(%)
$8,40 \times 10^{-3}$	1,32	$6,34 \times 10^{-3}$	-0,8
$1,26 \times 10^{-2}$	2,00	$6,32 \times 10^{-3}$	-0,5
$1,68 \times 10^{-2}$	2,67	$6,32 \times 10^{-3}$	-0,5
$2,10 \times 10^{-2}$	3,34	$6,33 \times 10^{-3}$	-0,6
$2,79 \times 10^{-2}$	4,44	$6,39 \times 10^{-3}$	1,6

#### 4.3.9 Determinação do ácido hidrazóico na fase orgânica TBP 30%/n-dodecano por espectrofotometria

No processo PUREX em que se utiliza o nitrato de U(IV) estabilizado com hidrazina como agente redutor de Pu, o ácido azotídrico forma-se como produto de decomposição da hidrazina e é encontrado na fase orgânica constituída por TBP/n-dodecano devido a sua afinidade por esse solvente. Para a sua determinação, o ácido azotídrico deve ser revertido à fase aquosa sob forma de azida, utilizando-se uma solução de carbonato de sódio 0,5M, prosseguindo-se a análise segundo o procedimento já estabelecido para a fase aquosa.

Para esses experimentos, contataram-se as soluções de ácido azotídrico de concentrações  $9,51 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $9,74 \times 10^{-3} \text{M}$  e  $9,58 \times 10^{-3} \text{M}$  com solução de TBP30%/n-dodecano (v/v), revertendo-se, em seguida, o ácido azotídrico para a fase aquosa com a solução de carbonato de sódio 0,5M.

Pelos dados da Tabela 15, verifica-se uma recuperação maior que 99,61% do ácido azotídrico da fase orgânica.

**Tabela 15 - Determinação do ácido azotídrico na fase orgânica  
TBP 30%/n-dodecano por espectrofotometria**

$C_{(\text{HN}_3)_{\text{aq}}}$ antes da extração (M)	$C_{(\text{HN}_3)_{\text{aq}}}$ após a extração (M)	$C_{(\text{HN}_3)_{\text{org}}}$ antes teórico (M)	$C_{(\text{HN}_3)_{\text{aq}}}$ após a reversão (M)	$\text{HN}_3$ recuperado (%)
$9,51 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-3}$	$7,66 \times 10^{-3}$	$7,63 \times 10^{-3}$	99,61
$9,74 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$7,77 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$	99,74
$9,58 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$7,85 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-3}$	99,75

#### 4.4 Estudo dos parâmetros para determinação da hidroxilamina

A hidroxilamina é determinada indiretamente sob a forma de um azocomposto, formado entre o seu produto de oxidação, o ácido nitroso e reativo de GRIESS. O ácido nitroso forma com o ácido sulfanílico um sal de diazônio que, por reação de acoplamento com a  $\alpha$ -naftilamina, dá origem a um complexo de coloração avermelhada. Os estudos foram desenvolvidos segundo o procedimento descrito no item 3.3.4.

##### 4.4.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima para a hidroxilamina por espectrofotometria

Registrou-se o espectro de absorção da hidroxilamina no intervalo de 400 a 600nm, usando uma alíquota contendo  $0,599 \mu\text{g/mL}$ . Na Figura 16, observa-se o comprimento de onda de absorção máxima da hidroxilamina em 520nm.

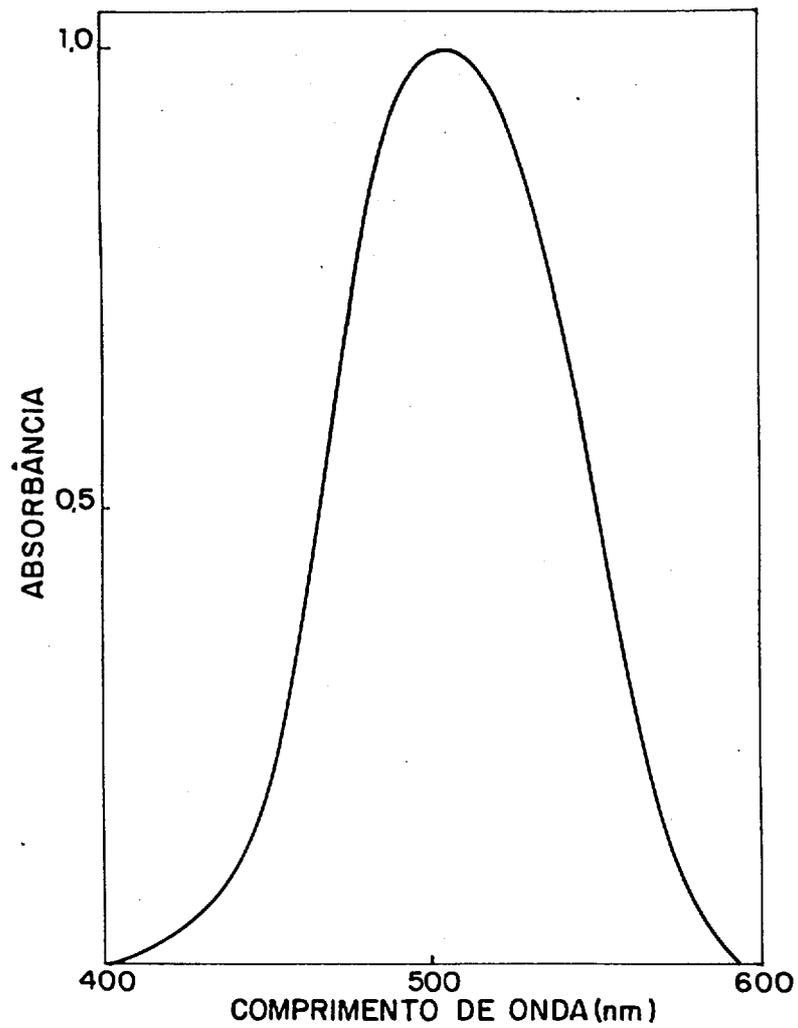


Figura 16 - Espectro de absorção da hidroxilamina

( $C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599\mu\text{g/mL}$ )

#### 4.4.2 Estudo da estabilidade do azocomposto em função do tempo por espectrofotometria

Realizaram-se medidas de absorvâncias, variando-se o tempo entre a reação de coloração e a leitura da absorvância, de 2 a 120 minutos. Utilizou-se, para este experimento, uma alíquota contendo  $0,599\mu\text{g/mL}$  de hidroxilamina e desenvolveu-se a coloração segundo o procedimento descrito no item 3.4.4. Pela curva da Figura 17, observa-se que a reação se completa aos 20 minutos e permanece estável por 30 minutos.

