

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
VINCULADO À SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BERTHA FLOH  
INIS ref -- 4110

**ESTUDO DE COMPLEXAÇÃO DOS NITRATOS DE NITROSIL-RUTÊNIO COM TIOURÉIA.  
APLICAÇÃO À DESCONTAMINAÇÃO DE RUTÊNIO NA EXTRAÇÃO COM TBP-VARSOL  
NOS ESQUEMAS DO TRATAMENTO QUÍMICO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO**

**BERTHA FLOH**

**SÃO PAULO - 1977**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
VINCULADO À SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DE COMPLEXAÇÃO DOS NITRATOS DE NITROSIL-RUTÊNIO COM TIOURÉIA.  
APLICAÇÃO À DESCONTAMINAÇÃO DE RUTÊNIO NA EXTRAÇÃO COM TBP-VARSOL  
NOS ESQUEMAS DO TRATAMENTO QUÍMICO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO

BERTHA FLOH

TESE DE DOUTORAMENTO PARA A OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE "DOUTOR EM CIÊNCIAS" –  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO TECNOLOGIA NUCLEAR

ORIENTADOR: DR. ALCÍDIO ABRÃO

SÃO PAULO – 1977

à  
meus pais,  
moshê avraham, celso,  
dvorá batia, sandra,  
meus irmãos,

com carinho

*nas pessoas de rômulo ribeiro pieroni,  
alcídio abrão, josé adroaldo de araujo,  
harko tamura matsuda, ludmila federgrlln  
e constância pagano gonçalves da silva,  
agradeço a todos que, direta ou indire-  
tamente, colaboraram na execução deste  
trabalho.*

## SUMÁRIO

	pág.
RESUMO - ABSTRACT.....	i
I. INTRODUÇÃO.....	1
I. 1 - Produtos de fissão.....	4
I. 2 - Objetivo.....	6
II. O RUTÊNIO NAS DIVERSAS FASES DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO.....	8
II. 1 - Comportamento químico.....	8
II. 2 - Diminuição da extração do rutênio como produto de fissão na extração dos actinídeos com <u>TBP-diluyente..</u>	11
II. 2. 1 - Pré-tratamento das soluções de dissolução do combustível irradiado.....	12
II. 2. 1. 1 - Transformação dos nitratos $\text{RuNO}^{3+}$ em nitritos.....	12
II. 2. 1. 2 - Oxidação das espécies complexas de $\text{RuNO}^{3+}$ ....	12
II. 2. 2 - Agentes complexantes na diminuição da extração do rutênio.....	13
II. 2. 3 - Diminuição da extração do rutênio por TBP-diluyente pela variação das condições do sistema.....	14
II. 2. 4 - Aumento da descontaminação do rutênio na purificação final das soluções de urânio e plutônio.....	15
III. TIOURÉIA COMO COMPLEXANTE PARA O RUTÊNIO.....	17
III. 1 - Propriedades da tiouréia.....	17
III. 2 - O complexo rutênio - tiouréia.....	19
IV. REAGENTES. EQUIPAMENTOS. MÉTODOS ANALÍTICOS. TÉCNICA EXPERIMENTAL.....	21
IV. 1 - Reagentes.....	21
IV. 1. 1 - Síntese dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio.....	21
IV. 1. 2 - Soluções estoque de rutênio.....	22
IV. 1. 3 - Traçador $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ .....	25
IV. 2 - Equipamentos.....	27
IV. 3 - Métodos Analíticos.....	28

IV. 4	- Técnica experimental.....	28
IV. 4. 1	- Experimentos de extração.....	28
IV. 4. 2	- Experimentos de complexação.....	29
IV. 5	- Abreviação dos termos usados nesta tese.....	29
IV. 5. 1	- Definição de alguns termos relaciona - dos com a extração líquido-líquido....	30
V.	DADOS EXPERIMENTAIS.....	33
V. 1	- Estudo da extração das espécies complexas dos nitrato - tos de nitrosil-rutênio com TBP - varsol.....	34
V. 1. 1	- Influência da concentração de $\text{HNO}_3$ na fase aquosa de extração dos nitrato-com- plexos de $\text{RuNO}^{3+}$ com TBP - varsol.....	34
V. 1. 2	- Influência da concentração de TBP na ex- tração das espécies complexas de $\text{RuNO}^{3+}$	35
V. 1. 3	- Influência da relação volumétrica na ex- tração das espécies complexas de $\text{RuNO}^{3+}$ com TBP 40% - varsol.....	37
V. 1. 4	- Efeito da concentração do agente salifi- cador na fase aquosa de extração das es- pécies complexas de $\text{RuNO}^{3+}$ com TBP 40% - varsol.....	38
V. 1. 5	- Variação da velocidade de agitação na extração dos nitrato-complexos de nitro- sil-rutênio com TBP 40% - varsol.....	39
V. 1. 6	- Influência do tempo de contacto das fa- ses líquidas na extração das espécies complexas de nitrosil-rutênio com TBP 40% - varsol.....	40
V. 1. 7	- Influência da saturação do solvente na extração das espécies complexas de ni- trosil-rutênio.....	40
V. 1. 8	- Conclusões.....	42
V. 2	- Estudo da reversão do rutênio contido na fase orgâ - nica TBP - varsol com soluções de tiouréia.....	43
V. 2. 1	- Efeito da concentração do $\text{HNO}_3$ na F.A. de alimentação sobre a reversão do rutê- nio com tiouréia.....	44
V. 2. 2	- Influência da concentração de TBP na re- versão do rutênio com tiouréia.....	44
V. 2. 3	- Efeito da variação da velocidade de agi- tação na reversão do rutênio com tiouréia	46
V. 2. 4	- Conclusões.....	47

V. 3	- Estudo da reação de complexação entre os nitrato - complexos de nitrosil-rutênio e a tiouréia. Aplicação à descontaminação do rutênio das soluções de actinídeos similares às do processo Purex .....	48
V. 3. 1	- Influência da relação tiouréia/rutênio na reação de complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio.....	48
V. 3. 2	- Influência da agitação na reação entre os nitrato-complexos de nitrosil-rutênio e tiouréia. Extração dos compostos com TBP 40% - varsol.....	50
V. 3. 3	- Efeito da temperatura na reação de complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio com tiouréia. Extração dos complexos com TBP 40% - varsol.....	51
V. 3. 4	- Influência do tempo de reação na formação dos complexos $Ru(tu)^{2+}$ e $Ru(tu)_3$ . Comportamento de extração destas espécies com TBP 40% - varsol.....	51
V. 3. 5	- Influência do envelhecimento na extração dos complexos rutênio-tiouréia com TBP 40% - varsol.....	54
V. 3. 6	- Efeito da complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio com tiouréia na extração do urânio com TBP 40%-varsol.....	55
V. 3. 7	- Descontaminação do rutênio como complexo rutênio-tiouréia na extração do urânio com TBP 40% - varsol.....	56
V. 3. 8	- Conclusões.....	57
VI.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	59
VI. 1	- Indicação de um esquema para o tratamento de combustíveis de urânio irradiado.....	63
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

### RESUMO

Apresenta-se um novo método para o tratamento de combustíveis de urânio irradiado. O método, baseado no processo Purex, usa tiouréia para aumentar a descontaminação do rutênio.

Tiouréia em meio ácido mostra forte tendência à formação de compostos por coordenação. Esta característica serviu de fundamento para se transformar as espécies de nitrosil-rutênio em complexos  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|^{2+}$  e  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|_3$ , não extraídos por TBP-varsol. As condições ideais para a formação dos complexos rutênio-tiouréia são: relação tiouréia-rutênio (massa/massa) próxima de 42, 75°C, em 30 minutos e envelhecimento de 60 minutos. Os fatores de descontaminação do rutênio, para um único estágio de extração do urânio, são da ordem de 80-100. Estes valores elevados, comparados com os obtidos nos esquemas fundamentais do processo Purex (F.D. (Ru) = 10), indicam que o método é eficiente, simples e de baixo custo, além de não interferir com a extração dos actinídios.

Experimentos de reversão do rutênio, parcialmente coextraído com os actinídios, com tiouréia 100g/l, indicaram a possibilidade de sua remoção. Neste procedimento obtém-se, em dois estágios de reversão, uma descontaminação de pouco mais de 83,5% do produto de fissão rutênio.

### ABSTRACT

A new method for the treatment of spent uranium fuel is presented. It is based on the Purex Process using thiourea to increase the ruthenium decontamination factor.

Thiourea exhibits a strong tendency for the formation of coordination compounds in acidic media. This tendency serves as a basis to transform nitrosyl-ruthenium species into  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|^{2+}$  and  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|_3$  complexes which are unextractable by TBP-varsol. The best conditions for the ruthenium-thiourea complex formation were found to be: thiourea-ruthenium ratio (mass/mass) close to 42, at 75°C, 30 minutes reaction time and aging period of 60 minutes. The ruthenium decontamination factor for a single uranium extraction are ca. 80-100, not interfering with extraction of actinides. These values are rather high in comparison to those obtained using the conventional Purex Process (e.g. F.D. (Ru) = 10). By this reason the method developed here is suitable for the treatment of spent uranium fuels.