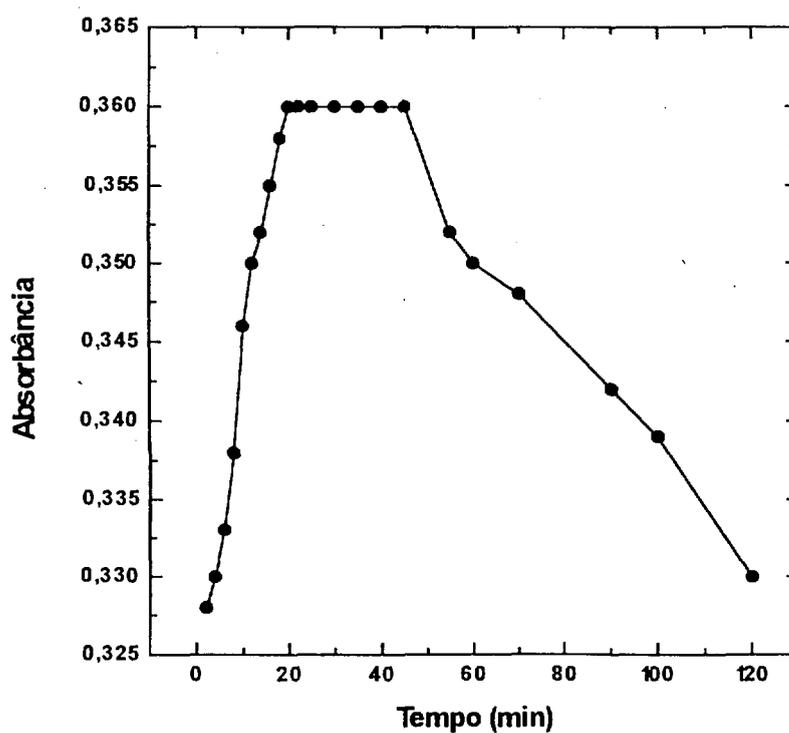


Figura 17 - Influência do tempo na estabilidade do azocomposto por espectrofotometria ( $C_{\text{NH}_2\text{OH}}=0,599\mu\text{g/mL}$ )

#### 4.4.3 Influência da variação do pH na determinação da hidroxilamina por espectrofotometria

Realizaram-se os experimentos mantendo-se constante a concentração de hidroxilamina em  $0,599\mu\text{g/mL}$  e variando o pH da solução de 1,0 a 4,0, conforme os dados da Tabela 16.

Observa-se que a reação é dependente da concentração ácida da solução, podendo-se variar o pH de 3,0 a 4,0. Neste intervalo, as medidas foram realizadas com um erro relativo de 0,3%, fixando-se dessa forma, o pH da solução em 3,0.

Tabela 16: Influência do pH na determinação da hidroxilamina por espectrofotometria

$$C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599\mu\text{g/mL}$$

pH	$C_{(\text{NH}_2\text{OH})\text{enc}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
1,0	0,560	6,5
2,5	0,570	5,7
3,0	0,601	-0,3
3,5	0,597	0,3
4,0	0,597	0,3
4,5	0,559	6,7

#### 4.4.4 Curva de calibração para determinação da hidroxilamina por espectrofotometria

Estabelecida a absorção máxima em 520nm e o tempo de reação de coloração em 20 minutos, traçou-se a curva de calibração para a hidroxilamina no intervalo de 0,05 a 1,5 $\mu\text{gNH}_2\text{OH/mL}$  (Figura 18). A curva de calibração é linear no intervalo de 0,1 $\mu\text{gNH}_2\text{OH/mL}$  a 1,4 $\mu\text{gNH}_2\text{OH/mL}$  (Tabela 17), onde as medidas são realizadas com uma precisão de 0,8% e 0,7%, respectivamente. Para concentrações superiores e inferiores a esse intervalo, a precisão de medidas diminui obtendo-se valores de 6,0 e 7,5%. A absorvidade molar média encontrada foi de 19.774 e a sensibilidade do método é de  $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$ .

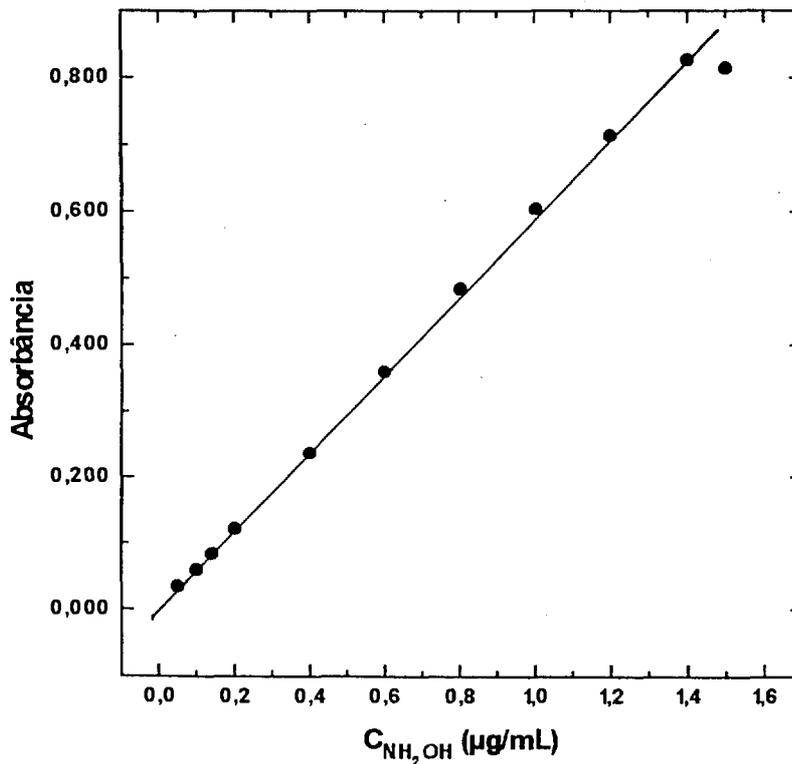


Figura 18 - Curva de calibração para determinação de hidroxilamina por espectrofotometria

**Tabela 17 - Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para hidroxilamina por espectrofotometria**

$C_{\text{NH}_2\text{OH}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	A	$\epsilon$	$\nu(\%)$
0,05	0,035	17.280	6,0
0,10	0,060	19.800	0,8
0,14	0,084	19.800	0,7
0,20	0,121	19.965	0,5
0,40	0,236	19.470	0,8
0,60	0,360	19.800	0,7
0,80	0,485	20.006	0,4
1,00	0,605	19.965	0,5
1,20	0,715	19.662	0,4
1,40	0,827	19.494	0,7
1,50	0,815	17.819	7,5

#### 4.4.5 Curva de calibração para determinação da hidroxilamina por colorimetria

Como nos estudos anteriores, os experimentos foram repetidos com o colorímetro de fibra óptica, selecionando-se o filtro de 520nm. A Figura 19 mostra que a curva de calibração é linear no intervalo 0,14 $\mu\text{gNH}_2\text{OH/mL}$  a 1,20 $\mu\text{gNH}_2\text{OH/mL}$ , com uma precisão de 0,9 e 1,0%, respectivamente. Para concentrações inferiores e superiores a esse intervalo, as medidas foram feitas com uma precisão de 6% e 8,5%, respectivamente. A sensibilidade do método foi de  $2,71 \times 10^{-6} \text{M}$ . Pelos dados da Tabela 18 observa-se que a absorvidade molar média é de 22.203.

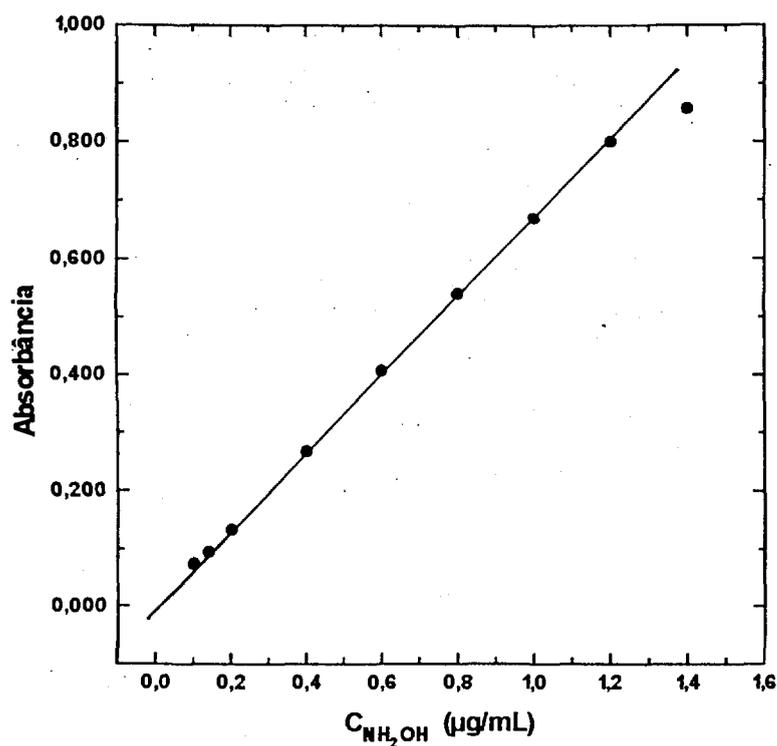


Figura 19 - Curva de calibração para determinação de hidroxilamina por colorimetria

Tabela 18 - Determinação da absortividade molar ( $\epsilon$ ) para a hidroxilamina por colorimetria

$C_{\text{NH}_2\text{OH}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	A	$\epsilon$	$\nu$ (%)
0,10	0,075	20.790	6,0
0,14	0,095	22.395	0,9
0,20	0,134	22.109	-0,5
0,40	0,268	22.112	-0,5
0,60	0,407	22.387	0,8
0,80	0,540	22.277	-0,5
1,00	0,670	22.112	0,6
1,20	0,801	22.030	1,0
1,40	0,858	20.224	8,5

#### 4.4.6 Influência da hidrazina na determinação da hidroxilamina por colorimetria

Estudou-se a influência da hidrazina na determinação da hidroxilamina. Realizaram-se as medidas variando-se a concentração de hidrazina, mantendo-se constante a concentração da hidroxilamina em  $0,599\mu\text{g/mL}$ . Pelos dados da Tabela 19 nota-se que a hidroxilamina pode ser determinada até uma relação  $C_{\text{N}_2\text{H}_4}/C_{\text{NH}_2\text{OH}}$  de cerca de 4 sem interferência da hidrazina, com um erro relativo de cerca de 0,5%.

**Tabela 19 - Influência da hidrazina na determinação da hidroxilamina por espectrofotometria**

$$C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599\mu\text{g/mL}$$

$C_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$C_{\text{N}_2\text{H}_4}/C_{\text{NH}_2\text{OH}}$	$C_{(\text{NH}_2\text{OH})\text{enc}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
0,64	1,07	0,597	0,3
1,28	2,14	0,597	0,3
1,76	2,94	0,596	0,5
2,40	4,00	0,596	0,5
3,20	5,34	0,590	1,5

#### 4.4.7 Influência da concentração do plutônio na determinação da hidroxilamina por colorimetria

Estudou-se a influência do plutônio na determinação da hidroxilamina. As medidas da absorbância foram realizadas fixando-se a concentração da hidroxilamina em  $0,599\mu\text{g/mL}$ . Pelos dados da Tabela 20 observa-se que o plutônio não interfere na determinação da hidroxilamina até a relação  $C_{\text{Pu}}/C_{\text{NH}_2\text{OH}}$  de 324. O erro relativo foi 0,5%.