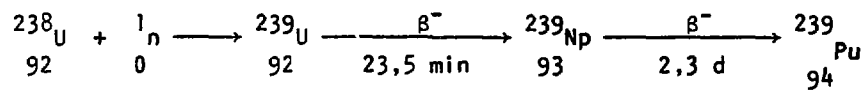
Thiourea (100g/l) scrubbing experiments of ruthenium, partially co-extracted with actinides, confirmed the possibility of its removal from the extract. With this procedure a decontamination greater than 83,5% for ruthenium as fission product is obtained in two stages.



### I. INTRODUÇÃO

Durante o funcionamento de um reator nuclear o combustível sofre transformações no estado físico, no teor em materiais físseis e na composição química. Estas modificações, adversas para o funcionamento do reator, ocorrem por uma função direta inerente à própria reação de fissão.

Na irradiação do urânio há a ação simultânea de dois fenômenos, refletindo-se por uma alteração progressiva de sua composição. O urânio-235, por reação de fissão com nêutrons térmicos, desaparece com o decorrer da irradiação dando origem aos produtos de fissão. O urânio-238, por reação de captura neutrônica e desintegrações beta, transforma-se sucessivamente em <sup>239</sup>U, <sup>239</sup>Np e <sup>239</sup>Pu segundo a reação:



Os fenômenos sofridos pelo combustível nuclear conferem um carácter ímpar à energia atômica. O combustível queimado após um período de utilização no reator ainda apresenta um conteúdo não desprezível de materiais, com um valor econômico significativo. Às vezes o valor econômico do combustível gasto é superior ao valor do próprio combustível não usado. Os combustíveis já irradiados e contendo uma quantidade de elementos físseis superior àquela antes da irradiação provêm dos reatores super-regeneradores ("breeders"). Nestes, os elementos férteis (<sup>238</sup>U ou <sup>232</sup>Th) transformam-se em elementos físseis, com um consumo inferior à capacidade de queima do próprio elemento combustível.

As operações de reaproveitamento do combustível parcialmente gasto completam todas as fases de fabricação e utilização associadas com o combustível nuclear, desde o beneficiamento do mineral até a refabricação. Esta possibilidade de reutilização do combustível nuclear deu origem ao nome ciclo do combustível, que caracteriza as transformações envolvidas nas aplicações dos materiais de interesse nuclear.

O tratamento do combustível irradiado ou reprocessamento diz respeito às fases de transformação química do combustível para o reapro-

veitamento econômico dos produtos (U, Pu ou Th) na sua reconstituição e reutilização.

Os fatores de descontaminação requeridos nas fases do reprocessamento variam de acordo com o tipo e a utilização posterior do combustível. Para reatores homogêneos é suficiente uma descontaminação parcial, tendo em vista a constante circulação do combustível líquido. Reduz-se ao mínimo o tempo de residência dos produtos de fissão (P.F.), deletérios, no sistema do reator, abrandando-se seus efeitos.

Nos reatores heterogêneos, os mais usados para a produção de energia, deve-se obter com o reprocessamento uma descontaminação quase total. Esta permitirá um manuseio direto do material recuperado, facilitando sobremaneira as operações de refabricação.

Todos os métodos químicos de separação, de um modo geral, podem ser empregados na recuperação e purificação dos produtos físséis e férteis nos combustíveis gastos. A escolha do método mais adequado dependerá do tipo de combustível, da taxa de queima, da radioatividade envolvida, da perda permissível de físséis e férteis, da especificação dos produtos finais e do custo global do processo.

No reprocessamento o esquema de separação para a obtenção dos actíndios deve reduzir as impurezas a níveis de partes por milhão (ppm) ou de partes por bilhão (ppb). As impurezas presentes nas soluções iniciais do processo são os produtos de fissão de elevada radioatividade e os metais provenientes dos revestimentos do elemento combustível. Estes materiais estruturais, em geral, constituem-se de ligas de zircônio, de aço inoxidável ou de alumínio e suas ligas. Na desmontagem e na dissolução do elemento combustível formar-se-ão espécies complexas de zircônio, de silício, de vários óxidos hidratados ou nitratos dos metais correspondentes.

Os principais critérios relacionados com a seleção do esquema de tratamento do combustível irradiado, referem-se a <sup>51</sup> :

- seletividade;
- estabilidade dos reagentes em relação aos danos de radiação;
- estabilidade dos reagentes em função da corrosão provocada aos equipamentos;
- baixos tempos de reação;
- segurança máxima no desenvolvimento das operações, tanto em relação aos operadores quanto à população.

Um processo para o tratamento de combustíveis irradiados é satisfatório se as perdas de materiais físséis e férteis limitarem-se a 0,1% e, se os fatores de descontaminação (F.D.) atingirem  $10^6$  a  $10^8$ <sup>47</sup>. Esta descontaminação refere-se à redução da atividade específica dos produtos de fissão, do início para o fim do processo.

Para que estes requisitos sejam preenchidos, o processo de separação requer uma especificidade elevada para os actinídios, operações simples e baixo custo.

A presença da intensa radiação não deve interferir com a seletividade dos reagentes e estes devem ser suficientemente estáveis sob as condições do processo.

No reprocessamento há uma convergência de fatores que transformam um processo de separação química em um conjunto de variáveis que fogem aos processos convencionais. São importantes as seguintes grandezas: prevenção aos riscos de criticalidade, redução dos volumes dos efluentes radioativos, máxima segurança contra a possibilidade de acidentes e custos operacionais compatíveis.

O processo Purex ("Plutonium Uranium Refining by Extraction")<sup>25,26,32,36</sup> é o que mais se aproxima das condições exigidas, dentre os processos químicos de separação, para a recuperação dos actinídios dos combustíveis irradiados de urânio. Ele é um processo contínuo de separação líquido-líquido que usa o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator responsável pela extração dos nitratos de urânio-VI e de plutônio-IV. Os nitratos dos P.F., em sua maior parte, permanecem na fase aquosa residual.

Em relação a outros processos para o tratamento de combustíveis irradiados que usam a técnica de separação por extração com solventes orgânicos<sup>28,34,46</sup>, o TBP é menos volátil e tem um ponto de fulgor superior ao da hexona, agente extrator do processo Redox<sup>46</sup>; tem ainda uma afinidade superior aos demais agentes extractores com respeito à extração dos actinídios<sup>28,34</sup>.

As fases do processo Purex são, resumidamente, as seguintes:

- 1) Operações preliminares, comumente designadas operações de "head-end":-
  - desmontagem do elemento combustível por métodos mecânicos e/ou químicos, conforme o tipo de combustível;

- dissolução do combustível com ácido nítrico;
- pré-tratamentos das soluções de dissolução para a remoção dos P.F. com possibilidade de extração por TBP (Ru e Zr);
- ajuste das concentrações dos constituintes da fase aquosa de alimentação ("feed adjustment").

2) Separação de urânio e plutônio por extração com TBP-diluen - te:-

- separação conjunta dos nitratos de urânio-VI e plutônio-IV dos produtos de fissão - 1º ciclo: codescontaminação;
- partição U-Pu baseada na redução do Pu-IV a Pu-III, espécie não extraída por TBP - 2º ciclo: partição;
- ciclos de purificação para uma remoção adicional das impurezas contidas nas soluções aquosas de urânio e plutônio.

3) Purificação final ou operações de "tail-end", responsáveis pela purificação total, concentração e transformação dos produtos de acordo com a sua utilização posterior.

Faz-se, em geral, a purificação e concentração das soluções de urânio por cromatografia de adsorção em colunas de sílica-gel, enquanto que para o plutônio usam-se colunas de resinas aniônicas<sup>47</sup>.

As três fases descritas correspondem ao processo Purex básico, havendo variações de acordo com as necessidades da instalação e as restrições quanto à pureza do urânio e plutônio recuperados, conforme os métodos usados na refabricação.

Os fluxogramas de processo nas instalações e laboratórios de reprocessamento mostram estágios adicionais, visando uma melhoria nos fatores de descontaminação dos nuclídeos de fissão rutênio e zircônio<sup>27,40,43,58,67,71</sup>.

I. 1 - Produtos de fissão

A mistura dos produtos de fissão presente no combustível irradiado compreende os elementos de números atômicos 30 (zinco) a 66 (disprósio). Na Tabela I tem-se a composição química aproximada de urânio irradiado<sup>34</sup>.

TABELA I: Composição química aproximada de urânio irradiado (uma tonelada) por 300 dias a uma taxa de queima de 1000 MWD/t. Período de desativação: 100 dias

ELEMENTO	MASSA APROXIMADA, g	ATIVIDADE $\beta + \gamma$ , Ci*
U	998000	-
Pu	800	-
Cs	110	13100
Sr	40	41500
Ba	40	4200
Y	20	51000
La	40	-
Ce	100	174000
Pr e outros elementos das terras raras	155	15000
Zr	115	112000
Nb	5	203000
Mo	85	-
Tc	25	-
Ru	55	37000
Rh	12	-
outros elementos	40	2000
		<u>Atividade total: 652800 Ci</u>

\* A atividade dos descendentes de meias-vidas curtas de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  e  $^{106}\text{Ru}$  inclui-se na atividade destes nuclídeos.