Tabela 20 - Influência do plutônio na determinação da hidroxilamina por colorimetria

$$C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599\mu\text{g/mL}$$

$C_{\text{Pu}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$C_{\text{Pu}}/C_{\text{NH}_2\text{OH}}$	$C_{(\text{NH}_2\text{OH})\text{enc}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
9,69	16,19	0,597	0,3
19,30	32,22	0,597	0,3
38,60	64,44	0,597	0,3
57,99	96,66	0,596	0,5
96,50	161,10	0,597	0,3
194,00	323,87	0,596	0,5
213,40	356,26	0,587	2,0

#### 4.4.8 Influência do U(VI) na determinação da hidroxilamina por colorimetria

Estudou-se a influência do U(VI) na determinação da hidroxilamina, fixando-se a concentração da hidroxilamina em  $0,599\mu\text{g/mL}$  e variando-se a concentração do U(VI) de 1,0 a  $16,0\mu\text{g/mL}$ . Verificou-se que a hidroxilamina pode ser determinada sem a interferência de U(VI), até a relação  $C_{\text{U(VI)}}/C_{\text{NH}_2\text{OH}}$  de 25. O erro relativo foi de 0,7% (Tabela 21).

**Tabela 21 - Influência do U(VI) na determinação da hidroxilamina por colorimetria**

$$C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0,599\mu\text{g/mL}$$

$C_{\text{U(VI)}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$U(\text{VI})/C_{\text{NH}_2\text{OH}}$	$C_{(\text{NH}_2\text{OH})\text{enc}}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	E(%)
1,00	1,67	0,597	0,3
2,00	3,34	0,597	0,3
6,00	10,02	0,596	0,5
12,00	20,03	0,596	0,5
13,00	21,70	0,596	0,5
15,00	25,04	0,595	0,7
16,00	26,71	0,588	1,8

#### 4.5 Estudo da exatidão do método para determinação do urânio(IV)

A exatidão do método para determinação do U(IV), foi avaliada comparando-se os valores obtidos pelo método proposto com os obtidos pelo método modificado de Davis & Gray<sup>(42)</sup>. O erro relativo foi da ordem de 1,5% para concentrações inferiores a 40,00mg/mL e de 1,0% para concentrações maiores (Tabela 22).

Tabela 22 - Estudo da exatidão do método de determinação de U(IV)

$C_{U(IV)} = \text{mg/mL}$				
Titulação volumétrica	Espectrofotometria	E(%)	Colorimetria	E(%)
4,86	4,79	1,4	4,75	2,3
18,22	17,99	1,3	17,95	1,5
38,43	37,89	1,3	37,89	1,4
42,26	41,84	1,0	41,79	1,1
56,41	55,92	0,9	55,81	1,1
79,43	78,75	0,9	78,64	1,0
94,48	93,61	0,8	93,56	1,0
107,45	106,59	0,8	106,45	0,9
124,41	123,51	0,7	123,41	0,8

#### 4.6 Implantação dos métodos em caixa de luvas

A implantação dos métodos foi feita a partir dos dados obtidos por espectrofotometria e reproduzidos exatamente em caixa de luvas utilizando-se um colorímetro de fibra óptica. Pelos dados da Tabela 23 verifica-se que tanto o urânio(IV) quanto a hidrazina, ácido azotídrico e a hidroxilamina, podem ser determinados com o colorímetro de fibra óptica com operação em caixas de luvas, com um erro relativo de cerca de 1%.

Tabela 23 - Comparação de dados dos métodos desenvolvidos por espectrofotometria e colorimetria

Análise	Teórico	Espectrofotometria		Colorimetria	
		Encontrado	E(%)	Encontrado	E(%)
U(IV) (mg/mL)	8,83	8,79	0,5	8,74	1,0
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (μg/mL)	0,254	0,253	0,4	0,256	0,8
HN <sub>3</sub> (M)	6,0x10 <sup>-3</sup>	5,97x10 <sup>-3</sup>	0,5	5,95x10 <sup>-3</sup>	0,8
NH <sub>2</sub> OH (μg/mL)	6,0	5,98	0,3	5,96	0,7

#### 4.7 Aplicação dos métodos de determinação de urânio(IV) e de hidrazina ao controle de processo nas campanhas da CELESTE I

Aplicaram-se os métodos desenvolvidos para o controle de urânio(IV) e de hidrazina nas campanhas realizadas na instalação CELESTE I. O intervalo de análise foi de 0,50 a 10,00g/L para o U(IV) e de 0,20M para a hidrazina (Tabela 24). Nessas campanhas são solicitadas, normalmente, análises de U(IV) e hidrazina, na fase de preparação do reagente, no início do processo para ajuste da concentração e finalmente, durante o processo no intervalo de cada 2 horas. A Tabela 25 mostra o tempo de resposta, o número de análises e o equipamento usado em cada uma das fases, onde pode-se observar que há uma diferença em tempo de resposta entre a espectrofotometria e a colorimetria que corresponde ao tempo gasto na transferência de amostra entre a célula de processo e a caixa de luvas de análises.

Tabela 24 - Aplicação dos métodos de determinação de urânio(IV) e hidrazina nas campanhas realizadas na CELESTE I

Campanhas	U(IV) (mg/mL)		N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (M)	
	Estimado	Encontrado	Estimado	Encontrado
Pluto I <sup>(*)</sup>	10,0	10,06	0,2	0,19
	5,0	4,96	0,2	0,19
	0,5	0,49	0,2	0,19
Curi I <sup>(**)</sup>	10,0	9,91	0,2	0,19
	5,0	4,97	0,2	0,19
	0,5	0,51	0,2	0,19
Curi II <sup>(***)</sup>	10,0	9,93	0,2	0,19
	5,0	4,98	0,2	0,19
	0,5	0,48	0,2	0,19