As soluções obtidas nas operações preliminares têm uma contaminação não radioativa que não causa maiores dificuldades durante a separação por extração com TBP. Estas impurezas "frias" compõe-se de produtos de fissão estáveis, de produtos de corrosão e dos aditivos inertes juntados às soluções, especialmente floculantes.

Dos produtos de fissão radioativos, parte é eliminada durante a dissolução nítrica, sob a forma de gases ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{103-106}\text{RuO}_4$ ). Os elementos pertencentes aos grupos I, II e III da tabela periódica formam íons hidratados na dissolução, quase não sendo extraídos por TBP. Dos

produtos de fissão remanescentes, são de interesse especial os nuclídeos  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  e  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ . Estes radionuclídeos têm um comportamento químico complexo e, em consequência, aparecem em quase todas as soluções do tratamento químico para a separação dos actinídeos do combustível irradiado<sup>40,59,75</sup>.

O zircônio hidroliza-se formando íons complexos dos tipos  $\text{ZrO}^{2+}$  e  $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$ ; o cátion simples  $\text{Zr}^{4+}$  só se encontra em soluções fortemente ácidas<sup>28,59</sup>.

O rutênio, elemento estudado neste trabalho, apresenta-se sob a forma de íons complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$ , comumente denominado nitrosil-rutênio. Estas espécies catiônicas de rutênio formam complexos com muitos ânions, especialmente  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{OH}^-$ <sup>13,63,71</sup>. Os nitrato-complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  são parcialmente extraídos por TBP<sup>31,69</sup> durante a separação dos actinídeos do combustível irradiado. Apesar de baixos os valores de extração das espécies complexas do rutênio<sup>28,52</sup>, a sua contaminação é suficientemente elevada para trazer problemas na manipulação dos actinídeos recuperados.

## I. 2 - Objetivo

A descontaminação do rutênio durante as fases do tratamento do combustível irradiado é um fator que influi diretamente nos custos da recuperação dos produtos físseis e férteis. A elaboração de um esquema que reduza a extração do rutênio é, por conseguinte, de real importância para a elaboração do fluxograma de processo, tornando-o conveniente ao tratamento de combustíveis irradiados.

O Instituto de Energia Atômica de São Paulo, por intermédio do Centro de Engenharia Química, houve por bem criar um grupo de estudos voltado ao desenvolvimento e à implantação de processos na área de reprocessamento. Este trabalho é uma colaboração ao estabelecimento do fluxograma para o tratamento de combustíveis de urânio irradiado.

Os estudos relativos ao comportamento das espécies complexas de nitrosil-rutênio na extração com TBP-varsol, a diminuição da extração do rutênio por complexação com tiouréia e o uso da tiouréia como meio de reverter o rutênio das fases orgânicas foram os métodos investigados nesta tese, com a finalidade de se aumentar a descontaminação do rutênio das soluções de urânio irradiado. Até a presente data não há, na literatura

especializada, nenhum estudo que evidencie a formação de complexos rutênio-tiouréia quando rutênio se encontra como espécies de nitrosil-rutênio.

Tiouréia é um reagente com características potenciais para uso na remoção do rutênio das fases orgânicas. Baseando-se nesta propriedade, elaborou-se um novo procedimento para se adquirir uma descontaminação adicional do rutênio. Orientou-se o estudo também para sua aplicação na lavagem dos solventes carregado e exaurido para retorno aos ciclos de extração dos actinídeos.

## II. O RUTÊNIO NAS DIVERSAS FASES DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

### II. 1 - Comportamento químico

Durante a reação de fissão do urânio por irradiação com nêutrons térmicos há a formação do rutênio sob a forma de duas espécies radioisotópicas<sup>24</sup>:

$^{103}\text{Ru}$  ..... meia-vida = 39,5 dias ..... rendimento de fissão = 2,9%

$^{106}\text{Ru}$  ..... meia-vida = 369 dias ..... rendimento de fissão = 0,4%

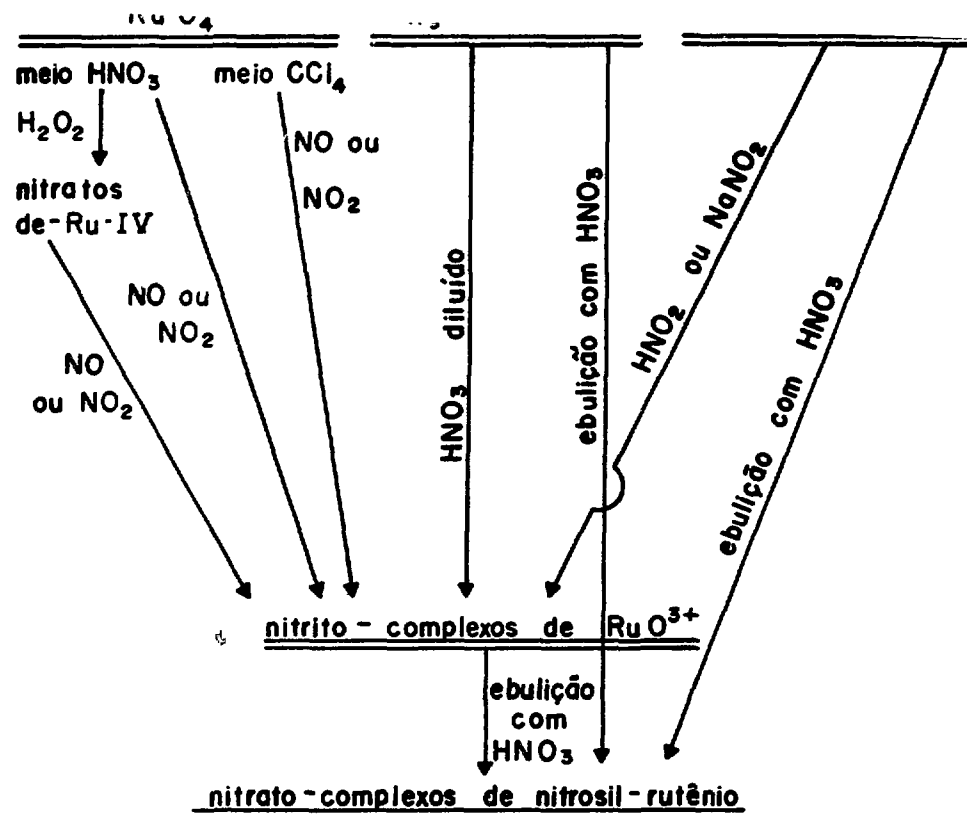
Rutênio ocorre em todos os estados de oxidação, de zero a oito, salvo o monovalente<sup>71</sup>. No tratamento químico de combustíveis irradiados faz-se sua dissolução com ácido nítrico. Nestas condições o rutênio deveria permanecer sob o estado de oxidação tetravalente, como  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$  solúvel e  $\text{RuO}_4$ , volátil. Na realidade isto não ocorre em relação ao  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$  porque há a evolução de gases nitrosos, por decomposição do  $\text{HNO}_3$  e presença de nitritos, adicionados à solução de dissolução para estabilizar o plutônio sob a forma de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ .

Em condições normais de dissolução o rutênio apresenta-se como  $\text{RuO}_4$  e nos mais diversos complexos catiônicos de nitrosil-rutênio<sup>13,29,63,71</sup>. O  $\text{RuO}_4$ , volátil, aparece junto aos outros produtos gasosos de fissão.

Na formação dos complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  os ligantes mais comuns são:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>63</sup>. Identificou-se também um grande número de complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  contendo  $\text{NH}_3$ , íons de haletos,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ <sup>29</sup>.

O esquema seguinte resume a formação, em meio aquoso, dos nitrato- e nitrito-complexos de nitrosil-rutênio<sup>29</sup>.





A Tabela II mostra as características dos diversos complexos de  $RuNO^{3+}$  que se convertem facilmente uns nos outros, coexistindo em equilíbrio nas soluções do tratamento químico do combustível irradiado. Quaisquer alterações, por menores que sejam, induzem ao estabelecimento de um novo equilíbrio, com a formação de outros complexos<sup>12,15,29,31,52</sup>.

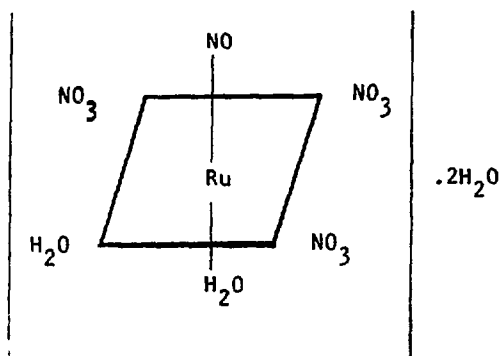
FLETCHER e colaboradores, em Harwell, foram os primeiros pesquisadores a se dedicar ao estudo do comportamento dos complexos de nitrosil-rutênio no tratamento de combustíveis irradiados<sup>12,13,28,29,31,63</sup>.

Dos estudos iniciados por FLETCHER<sup>28</sup>, assim como daqueles que os seguiram<sup>14,64,65,69</sup>, pode-se concluir que o tri-nitrato de nitrosil-rutênio é o responsável pela contaminação de rutênio nos ciclos do processo Purex. As técnicas para esta comprovação foram as mais diversas possíveis, dentre elas: cromatografia em papel<sup>12</sup>, troca iônica<sup>30,73</sup>, extração com solventes orgânicos<sup>12,52,75</sup> e complexação<sup>16</sup>. O solvato formado entre o tri-nitrato de  $RuNO^{3+}$  e o TBP tem provavelmente a seguinte fórmula:  $RuNO(NO_3)_3 \cdot 2TBP$ <sup>12,14,52,56</sup>.

TABELA II: Complexos de nitrosil-rutênio<sup>29</sup>

COMPOSTO	CARACTERÍSTICA
hidróxido de $\text{RuNO}^{3+}$	sólido castanho escuro, peptiza-se por água, ácidos e álcalis, quando recentemente precipitado.
sulfeto de $\text{RuNO}^{3+}$ , hidratado	sólido castanho escuro, insolúvel em água, ácidos e álcalis diluídos.
$ \text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}_2 .2\text{H}_2\text{O}$	sólido róseo-avermelhado, deliquescente, solúvel em água, cetonas, álcoois e éteres.
$ \text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2 $	sólido castanho-avermelhado, deliquescente, solúvel em água, éteres e cetonas.
$ \text{RuNONO}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 $	sólido castanho, higroscópico, solúvel em água, pouco solúvel em cetonas e insolúvel em éteres.
$(\text{RuNO})_2\text{NO}_3(\text{OH})_5$	sólido castanho, solúvel em água, insolúvel em cetonas de cadeia curta e em éteres.
nitrato-complexos polinucleares, hidratados	sólidos castanhos solúveis em água e cetonas, dependendo da composição e método de separação.
$\text{Na}_2 \text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH} .2\text{H}_2\text{O}$	sal cristalino alaranjado, solúvel em água, cetonas e álcoois.
$\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$	sólido castanho-alaranjado, deliquescente, formado somente sob condições anidras; solúvel em cetonas, éteres e álcoois.
$\text{RuNONO}_3\text{C}_2\text{O}_4.\text{H}_2\text{O}$	sólido rosa escuro, solúvel em água, insolúvel em solventes orgânicos.
$ \text{RuNONO}_3\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3 $	sólido alaranjado, solúvel em água.
$\text{H}_2(\text{RuNOCl}_4\text{OH}).2\text{H}_2\text{O}$	sólido vermelho, deliquescente, solúvel em água e em álcoois.

A estrutura mais provável do tri-nitrato de nitrosil-rutênio é<sup>12,13,29,31,63,69</sup> :



De uma maneira geral estabelece-se que a presença de grupos nitrato na molécula favorece a extração do complexo por TBP, enquanto que nitritos a inibem<sup>41</sup>.

Espécies hidrolizadas de zircônio, sílica-gel e óxidos hidratados de alumínio ou de magnésio, provenientes do ataque químico ao revestimento do elemento combustível, tendem a acumular-se nos equipamentos de extração e também nas interfaces. Além disso, estas suspensões podem adsorver outras espécies existentes no sistema líquido-líquido. As espécies complexas de rutênio são adsorvidas por sólidos inorgânicos em suspensão<sup>4,30,53</sup>. Deste modo, é de todo desejável que se remova o produto de fissão rutênio, nos pré-tratamentos anteriores ao ajuste da fase aquosa para a extração dos actinídeos existentes no combustível irradiado.

## II. 2 - Diminuição da extração do rutênio como produto de fissão na extração dos actinídeos com TBP-diluyente

As soluções do tratamento do combustível irradiado provenientes das operações preliminares e aquelas dos ciclos de extração têm sólidos em suspensão. A maior parte destes sólidos não traz problemas para sua eliminação. Todavia, os compostos formados por espécies complexas de zircônio e rutênio são de difícil remoção.

Operações de centrifugação e filtração são os métodos mais simples para a retirada dos sólidos das soluções do processo. Na prática,

contudo, há riscos em se centrifugar soluções de elevada radioatividade. Por outro lado, é somente parcial a coagulação do zircônio e a adsorção do rutênio nestes precipitados.

Para a simplificação das operações do reprocessamento procura-se eliminar o rutênio, reduzindo-se a sua extração pelo TBP-diluyente.

## II. 2. 1 - Pré-tratamento das soluções de dissolução do combustível irradiado

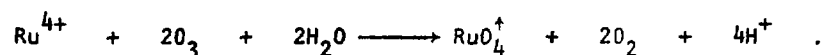
### II. 2. 1. 1 - Transformação dos nitratos de $\text{RuNO}^{3+}$ em nitritos

As espécies complexas de nitritos de  $\text{RuNO}^{3+}$  são relativamente estáveis em soluções aquosas e insolúveis em TBP<sup>35</sup>. Por esta característica ASHWORTH<sup>54</sup> sugeriu o tratamento das soluções de dissolução com vapores nitrosos ou com soluções de nitritos. Neste método há uma redução de 50 para 20% na extração dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio. Conseguiu-se resultado semelhante em teste efetuado na instalação norueguesa de Kjeller<sup>41</sup>.

Na descrição do fluxograma de processo de La Hague<sup>22</sup> menciona-se um dos métodos mais simples de pré-tratamento. Em seguida à dissolução do combustível, a solução é transferida do dissolvedor para um recipiente, o qual pode ser aquecido a 100°C. Ao se atingir esta temperatura insufla-se oxigênio, formando-se espécies complexas de nitritos de  $\text{RuNO}^{3+}$ , não afins com TBP. A publicação não faz referência aos fatores de descontaminação obtidos.

### II. 2. 1. 2 - Oxidação das espécies complexas de $\text{RuNO}^{3+}$

HARMON<sup>33</sup> baseou-se na propriedade de volatilização do  $\text{RuO}_4$  para remover rutênio das soluções de dissolução, insuflando ozônio. A reação abaixo serviu de fundamento para a elaboração dos experimentos:



Por este processo não se consegue uma boa descontaminação para

o rutênio. São necessários grandes excessos de ozônio, altas temperaturas e longos tempos de reação, em virtude da baixa capacidade do ozônio em oxidar o rutênio.

Permanganato<sup>23</sup> é um oxidante que pode substituir o ozônio. Ele é mais eficiente que o ozônio na oxidação do rutênio e além disso forma-se o dióxido de manganês como produto da reação.  $MnO_2$  é um sólido com características de adsorvente; assim, pode remover o rutênio que não reagiu e também outros produtos de fissão. Mas neste procedimento introduzem-se íons estranhos ao processo e há um aumento dos volumes dos efluentes de alta radioatividade.

O peróxido de hidrogênio em  $HNO_3$  3M não tem efeito algum na oxidação do rutênio<sup>44</sup>. Em  $HNO_3$  6M o  $H_2O_2$  reduz em 30% a extração das espécies complexas de  $RuNO^{3+}$ . Com  $HNO_3$  12M +  $H_2O_2$ , em 30 minutos, 90% do rutênio contido nas soluções de dissolução transformam-se em espécies não extraíveis por TBP.

Os métodos de oxidação dos nitrato-complexos de  $RuNO^{3+}$  para transformação em espécies não extraídas ou por volatilização do  $RuO_4$  são pouco convenientes. O tetróxido é instável e os oxidantes usados geralmente decompõem-se e, rapidamente, formam-se espécies extraíveis pelo TBP<sup>41</sup>.

## II. 2. 2 - Agentes complexantes na diminuição da extração do rutênio

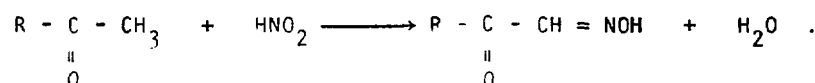
Na literatura há uma grande variedade de agentes complexantes indicados para diminuir a extração das espécies complexas de  $RuNO^{3+}$  por TBP<sup>16,73,75</sup>.

SCHULZ<sup>53</sup>, em 1957, propôs a adição de compostos orgânicos sulfurados às soluções aquosas do processo Purex. Mercaptanas, tioéteres ou dissulfetos de alquila são os reagentes indicados para a complexação do rutênio, que em seguida à reação é adsorvido em colunas de sílica-gel. Da mesma forma, utilizou-se o-fenantrolina e piridina na complexação do rutênio para transformá-lo em espécies insolúveis em TBP-dilúente<sup>75</sup>.

O uso da hidrazina ( $N_2H_4$ ) na descontaminação do rutênio surgiu das investigações realizadas em Harwell<sup>72</sup>, para a purificação do urânio pelo processo Butex. Neste, o agente extrator é o éter dibutóxi-dietílico (butex). Demonstrou-se que  $N_2H_4$  provoca o deslocamento do grupo ni-

trótilo dos nitratos de  $\text{RuNO}^{3+}$ , formando espécies não extraíveis. O processo é limitado por desenvolver-se à ebulição por longos períodos e também por reduzir o Pu-IV a Pu-III, espécie não extraída por TBP.