- (\*) Pluto I (solução de alimentação)  $C_U = 245\text{g/L}$   
 $C_{Pu} = 75,8\text{mg/L}$   
 $C_{HNO_3} = 3,08\text{M}$
- (\*\*) Curi I (solução de alimentação)  $C_U = 246,44\text{g/L}$   
 $C_{Pu} = 72,02\text{mg/L}$   
 $C_{HNO_3} = 2,90\text{M}$   
 $\gamma_{total} = 2000\text{cps}(\gamma_{PF} + \gamma_{traçador})$
- (\*\*\*) Curi II (solução de alimentação)  $C_U = 245,00\text{g/L}$   
 $C_{Pu} = 77,12\text{mg/L}$   
 $C_{HNO_3} = 3,07\text{M}$   
 $\gamma_{total} = 2800\text{cps}(\gamma_{PF} + \gamma_{traçador})$

Tabela 25 - Análises solicitadas nas campanhas realizadas na CELESTE I

Fase de Processo	Determinação	Tempo de resposta (minuto)	Número de amostras	Técnica utilizada
preparação	U(IV)	5	01	espectrofotometria
sol.redutora	$N_2H_4$	25	02	espectrofotometria
ajuste da	U(IV)	5	03	espectrofotometria
sol.redutora	$N_2H_4$	25	03	espectrofotometria
soluções de processo	U(IV)	35	27	colorimetria
	$N_2H_4$	50	27	colorimetria

## 5 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O que caracteriza o controle analítico em instalações de reprocessamento do combustível nuclear é a complexidade das amostras devido ao o alto nível de radioatividade e toxicidade, tornando-se necessária a utilização de equipamentos e dispositivos adequados para a manipulação de tais substâncias radioativas.

A adaptação de equipamentos analíticos em células com blindagem biológica ou em caixas de luvas requer montagens especiais, mantendo-se, no ambiente estanque, apenas as partes essenciais do equipamento, deixando o restante em local de fácil acesso tanto para a realização das análises quanto para a manutenção.

No reprocessamento do combustível de urânio utilizando-se o processo PUREX, além das análises de urânio total, plutônio, ácido nítrico e produtos de fissão, são realizadas também análises dos agentes redutores, tais como urânio(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina.

Neste trabalho, desenvolveram-se métodos para a determinação de urânio(IV), a hidrazina, o ácido azotídrico e a hidroxilamina por espectrofotometria de absorção molecular, por ser um método simples, rápido, e preciso, e que atende às necessidades exigidas para o controle analítico de processo, além de ser adaptável ao sistema de caixas de luvas.

A implantação de um espectrofotômetro em caixa de luvas envolve uma tecnologia complexa e laboriosa, visto que apenas o dispositivo de leitura óptica é instalado na parte interna da caixa de luvas, requerendo um ajuste óptico final, altamente complexo, do equipamento.

Devido às dificuldades mencionadas, optou-se pela instalação de um colorímetro de fibra óptica com filtros interferenciais, de fácil adaptação na caixa de luvas conforme o esquema da Figura 1. Este mostra a montagem feita na instalação CELESTE I, com duas caixas de luvas interligadas por uma câmara de transferência estanque (normalmente conhecida como "SAS"): a primeira, destinada à recepção de amostras e análises potenciométricas, munida de um titulador automático e, a segunda, às análises colorimétricas, objetivo deste trabalho.

A escolha deste equipamento baseou-se, principalmente, à facilidade de instalação em caixas de luvas, uma vez que a unidade de medida é colocada na parte externa, deixando apenas a célula na parte interna e tendo-se cuidado de passar o cabo de fibra óptica pela parede lateral da caixa de luvas, usando conexões seguras para manter a estanqueidade, conforme ilustrado na Figura 1. Por outro lado, com essa configuração, há proteção do equipamento em caso de contaminação, possibilitando a troca do cabo sem a disseminação da contaminação.

Na primeira fase deste trabalho, desenvolveram-se estudos para a padronização dos métodos analíticos para a determinação de U(IV), de hidrazina e de seu produto de decomposição, o ácido azotídrico, incluindo-se também a hidroxilamina, usada em diversos trabalhos de P & D realizados no IPEN. Estes estudos foram realizados utilizando-se um espectrofotômetro de duplo feixe e as condições finais de análise estão resumidas na Tabela 26. Nessa fase, verificou-se também, que cada um destes redutores pode ser analisado em presença dos outros, sem que haja interferência significativa. Assim é possível, por exemplo, determinar U(IV), hidrazina ou hidroxilamina em uma solução contendo a mistura desses redutores, sem necessidade de introduzir-se qualquer fase de separação, condição importante no manuseio de materiais radioativos.

Na segunda fase, repetiram-se os estudos utilizando-se um colorímetro de fibra óptica. Os resultados (Tabela 27) confirmaram as condições estabelecidas no estudo anterior com precisão muito próxima daquela obtida com

o espectrofotômetro de duplo feixe. Estudos complementares feitos em presença de plutônio mostraram que este não interfere nas análises desses agentes redutores até a relação estudada  $\text{Pu}/\text{U(IV)} = 2,0$ ,  $\text{Pu}/\text{N}_2\text{H}_4 = 460$ ,  $\text{Pu}/\text{HN}_2 = 10$  e  $\text{Pu}/\text{NH}_2\text{OH} = 322$ .

**Tabela 26 - Condições para determinação de urânio(IV), hidrazina, ácido hidrazóico e hidroxilamina por espectrofotometria**

Agente redutor	Comprimento de onda (nm)	Estabilidade do complexo (min)	Intervalo de análise	$\nu$ (%)
U(IV)	648	-	0,96 - 5,77mg/mL	0,8
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	457	30	0,025 - 0,5 $\mu$ g/mL	0,8
HN <sub>3</sub>	465	10	1,33 $\times 10^{-3}$ - 1,19 $\times 10^{-2}$ M	0,9
NH <sub>2</sub> OH	520	25	0,1 - 1,4 $\mu$ g/mL	0,8

**Tabela 27 - Condições para determinação de urânio(IV), hidrazina, ácido azotídrico e hidroxilamina por colorimetria**

Agente redutor	Comprimento de onda (nm)	Estabilidade do complexo (min)	Intervalo de análise	$\nu$ (%)
U(IV)	650	-	0,20 - 4,00mg/mL	1,0
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	450	30	0,038 - 0,250 $\mu$ g/mL	1,0
HN <sub>3</sub>	470	10	1,91 $\times 10^{-3}$ - 1,25 $\times 10^{-2}$ M	1,0
NH <sub>2</sub> OH	520	25	0,1 - 1,2 $\mu$ g/mL	1,0

Esses experimentos foram realizados levando-se em conta, a composição da solução de processo na fase de partição U/Pu, o volume de amostra de no máximo 5mL, limitado pelo equipamento de extração, as diferentes análises requeridas numa mesma amostra e o tempo de resposta exigido. Consideraram-se, ainda, outros fatores importantes como o manuseio de pequenas alíquotas e minimização do volume de rejeitos.