Nos laboratórios de Oak Ridge<sup>20,21</sup> realizaram-se experimentos de descontaminação de rutênio e zircônio, pela complexação destes elementos com cetoximas. A reação é feita a quente com adição de ácido nitroso e cetonas às soluções de dissolução:



Neste processo o fator de descontaminação do rutênio foi próximo de 17, não havendo nenhuma influência sobre a extração dos actinídeos, tanto para o processo Purex quanto para o Thorex. Os resultados com oximas foram pouco satisfatórios.

JOON & DEURLOO<sup>37</sup> pesquisaram, em escala de laboratório, a influência de 15 compostos orgânicos, dentre os quais a tiouréia, como complexantes para o rutênio. Dos reagentes estudados, o sal sódico do ácido 1-(o-arsônio -fenil-azo)-2-naftól-3,6 dissulfônico (thoron) e os ácidos mandélico, benzo-hidroxâmico e fenil-arsônico mostraram-se ineficientes, aumentando a extração do zircônio e rutênio. Entretanto, os autores consideram estes resultados indicativos. Somente com um estudo criterioso das reações de complexação do rutênio é que se poderá avaliar o comportamento de extração das espécies formadas.

### II. 2. 3 - Diminuição da extração do rutênio por TBP-diluyente pela variação das condições do sistema

Consegue-se uma melhoria na descontaminação do rutênio das soluções do processo Purex alterando-se as condições das variáveis do processo. KARRAKER<sup>38</sup> sugere o uso do ácido nítrico em duas fases de lavagem do extrato orgânico carregado com actinídeos: a primeira à temperatura ambiente, para a remoção do Zr-Nb e a segunda, a 70°C, para a reversão do Ru, que deste modo se tornaria insolúvel em TBP.

FLANARY & FRASHER<sup>27</sup> verificaram que uma solução de alimenta-

ção com acidez 2M favorece a descontaminação do Ru, no 1º ciclo de co-descontaminação do U e Pu do processo Purex.

No fluxograma de tratamento de combustíveis irradiados na célula quente Cyrano, de Fontenay-aux-Roses, lava-se a fase orgânica do 1º ciclo com  $\text{HNO}_3$  3M, que reverte o rutênio<sup>17</sup>.

Elevando-se a temperatura de extração a 70°C, aumenta-se em 100 o fator de descontaminação do rutênio<sup>19,47,64</sup>. Todavia, há uma diminuição na descontaminação do zircônio, além da degradação do TBP-diluyente.

SCHLEA & JENNINGS<sup>65</sup> mostraram que a diminuição dos tempos de residência influi favoravelmente na descontaminação do rutênio.

Os coeficientes de distribuição do rutênio decrescem com o aumento da concentração de actinídeos e de nitratos (agente salificador) na fase aquosa de alimentação<sup>25,35</sup>.

#### II. 2. 4 - Aumento da descontaminação do rutênio na purificação final das soluções de urânio e plutônio

Após a separação e purificação do urânio e plutônio pelo TBP, várias instalações<sup>47</sup> introduzem etapas adicionais para melhorar a descontaminação dos produtos de fissão. Operações em colunas de sílica-gel e de resinas aniônicas<sup>3,19,26,35</sup> são os procedimentos usuais. Dentre os trocadores inorgânicos, os de maior eficiência são os óxidos de zircônio, de manganês, de chumbo e o carvão ativado e o sulfeto de antimônio<sup>48,50</sup>.

Nos ciclos de purificação final do plutônio por extração com trilaurilamina (TLA) obtêm-se descontaminações elevadas de rutênio e zircônio<sup>8,60</sup>. Entretanto, o uso de ácido sulfúrico para reverter o plutônio torna este processo desaconselhável para instalações de grande porte<sup>40</sup>.

PROHASKA<sup>57</sup> propõe a descontaminação do rutênio das soluções finais do processo Purex por adição de tiouréia e aquecimento a 90°C, por 30 minutos. As soluções de urânio e de plutônio pré-tratadas são, em seguida, percoladas em colunas de resinas carboxílicas. Este procedimento aumenta em 10 o fator de descontaminação do rutênio.

O exame dos métodos propostos e aqui comentados mostram que o problema, para se aumentar a descontaminação do rutênio das soluções do

processo Purex, é de difícil resolução. O comportamento químico deste elemento é o responsável por esta dificuldade. O estudo das espécies complexas do rutênio, para um maior esclarecimento de sua química em solução, a despeito da existência de uma vasta literatura sobre o assunto, é sempre uma colaboração desejável.

Na primeira parte do trabalho aqui apresentado estudou-se a extração das espécies complexas de nitrosil-rutênio com TBP-varsol. Nos estudos seguintes verificou-se o comportamento das espécies de rutênio-tio-uréia, tanto numa fase de pré-tratamento das soluções aquosas para a extração do urânio quanto na reversão do rutênio extraído pelo TBP. Neste trabalho usa-se o termo reversão ao invés de re-extração, um neologismo que representa o retorno da espécie contida na fase orgânica para uma nova fase aquosa|.



### III. TIOURÉIA COMO COMPLEXANTE PARA O RUTÊNIO

#### III. 1 - Propriedades da tiouréia

Tiouréia ou tiocarbamida(tu) apresenta a fórmula  $\text{>S} = \text{C} (\text{NH}_2)_2$ , peso molecular 76,11, sendo um composto cristalino branco, muito solúvel em água e em álcool, mas insolúvel em éter. Seu ponto de fusão é 174-176°C. Uma solução aquosa de tiouréia tem carácter neutro.

Em meio ácido tiouréia mostra forte tendência à formação de compostos por coordenação com íons metálicos, dando origem a complexos do tipo amin.

Tiouréia é um complexante cujas propriedades vêm sendo utilizadas de há muito em química analítica, especialmente em métodos espectrofotométricos. SANDELL<sup>61</sup> determinou pequenas quantidades de ósmio, baseada na coloração rósea desenvolvida com a tiouréia. AYRES & WELLS<sup>6</sup> apresentaram um estudo espectrofotométrico pormenorizado do sistema ósmio-tiouréia e o efeito do complexo Ru-tu como interferente.

Numerosos cátions e ânions reagem com tiouréia produzindo reações coloridas. Dos metais do grupo da platina, o complexo  $[\text{Os}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  forma-se por reação da tiouréia com o sal do ácido hexacloro ósmico, dando uma solução rósea-avermelhada brilhante<sup>62</sup>;  $[\text{Rh}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ , um sólido cristalino amarelo, é o produto da reação entre tiouréia e  $\text{Na}_3(\text{RhCl}_6)$ <sup>66</sup>. Os complexos de Ir-III-tu originam-se na reação entre os cloretos de Ir-IV,  $\text{H}_2\text{S}$  e o ligante. Obtêm-se  $[\text{Ir}(\text{tu})_6]\text{Cl}_2$ , verde oliva,  $[\text{Ir}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2\text{Cl}$ , vermelho e os complexos alaranjados:  $[\text{NH}_4][\text{Ir}(\text{tu})_2\text{Cl}_4]$  e  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{tu})\text{Cl}_5]$ <sup>42</sup>.

Tiouréia tem uma capacidade redutora relativamente forte. Oxida-se em soluções ácidas a dissulfeto de formamida, comportando-se como um sal.

Tiouréia é estável em temperaturas próximas de 25°C. Acima desta temperatura, há uma decomposição gradual, com formação de sulfidreto. Esta propriedade é útil para a precipitação "in situ" de sulfetos; assim precipitou-se cádmio, chumbo e outros sulfetos de metais pesados<sup>9,74</sup>.

ABRÃO<sup>1</sup> desenvolveu um método de separação de cobre usando a tiouréia como fonte geradora de sulfetos. O sulfeto de cobre é precipitado pelo rompimento do complexo Cu-EDTA, pela hidrólise da tiouréia. O produto da reação mostra-se com ótimas características de filtrabilidade e sem o desagradável odor do sulfidreto.

POLLARD<sup>55</sup> descreveu a precipitação dos sulfetos de metais do grupo da platina com tiouréia. O método analítico consiste da evaporação dos cloretos (0,1 mg metal/ml) com ácido sulfúrico até a evolução de SO<sub>3</sub>. Ao resíduo, dissolvido em água, adicionam-se cristais de tiouréia e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, precipitando-se os sulfetos a 120-140°C.

Em sua maior parte, os complexos formados pela tiouréia são de carácter catiônico. Alguns são extremamente estáveis. Há poucos exemplos em que se formam complexos aniônicos. BERG & SENN<sup>10</sup> demonstraram que o complexo Ir-IV-tu é aniônico, enquanto que Rh-III-tu é de natureza catiônica. Assim, propuseram um método simples de separação Ir-Rh.

ABRÃO<sup>2</sup> estudou criteriosamente o comportamento da tiouréia como complexante de vários elementos, frente à extractibilidade com aminas de cadeia longa. O trabalho demonstra que a tiouréia libera o H<sup>+</sup> da molécula, formando com metais cátions não extraíveis por tri-n-octilamina. Esta amina tem um mecanismo de extração similar àquele das resinas aniônicas. Segundo o mesmo princípio, soluções de tiouréia são úteis na reversão de espécies aniônicas da fase orgânica. Neste caso, ocorre uma indução à formação de complexos catiônicos tiouréia-metal com tendência de deixar a amina. Ânions de uma solução aquosa transformam-se em complexos positivos, não sendo extraídos por tri-n-octilamina. Os elementos mais fortemente complexados por tiouréia são: Ag-I, Tl-III, Hg-II, Cu-II, Au-III, Pd-II, Pt-IV e Ru-III. Estes complexos são completamente inibidos na extração com a amina.

Forma-se <sup>206</sup>Bi livre de carregador por irradiação de alvos de Pb com deuteronis. Separa-se Pb de Bi por complexação do Bi com tiouréia e extração da espécie Bi-tu no sistema TPB - HClO<sub>4</sub><sup>68</sup>. CERRAI & TESTA<sup>18</sup> usaram o sistema TBP-tiouréia-HClO<sub>4</sub> para a separação de níquel, bismuto e paládio.

A separação e enriquecimento de ouro de uma mistura contendo Zn-II, Co-II, Ni-II, Fe-III, Sb-III, Cu-III, Bi-III, Pd-II e Ag-I pode se realizar por cromatografia de extração no sistema TBP-tiouréia-HClO<sub>4</sub><sup>49</sup>. [Au(tu)]ClO<sub>4</sub>.4TBP permanece na coluna, enquanto que Fe-II, Sb-III e

Cu-III são eluídos com água e, Pd-II-tu e Bi-II-tu com água e  $\text{HClO}_4$  0,5M, respectivamente. A remoção total de Ag-I-tu afeta a retenção de Au-tu.

### III. 2 - O complexo rutênio-tiouréia

WHÜHLER & METZ<sup>77</sup>, em 1924, propuseram a tiouréia como reagente nas determinações colorimétricas de rutênio. Compostos Ru-III-tu são amarelos em meio alcalino, segundo YOE<sup>79</sup>. WÖLBLING & STEIGER<sup>76</sup> dão ao agrupamento  $>\text{C} = \text{S}$  a responsabilidade pelo desenvolvimento da coloração.

$\text{RuCl}_3$  forma com tiouréia um complexo cujo pico de máxima absorção situa-se em 620 nm. O método analítico tem uma sensibilidade de 2 a 15  $\mu\text{gRu/ml}$ <sup>7</sup>. O complexo forma-se em 10 minutos, a 85°C, permanecendo estável pelo menos 24 horas. Em soluções concentradas aparece um precipitado escuro, num envelhecimento de 48 horas.

YAFFE & VOIGT<sup>78</sup> verificaram que tanto Ru-III quanto Ru-IV, em  $\text{HClO}_4$ , formam complexos azuis-esverdeados com tiouréia. O estudo espectrofotométrico mostrou que se formam dois complexos, nos quais o rutênio é trivalente:  $\text{Ru}[\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)]^{2+}$  e  $\text{Ru}[\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_3$ . As suas constantes de formação são: monotiouréia-rutênio =  $16,3 \pm 0,5$  e tritiouréia-rutênio =  $5,3 \pm 0,1$ . As moléculas de tiouréia ligam-se ao átomo central de rutênio pelo enxofre.

KNIGHT e colaboradores<sup>39</sup> estudaram a complexação de seis tio-compostos com metais do grupo da platina, para fins analíticos. Ru-s-difenil-tiouréia tem um pico de máxima absorção em 630 nm, para concentrações de 6 a 18  $\mu\text{gRu/ml}$ .

AVTOKRATOVA<sup>5</sup> em sua revisão sobre a química analítica do rutênio cita a não formação de complexos tu-Ru, quando rutênio encontra-se como espécie  $\text{RuNO}^{3+}$ .

No presente trabalho mostra-se um estudo das variáveis que intervêm na complexação dos nitrato-complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  pela tiouréia, com o objetivo de reduzir a extração do rutênio por TBP.

Como se viu no capítulo II, os produtos de fissão rutênio e zircônio são os responsáveis por operações adicionais nos ciclos do processo Purex. Especialmente o rutênio, pela complexidade de sua química em solução, mostra-se refratário aos tratamentos para sua remoção total. Este comentário pode ser bem exemplificado quando se observam os fatores de descontaminação obtidos no reprocessamento. Nota-se que há um fator de descontaminação global para os produtos de fissão da ordem de  $10^6$  a  $10^8$  e, fatores de descontaminação parciais para o rutênio e para o zircônio, sempre de menor grandeza que o global<sup>24,32,47,70</sup>.

Procurando aumentar o fator de descontaminação do rutênio das soluções contendo urânio e simulando as soluções do processo Purex, resolveu-se usar tiouréia para complexar rutênio, transformando-o em espécies não solvatadas por TBP.

## IV. REAGENTES. EQUIPAMENTOS. MÉTODOS ANALÍTICOS.

## TÉCNICA EXPERIMENTAL

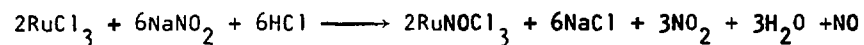
IV. 1 - Reagentes

Soluções de rutênio: obtidas a partir do pentacloro-rutenato-III de amônio mono-hidratado:  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , grau analítico. Procedência: Johnson Mathey Chemicals Limited, Inglaterra.

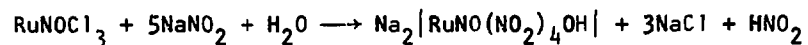
## IV. 1. 1 - Síntese dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio

Preparados segundo o método descrito por FLETCHER<sup>29</sup>, correndo às seguintes etapas:

- preparação do cloreto de rutênio-III ( $\text{RuCl}_3$ ): dissolução do pentacloro-rutenato-III de amônio mono-hidratado com HCl, a quente;
- preparação do tricloreto de nitrosil-rutênio ( $\text{RuNOCl}_3$ ): adição lenta de quantidade estequiométrica de  $\text{NaNO}_2$  à solução de  $\text{RuCl}_3$ , à ebulição, conforme a reação:



- preparação do sal dissódico do ácido hidróxi-tetranitrato de nitrosil-rutênio,  $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ : adição vagarosa de  $\text{NaNO}_2$  em excesso à solução de  $\text{RuNOCl}_3$ , a 80°C, em pH = 7,



- transformação do  $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  em nitrato-complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$ : adição de  $\text{HNO}_3$  8M ao sal dissódico do ácido correspondente, à ebulição, 30 minutos.

A Tabela III mostra as características dos diversos complexos obtidos durante a síntese e sua caracterização.

TABELA III: Características dos compostos obtidos na síntese dos nitratos de nitrosil-rutênio. Concentração final:  $10^{-4}M$  em Ru.

COMPOSTO	COR DA SOLUÇÃO RECÉM-PREPARADA	CARACTERIZAÇÃO
$RuCl_3$	castanha	$RuCl_3$ + tiouréia Espectro de absorção do complexo Ru-tu ( <u>Figura 1</u> ): $\lambda = 650nm$
$RuNOCl_3$	castanha-avermelhada	com solução de NaOH, a quente, forma-se um precipitado gelatinoso, quase preto
$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]$	alaranjada	com $HNO_3$ diluído, a quente, há a evolução de gases nitrosos; evaporando-se à secura obtêm-se cristais alaranjados, solúveis em água, acetona e álcool
nitratos de $RuNO^{3+}$	rósea-avermelhada	espectro de absorção ( <u>Figura 2</u> ): $\lambda = 490nm$

#### IV. 1. 2 - Soluções estoque de rutênio

Preparadas conforme o procedimento descrito na síntese dos nitratos de nitrosil-rutênio:

solução 1 : concentração  $5 \times 10^{-3}M$  Ru em  $HNO_3$  0,6M;

solução 2 : concentração  $10^{-2}M$  Ru em  $HNO_3$  7,3M.

Estas soluções serviram para a preparação de todas as outras usadas na parte experimental, por diluição e acerto da concentração de  $\text{HNO}_3$ .

Nestas soluções adicionou-se traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  para se ter atividades finais próximas de  $1 \mu\text{Ci/ml}$ .