Estabelecidas as condições de análise e os procedimentos para a operação em caixas de luvas, a fase final foi a aplicação dessas técnicas ao controle de processo na instalação CELESTE I. Nesta, realizaram-se diversas campanhas, desde testes operacionais a "frio", isto é, apenas com urânio natural, até a simulação gradativa da composição de um combustível com queima de 500MWd/t de urânio. Nessas campanhas, utilizaram-se, sempre, a solução de nitrato de U(IV) estabilizado com hidrazina na fase de partição U/Pu. Conforme os dados da Tabela 24 e 25 pode-se verificar que os objetivos foram atingidos, de acordo com as necessidades de processo.

Observou-se durante a realização das campanhas, que o tempo de análise foi satisfatório, sendo prejudicado apenas no tempo de transferência de amostra entre a célula de processo e as caixas de luvas de análise, contribuindo para o aumento do tempo de resposta, fator desfavorável em termos de controle de processo. Entretanto, essa dificuldade já foi contornada mediante a instalação de um sistema pneumático de transferência de amostras, interligando a célula quente e as caixas de luvas, diminuindo de maneira significativa o tempo de resposta. Conforme os dados da Tabela 25, observa-se que há uma diferença de 30 minutos entre a análise feita por espectrofotometria e colorimetria, devido ao tempo que se gasta para a transferência de amostras. Com o sistema pneumático, os testes operacionais mostraram que esse tempo fica reduzido a 5 minutos, fator importante, para o controle de processo.

O ácido azotídrico, produto de decomposição da hidrazina, não foi controlado nessas campanhas. É uma análise requisitada, do ponto de vista de segurança, devido ao seu caráter explosivo.

Os estudos prosseguem, não só para adaptação de novos métodos conforme as modificações dos fluxogramas de processo, como também introduzindo-se novos dispositivos nas instalações analíticas que facilitem o manuseio de material radioativo, em operações de caixas de luvas ou por controle à distância.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ACKERMAN, J.P.; JOHNSON, T. R. New high-level waste management technology for the IFR pyroprocessing wastes. In: *The International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (Global'93): Proceedings of the...*, Set. 1993, Seattle.
- 2 MORITA, Y.; TANI, S.; KUBOTA, M. Separation of transuranic elements from high-level waste by extraction with diisodecyl phosphoric acid. In: *The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management. RECOD'91: Proceedings of the...* Apr. 14-18, 1991, Sendai, Japan, v.1, p. 348-353.
- 3 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Feasibility of separation and utilization of caesium and strontium from high level liquid waste*, 1993 (Technical Reports Series nº 356).
- 4 KOLARIK, Z. Behaviour of transuranium elements in the PUREX process. In: FREEMAN, A.J.; KELLER, C. *Handbook on the physics and chemistry of the actinides*. North-Holland, Amsterdam, Elsevier, 1991, v. 5, p.511-531.
- 5 KAUFMANN, F. *Adaptacion de nuevas tecnologias de reprocesamiento al ciclo TANDEM. El ciclo unico con coprocesamiento*. Argentina, Set., 1993, p. 1-23.

- 6 LONG, J. T. *Engineering for nuclear fuel reprocessing*. New York, N.Y.: Gordon and Breach, 1967.
- 7 McKIBBEN, J.M. Chemistry of the PUREX process. *Radiochim. Acta*, v. 36, p. 3-15, 1984.
- 8 MACKAY, H.A.C. ; SAWANSON, J.L. The Purex process In: SCHULZ,W.W.; BURGER, H.L. *Science and technology of tributyl phosphate*. Boca Raton, Fla.: CRC, 990, v. 3, p. 3-54.
- 9 BLEYL, H.J.; ERTEL, D.; GOLDACKER, H.; PETRICK, G.; RÖMER, J.; SCHMIEDER, H. Recent experimental findings on the way to the one-cycle Purex process. *Kerntechnik*, v. 55, n. 1, p. 21-26, 1990.
- 10 SCHMIEDER, H ; PETRICK, G. IMPUREX: A concept for an IMproved Purex Process. *Radiochim. Acta*, v. 48, p. 181-92, 1989.
- 11 PETRICH, G. ; SCHMIEDER, H. How to avoid Pu-accumulation in PUREX extractors. In: Jul.14-18, 1988, Moscou, USSR. *International Solvent Extraction Conference-ISEC'88: Proceedings of the ...*, London, England, 1988, v. 4, p. 175-178.
- 12 HESKETH, K.W. Criteria and methods for selecting fuel cycles for 2020. Sept. 12-17, 1993. Seattle, Washington. In: *International conference and technology exposition on future nuclear systems: emerging fuel cycles and waste disposal options (Global'93): Proceedings of the...* Seattle, p. 258-264.
- 13 YAMAMOTO, M.; MATSUMOTO, K.I. Present status of fast breeder reactor fuel cycle development at PNC. *Nucl. Technol.*, v.89, p. 194-202, 1990.