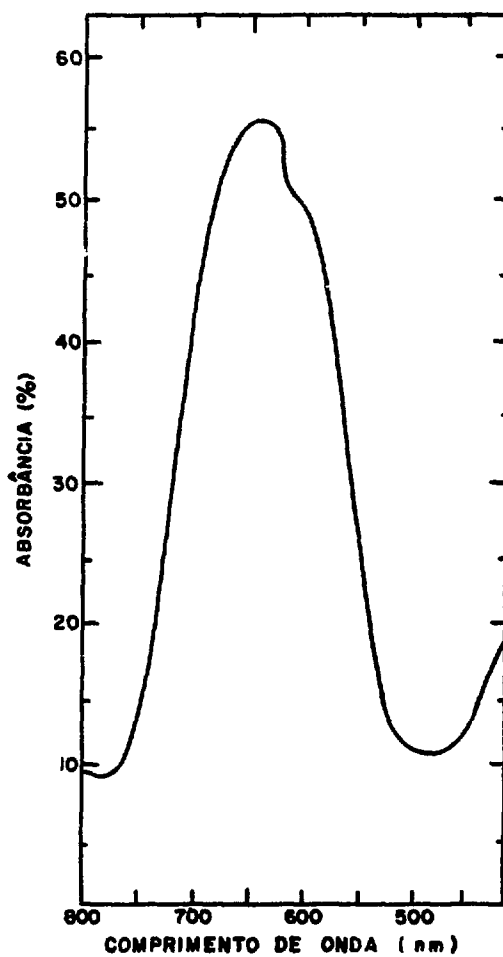


FIGURA 1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ru-III - TIURÉIA.  
( $t_u/\text{Ru} = 1250$ ;  $\text{HCl} = 5\text{M}$ ;  $\text{fenda} = 0,25\text{mm}$ ;  $\text{cels} = 1\text{cm}$ )

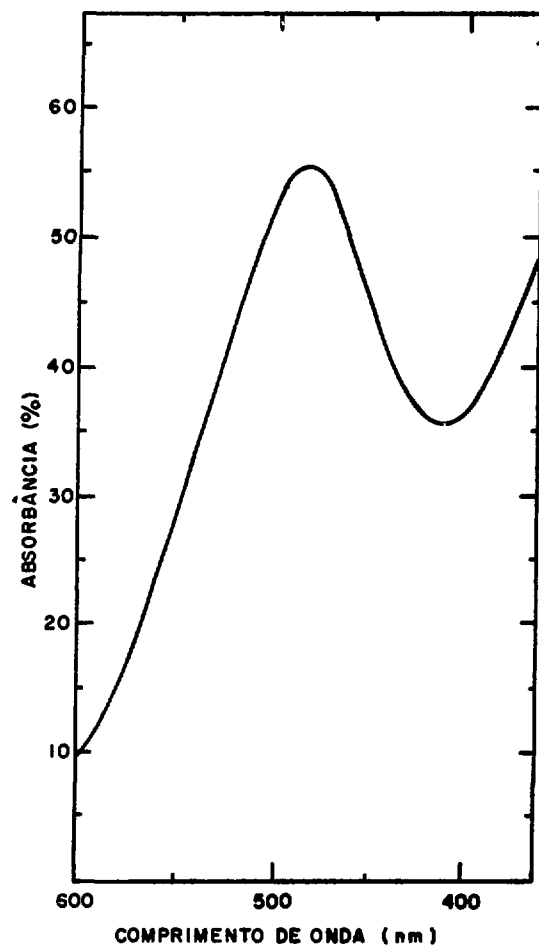


FIGURA 2 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS NITRATO-  
COMPLEXOS DE NITROSIL-RUTÊNIO.  
( $[Ru] = 10^{-2} M$ ;  $HNO_3 = 7,0 M$ ; fenda = 0,25 mm; cela = 1 cm)



IV. 1. 3 - Traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  (Tabela 4)

Procedência: Amersham-Searle Co, Illinois, U.S.A.; solução sob a forma de nitratos de  $\text{RuNO}_3^{3+}$  em  $\text{HNO}_3$  4M. Solução original com atividade específica de 4,08 mCi/ml. Desta solução preparou-se uma segunda, contendo 83  $\mu\text{Ci/ml}$  em meio  $\text{HNO}_3$  4M. Com alíquotas desta solução marcaram-se as soluções de nitrato-complexos de  $\text{RuNO}_3^{3+}$  usadas neste trabalho.

TABELA IV: Características nucleares do traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ 

RADIONUCLÍDIO	MEIA-VIDA	ENERGIA BETA (MeV)	ENERGIA GAMA (MeV)
$^{106}\text{Ru}$	369 dias	0,039 :- 100%	-
$^{106}\text{Rh}$	30,4 s	1,98 :- 1,7%	0,512 :- 20,6%
		2,41 :- 10,5%	0,616 :- 0,7%
		3,03 :- 8,4%	0,622 :- 9,9%
		3,54 :- 78,9%	0,874 :- 0,4%
		outros :- 0,5%	1,050 :- 1,5%
			1,128 :- 0,4%
			1,562 :- 0,2%
			outros :- 0,1%
			cada

Tomou-se o cuidado de usar o traçador e as soluções dos nitrato-complexos de  $\text{RuNO}_3^{3+}$  sob o mesmo estado químico. Assegurou-se a identidade por reações qualitativas, feitas concomitantemente com alíquotas do traçador e das soluções de rutênio. Na Tabela V tem-se os resultados.

TABELA V: Comparação entre as espécies químicas do traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  e as da solução dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio

ENSAIO SOLUÇÃO	TRAÇADOR EM $\text{HNO}_3$ 7M	NITRATO-COMPLEXOS DE $\text{RuNO}^{3+}$ ENVELHECIDA 25 DIAS. CON - CENTRAÇÃO: $[\text{Ru}] = 10^{-4}$ EM $\text{HNO}_3$ 7M
cor	rósea-avermelhada	rósea-avermelhada
reação com tiou - rêia à ebulição . ( $\text{tu}/\text{Ru} \gg 3000$ )	a solução resfriada à temperatura ambi- ente tornou-se tur- va, castanha-escura.	por resfriamento à tempera- tura ambiente formou-se um precipitado castanho escuro, provavelmente de sulfeto de rutênio.
reação com tiou - rêia, temperatura ambiente. ( $\text{tu}/\text{Ru} < 40$ )	após uma hora a solução tornou-se fracamente azul.	após uma hora a solução fi- cou azul-esverdeada, colo- ração característica dos complexos de rutênio-III- tiourêia.
evaporação com $\text{HCl}$ concentrado e retomada do resí- duo em água desi- onizada.	a solução adqui - riu coloração ver- melha fraca.	a solução tornou-se verme - lho-escuro provavelmente por formação de $\text{H}_2[\text{RuNOCl}_4\text{OH}]$ .
espectrofotome - tria direta; refe- rência- $\text{HNO}_3$ 7M.	máximo em $\lambda = 490$ nm	máximo em $\lambda = 490$ nm

Complexante: tiourêia, grau analítico;  
procedência: E. Merck, Darmstadt, Alemanha Oci-  
dental; as soluções foram preparadas por dissolu-  
ção em água desionizada.

Fase orgânica: agente extrator: - fosfato de tri-n-butila(TBP);  
procedência: E. Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental; pré-equilibrada com soluções de  $\text{HNO}_3$  de concentrações iguais àquelas das fases aquosas dos experimentos;

diluyente: varsol; procedência: Esso Standard do Brasil.

Composição aproximada: 18% hidrocarbonetos aromáticos, 40% hidrocarbonetos naftênicos e 42% de hidrocarbonetos parafínicos. Utilizado diretamente na preparação das fases orgânicas, sem qualquer tratamento prévio.

As soluções orgânicas foram preparadas por diluição do TBP em varsol em relações volumétricas, escolhidas de acordo com as necessidades dos experimentos. Em seguida à preparação, as soluções foram filtradas sobre papel de filtro faixa-preta.

Nitrato de urânio: grau nuclear. As soluções foram preparadas a partir dos óxidos  $\text{UO}_3$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  provenientes da calcinação do diuranato de amônio de pureza nuclear, preparado na Instalação Piloto de Purificação de Urânio, do Centro de Engenharia Química.

Outros reagentes: grau analítico.

#### IV. 2 - Equipamentos

- Sistema de detecção gama constituído de um analisador de 4096 canais, com cristal de cintilação de  $\text{NaI(Tl)}$  de 3" , tipo poço; procedência: Ortec Inc., Oak Ridge, U.S.A..
- Espectrofotômetro de feixe duplo; procedência: Hitachi-Perkin Elmer, Japão; modelo 356 provido de unidade registradora.
- Arranjo experimental para a obtenção dos complexos: balão de 3 bocas com capacidade 150 a 250ml, condensador tipo Allihn, termômetro de mercúrio de 0 a 150°C; aquecimento e agitação

obtidos por uma placa agitadora-aquecedora da Corning do Brasil.

- Extrações realizadas em funis de separação cilíndricos com agitação mecânica. Motor marca Janke & Kunkel, Alemanha Ocidental, hastes de agitação em vidro.
- Potenciômetro modelo E-512, marca Metrohm, Suíça.
- Tacômetro e cronômetro marca Jaquet, Suíça.

#### IV. 3 - Métodos Analíticos

Fez-se a determinação do  $^{106}\text{Ru}$  por espectrometria gama, pela medida da área integral do fotopico de 0,512 MeV de seu descendente  $^{106}\text{Rh}$  ( $t_{1/2} = 30,4$  segundos).

As soluções de urânio foram tituladas após redução com cloreto estanhoso, re-oxidação com Fe-III e titulação do Fe-II com dicromato de potássio, na presença de difenilamina como indicador<sup>45</sup>. Estas análises e aquelas da acidez livre das soluções foram feitas no Laboratório Analítico, do Centro de Engenharia Química.

#### IV. 4 - Técnica Experimental

Em cada experimento determinou-se a melhor condição da variável em estudo. Esta técnica baseia-se no método experimental da variação paramétrica individual<sup>11</sup> onde se atinge o objetivo proposto, pela variação sistemática de um parâmetro de cada vez.