- 14 HORNER, D.E. *The use of ferrous nitrate as a plutonium reductant for partitioning plutonium and uranium in Purex process*. Oak Ridge, Tenn.: Oak Ridge National Lab., Apr. 1969. (ORNL-4383).
- 15 KUMAR, S. V.; NADKARNI, M. N.; RAMANUJAN, A.; VENKATESAN, M.; GOPALAKRISHNAN, V.; KAZI, J.A. *Use of reductants in the purification of uranium by Purex process*. Bombay, India: Bhabha Atomic Research Centre, 1974. (BARC-782).
- 16 CLEVELAND, J.M. *The chemistry of plutonium*. Illinois, USA: La Grange Park III, American Nuclear Society, 1979.
- 17 MCKIBBEN, J.M.; BERCAW, J.E. *Hydroxylamine nitrate as a plutonium reductant in the Purex solvent extraction process*. Ann Arbor, Michigan: Du Pont de Nemours, Jan. 1971. (DP-1248).
- 18 MCKIBBEN, J.M.; CHOSTNER, D.F.; OREBAUGH, E.G. *Plutonium uranium separation in the Purex process using mixtures of hydroxylamine nitrate and ferrous sulfamate*. Aiken, S.C.: Du Pont de Nemours, Nov. 1983. (DP-1656)
- 19 MILES, J.H.; HEALY, T.V.; WAIN, A.G.; COOKE, J.; JEFFRIES, A.; PARRISH, F.; SMITH, R.; STEWART, R.; WARES, A. *Studies on the use of hydroxylamine in fast reactor fuel reprocessing*. Oxfordshire, U.K.:United Kingdom Atomic Energy Authority Harwell, July 1987. (AERE-R 12655).
- 20 RICHARDSON, G.L.; SWANSON, J.L. *Plutonium partitioning in the Purex process with hydrazine-stabilized hydroxylamine nitrate*. Richland, Wash., USA: Hanford Engineering Development Laboratory, June 1975. (HEDL-TME-75 31).

- 21 BARNEY, G.S. A. Kinetic study of the reaction of plutonium(IV) with hydroxylamine. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 38, p. 1677-1681, 1976.
- 22 KOLTUNOV, V.S.; ZHURAVLEVA, G.I. Kinetics of the reduction of actinides by hydroxylamine III. Reduction of plutonium(IV) in nitric acid solution. *Sov. Radiochem.*, v. 20, n. 1, p. 73-80, 1978.
- 23 RYDBERG, J. The reduction of plutonium by tetravalent uranium. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 5, p. 79-86, 1957.
- 24 SCHLEA, C.S.; CAVERLY, M.R.; HENRY, H.E.; JENKINS, W.J. *Uranium(IV) nitrate as a reducing agent for plutonium(IV) in the Purex Process*. Aiken, S.C.: Du Pont de Nemours, Apr. 1963. (DP-808).
- 25 MENCHERO, E.L.; SALOMON, L.; BARDONE, G. *Study of uranium(IV) nitrate as reducing agent for plutonium. Ila-stability of uranium(IV) in solution*. Mol, Belgium: Eurochemic Technical Report, Mar. 1966. (N 16328).
- 26 STREETON, R.J.W.; JENKINS, E.N. *The preparation, stabilisation and analysis of uranium(IV) nitrate solutions*. Harwell, Didcot, Berkshire, England: Atomic Energy Research Establishment, Feb. 1962. (AERE-R 3938).
- 27 SZE, Y.K.; GOSSELIN, J.A. Oxidation of Pu(III) by nitric acid in tri-n-butyl phosphate solutions. Part II. chemical methods for the suppression of oxidation to improve plutonium separation in contactor operation. *Nucl. Technol.*, v. 63, p. 431-441, 1983.
- 28 POCZYNAJLO, A.; ZOLNIERCZUK, M. Studies on separation of plutonium from uranium by means of electrolytic reduction of plutonium(VI). *Nukleonika*, v. 25, n. 5, p. 635-647, 1980.

- 29 BAUMGARTNER, F.; ERTEL, D. The modern Purex process and its analytical requirements. *J. Radioanal. Chem.*, v. 58, p. 11-28, 1980.
- 30 BUFFEREAU, M. Analytical developments in reprocessing at CEA. In: *International Conference on Analytical Chemistry Nuclear Technology: Proceedings of the...* June 5-9, 1989, Karlsruhe, DE (CEA-conf--9977).
- 31 ERTEL, V.D.; HORN, G. Analytik im Purex-prozeß. *Atomkernenerg, Kerntech.*, v. 46, n. 2, p. 89-94. 1985.
- 32 PHILLIPS, G.; MILNER, G.W.C. Analytical Chemistry. In: AHRLAND, S.; BAGNALL, K.W.; BROWN, D.; DELL, R.M.; EBERLE, S.H.; KELLER, C.; LEE, J.A.; LILJENZIN, J.O.; MARDON, P.G.; MARPLES, J.A.C.; MILNER, G.W.C.; PHILLIPS, G.; POTTER, P.E.; RYDBERG, J. *The chemistry of the actinides*. New York, N.Y.: Pergamon, 1973. p. 83-88.
- 33 UDAL'TSOVA, N.I. General information on uranium. In: KANER, N. *Analytical chemistry of uranium*. Jerusalem, Israel: Monson. S., 1963. p. 3-27.
- 34 RODDEN, C.J.; WARF, J.C. Uranium. In: RODDEN, C.J. *Analytical chemistry of the Manhattan project*. New York, N.Y.: McGraw, 1950. p. 3-159.
- 35 PALEI, P.N. Peaceful uses of atomic energy. Geneva, Italy, Aug. 8-20, 1955 In: *International conference on the peaceful uses of atomic energy: Proceedings of the....*, New York, USA, v. 8. p. 225-233.
- 36 NEMODRUK, A.A. Determination of uranium. In: KANER, N. *Analytical chemistry of uranium*. Jerusalem, Israel: Monson, S., 1963. p. 42.

- 37 KOLTHOFF, J.M.; LINGANE, J.J. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 55, p. 187, 1933 apud KANER, N. *Analytical chemistry of uranium*. Jerusalem, Israel: Monson, S., p. 71, 1963.
- 38 DESAI, M.W.; MURTY, T.K.S. *Analyst*, v. 83, p. 126, 1958 apud KANER, N. *Analytical chemistry of uranium*. Jerusalem, Israel: Monson, S., p. 61, 1963.
- 39 RELLEY, C.N.; SCHMID, F.S.; SADEK, F. S. Chelon aproach to analysis (1). Survey of theory and application. *J. Chem. Educ.*, v. 36, p. 555-619, 1959.
- 40 FOREMAN, J.K.; RILEY, C.J.; SMITH, T.D. The absorptiometric determination of microgram quantities of uranium with the thoronol complex of quadrivalent uranium. *Analyst*, v. 82, p. 89-95, 1957.
- 41 KUZNETSOV, V.I.; SAVVIN, S.B. *Radiokhimiya*, v. 2, p. 682, 1960 apud KANER, N. *Analytical chemistry of uranium*. Jerusalem, Israel: Monson, S., p. 109, 1963.
- 42 YAMAMOTO, T. Extraction-photometric determination of uranium(IV) with chlorophosphonazo-III. *Anal. Chim. Acta*, v. 65, p. 329-334, 1973.
- 43 HAHN, R.B.; KELLEY, M.T. *Anal. Chim. Acta*, v. 10, p. 178, 1954 apud KANER, N. *Analytical chemistry of uranium*. Jerusalem, Israel: Monson, S., p. 177, 1963.
- 44 MOTOJIMA, K. ; IZAWA, K. Potenciometric titration of free acid and anium in U(VI) solutions with alcali. Ibaraki-Ken, *Anal. Chem.*, v.36, n.4, p.733-735, 1964.
- 45 PENNEMAN, R.A.; AUDRIETH, L.F. Quantitative determination of hydrazine. *Anal. Chem.*, v. 20, p. 1058-1061, 1948.

- 46 BRAY, W.C.; CUY, E.J. The oxidation of hydrazine. I. The volumetric analysis of hydrazine by the iodic acid, iodine, bromine, and hypochlorous acid methods. *J. Am. Chem.*, v. 46, p. 858-875, 1924.
- 47 KOLTHOFF, I.M. The volumetric analysis of hydrazine by the iodine, bromate, iodate and permanganate methods. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 46, p. 2009-2016, 1924.
- 48 Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares Supervisão de Química Quente. Relatório interno.
- 49 SAFAVI, A.; ENSAFI, A.A. Kinetic spectrophotometric determination of hydrazine. *Anal. Chim. Acta*, v. 300, p. 307-311, 1995.
- 50 WATT, G.W.; CHRISP, J.D. A spectrophotometric method for the determination of hydrazine. *Anal. Chem.*, v. 24, n. 12, p. 2006-2008, 1952.
- 51 DUKES, E.K. Selective determination of ferrous ion, sulfamate ion, and hydrazine. *Anal. Chem.*, v. 34, n. 10, p. 1304-1305, 1962.
- 52 KNITELL, G.; ERTEL, D. *Verbesserte methode zur photometrischen bestimmung von hydrazin in Purex-prozeßlösungen*. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1977. (PWA-Bericht Nr.19/77).
- 53 ERTEL, D.; HORN, G.; WEISS, K. DETERMINATION OF HYDRAZOIC ACID IN PUREX TYPE SOLUTIONS. NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY. Oct. 8-12, 1984, Lindau, FRG. In: *International Conference on Nuclear and Radiochemistry: Proceedings of the...* (Paper n.3.31).
- 54 KELMERS, A.D.; BROWNING, D.N. *Hydrazoic acid distribution coefficients in Purex processing*. Oak Ridge, Tenn., USA: Oak Ridge National Lab., 1977. (CONF-770506-2).

- 55 DUKES, E.K.; WALLACE, R.M. Determination of hydrazoic acid and ferric ion by spectrophotometric measurement of the ferric azide complex. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 2, p. 242-244, 1961.
- 56 WALLACE, R.M.; DUKES, E.K. A spectrophotometric study of the reaction between ferric ion and hydrazoic acid. *J. Phys. Chem.*, v. 65, p. 2094-7, 1961.
- 57 KOLASA, T.; WARDENCKI. Quantitative determination of hydroxylamine. *Talanta*, v. 21, p. 845-857, 1974.
- 58 BRAY, W.C.; SIMPSON, M.E.; MACKENZIE, A.A. The volumetric determination of hydroxylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 41, p. 1363-1379, 1919.
- 59 COOPER, S.R.; MORRIS, J.B. Volumetric determination of hydroxylamine. *Anal. Chem.*, v. 24, n. 8, p. 1360-1361, 1952.
- 60 BUDESINSKY, B. *Collection Czech. Chem. Commun.* apud KOLASA, T.; WARDENCKI. Quantitative determination of hydroxylamine. *Talanta*, v. 21, p. 849-850, 1974.
- 61 TAKAHASHI, T.; SAKURAI, H. Coulometric titration of hydroxylamine and hydrogen peroxide by electrogenerated ceric ion. *Talanta*, v. 9, p. 189-194, 1962.
- 62 DAVIS, D.G. *Anal. Chem.*, v. 35, p. 1602, 1963. apud KOLASA, T.; WARDENCKI. Quantitative determination of hydroxylamine. *Talanta*, v. 21, p. 845-857, 1974.
- 63 MORRIS, M.D. ; LINGANE J.J. *J.Eletoanal. Chem.* apud KOLASA, T.; WARDENCKI. Quantitative determination of hydroxylamine. *Talanta*, v. 21, p. 850-851, 1974.

- 64 BURGER, K.; GAIZER, F.; SCHULEK, E. Analytical uses of bromine monochloride. Determination of hydroxylamine. Contributions to the bromic acid-hydrochloric acid reaction. *Talanta*, v. 5, p. 97-101, 1960.
- 65 YASHPHE, J.; HALPERN, Y.S.; GROSSOWICZ, N. A quantitative method for the differential determination of hydroxylamine and beta-aspartyl hydroxamate in mixtures. *Anal. Chem.*, v. 32, p. 518-520, 1960.
- 66 ERTEL, D.; WEINDEL, P. *Bestimmung von Hydroxylamin in Purex-Prozesslösungen*. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, May. 1984. (KfK-3668).
- 67 KOBAYASHI, Y. Spectrophotometric determination of cyclohexanone oxime in sulfuric acid solution of Epsilon-Caprolactam. *Anal. Chem.*, v. 38, n. 7, p. 917-919, 1966.
- 68 ARAÚJO, B. F., ALMEIDA, S. G., FORBICINI, S., MATSUDA, H. T.; ARAÚJO, J. A. *Estudo da redução eletrolítica do urânio-VI a urânio-IV em sistema nitrato*. São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, maio 1981. (IPEN-Pub-24).
- 69 COSTA, J. R. *Curso de introdução ao estudo dos ciclos de combustível*. São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, março 1972. (IPEN-Pub-21).