##### IV. 4. 1 - Experimentos de extração

O procedimento padrão consistiu do contacto das fases aquosa e orgânica com agitação mecânica controlada por um tacômetro, em funis de separação cilíndricos, a 25°C. As fases foram decantadas e depois filtradas sobre papel de filtro faixa preta. Mediu-se a distribuição do  $^{106}\text{Ru}$  em cada fase por detecção deste, por espectrometria gama no fotopico de 0,512 MeV do  $^{106}\text{Rh}$ .

#### IV. 4. 2 - Experimentos de complexação

As soluções para complexação foram preparadas em balão volumétrico. Estas continham nitrato-complexos de nitrosil-rutênio marcado com  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ , ácido nítrico, nitrato de sódio e tiouréia. Nos experimentos onde se usou urânio, juntou-se ao balão volumétrico um volume da solução de nitrato de urânio, para se obter a concentração de urânio desejada. Transferiram-se as soluções para o reator (balão de três bocas), ajustando-se a agitação e a temperatura onde se faziam necessárias. Terminada a reação procedia-se à extração das alíquotas das soluções, com igual volume de TBP-varsol. Deste modo, verificou-se o comportamento das espécies formadas quanto à distribuição do rutênio.

#### IV. 5 - Abreviação dos termos usados nesta tese

Abaixo relacionam-se as abreviações dos termos mais usados na parte experimental deste trabalho, com o seu respectivo significado.

F.A. = fase aquosa

F.O. = fase orgânica

$|\text{H}|_a$  = concentração de  $\text{HNO}_3$  nas soluções (M)

$|\text{Ru}|_a$  = concentração de rutênio nas soluções aquosas (M)

$|\text{S}|_a$  = concentração de agente salificador ( $\text{NaNO}_3$ ) na F.A.

$|\text{U}|_a$  = concentração de urânio nas soluções aquosas (gU/l)

$|\text{A}|^o$  = concentração de actinídios na F.O., representada pela % de saturação do solvente em urânio

$|\text{TBP}|^o$  = concentração de TBP na F.O. (% v/v)

$R_a^o$  = relação entre os volumes de F.A. e F.O.

T = temperatura do experimento (°C)

t = tempo de contacto entre a F.A. e a F.O. (min ou horas)

$t_c$  = tempo da reação de complexação do rutênio pela tiouréia (min ou horas)

$t_e$  = tempo de envelhecimento dos complexos Ru-tu (min ou horas)

tu = tiourêia

v = velocidade de agitação (rpm)

$D_{(Ru)}$  = coeficiente de distribuição do rutênio

F.D. (Ru) = fator de descontaminação do rutênio

tu/Ru = relação massa/massa entre tiourêia e rutênio

$\%R_{(Ru)}$  = porcentagem de reversão do rutênio das soluções orgânicas

#### IV. 5. 1 - Definição de alguns termos relacionados com a extração líquido-líquido

A regra de Gibbs referente a fenômenos de distribuição de fases aplica-se satisfatoriamente às técnicas de separação líquido-líquido.

Agitando-se uma solução aquosa de um sal metálico com um solvente orgânico imiscível, este sal ou seus íons distribuir-se-ão entre as fases líquidas. Neste fenômeno de transferência o potencial químico da espécie na fase orgânica sofre um acréscimo progressivo, diminuindo em igual proporção na fase aquosa. Ao igualarem-se os potenciais, não mais ocorrerá qualquer transferência da espécie entre as fases, instalando-se conseqüentemente, um equilíbrio.

Para as condições descritas, a regra de Gibbs:  $P + V = C + 2$ , onde: P = nº de fases, V = graus de liberdade e C = nº de componentes, representará um sistema onde conhecendo-se a concentração do soluto em uma das fases, automaticamente estará fixada a concentração na outra fase. Isto é, tem-se para uma dada pressão e temperatura, um único grau de liberdade para a partição de um soluto entre duas fases. Portanto, o sistema será função da espécie química.

A relação entre as concentrações do soluto em cada uma das fases pode ser descrita pela lei empírica de Berthelot e Jungfleish, que demonstraram que esta razão é uma constante, independente da quantidade total do soluto  $\underline{X}$ . A lei de Berthelot e Jungfleish é expressa por:

$$K_D = \frac{|X|_o}{|X|_a}$$

onde:  $K_D$  = coeficiente de distribuição do soluto X  
 $|X|^O$  = concentração de X na F.O.  
 $|X|_a$  = concentração de X na F.A.

Termodinamicamente esta expressão não é correta e é igualmente falha quando ocorrem reações químicas entre o soluto e o agente extrator, pois as espécies diferem em composição nas fases líquidas e, em consequência, os seus coeficientes de atividade. Estes deixam de influenciar quando pelo menos a sua relação é constante.

Apesar das restrições, os desvios são pequenos e não se constituem em erro, quando de aplicações práticas. O emprego de  $D$  como medida de um sistema de extração reflete convenientemente o seu comportamento, sendo válido o uso dos termos: coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição ou ainda razão de distribuição, que o definem.

Coeficiente de distribuição (D) é, portanto, a relação estequiométrica de distribuição do soluto entre as fases orgânica e aquosa, ou seja:

$$D = \frac{\text{concentração total do soluto na F.O.}}{\text{concentração total do soluto na F.A.}}$$

$D$  se presta à avaliação prática de um sistema de extração quando a relação volumétrica entre as fases é igual a unidade.

Porcentagem de extração (%E) é uma outra unidade prática de medida da distribuição de uma espécie num sistema de extração. Relaciona-se com  $D$  pela seguinte expressão:

$$\%E = \frac{100 D}{D + (V_a/V_o)}$$

onde  $V_a$  e  $V_o$  são, respectivamente, os volumes de F.A. e de F.O..

Fator de descontaminação (F.D.): em reprocessamento costuma-se definir como F.D. de um produto de fissão, a relação entre suas ativi -

dades específicas no combustível irradiado e no produto do tratamento químico deste combustível (U, Pu ou Th).

$$F.D. (P.F.) = \frac{\text{atividade específica antes do tratamento químico}}{\text{atividade específica no produto}}$$

A proporção que um constituinte A é extraído para uma fase orgânica em um único equilíbrio, não depende só do coeficiente de distribuição. Depende também dos constituintes da fase aquosa, da relação volumétrica entre as fases, da concentração do agente extrator e de outros parâmetros relativos aos equipamentos de extração.

A separação completa de dois ou mais constituintes supõe a extração total e exclusiva de um deles. Somente em casos excepcionais consegue-se este resultado com um único estágio de extração. Usam-se ensaios descontínuos para o estudo do comportamento de um dado sistema. Os resultados em um único estágio são extrapolados por expressões matemáticas, por métodos gráficos tipo Mc Cabe - Thiele e por métodos proporcionais de aumento de escala. Desta maneira, consegue-se em cada fase, as condições adequadas para a elaboração do esquema do processo de separação.



## V. DADOS EXPERIMENTAIS

Soluções marcadas com traçador da espécie em estudo é uma maneira conveniente para a simulação das condições reais de um determinado sistema. Na verdade, qualquer que seja o estudo, onde estejam envolvidas soluções de elevada radioatividade ou, elevada complexidade química ou, ambas, é sempre interessante que o estudo se inicie com soluções simples. Aumenta-se gradativamente a sua complexidade, à medida em que se vai conhecendo a influência de cada variável. Neste trabalho este foi o critério adotado para o estudo dos sistemas de extração e de complexação.

Para que o aumento da descontaminação do rutênio se tornasse mais acentuado, os primeiros experimentos foram para a avaliação das variáveis do sistema de extração. Nesta verificação procurou-se obter as condições onde o rutênio fosse mais extraído pelo TBP-varsol. Na revisão bibliográfica viu-se que as espécies de nitrosil-rutênio são pouco extraídas por TBP-dilúente. A sua distribuição depende da composição das soluções aquosas e orgânica, do contacto, da agitação e da temperatura. Com o estudo do comportamento de extração das espécies de nitrosil-rutênio também se obtêm informações que contribuem para um aumento ou diminuição da sua extração, pela simples variação dos parâmetros de extração.

Na segunda parte investigou-se a reversão do rutênio extraído por TBP-varsol com solução de tiouréia. Tal premissa é pertinente pois tiouréia é um reagente com forte tendência à formação de compostos por coordenação, tendo possibilidade de formar complexos tanto com espécies aniônicas quanto com catiônicas. Esta característica é desejável para o uso de um reagente, na reversão de uma espécie contida numa fase orgânica.

O estudo mais importante realizado neste trabalho refere-se à determinação das condições onde os nitratos de nitrosil-rutênio transformam-se em espécies complexas de rutênio-tiouréia, não afins com TBP-varsol. A formação de  $\text{Ru}(\text{tu})^{2+}$  e  $\text{Ru}(\text{tu})_3$  já se mostrou possível quando se comparou o estado químico do traçador e das soluções dos nitratos de nitrosil-rutênio (§ IV. 1. 3 - Tabela V). O método é simples e barato e, portanto, condizente com as aplicações na descontaminação do rutênio das soluções de reprocessamento.

V. 1 - Estudo da extração das espécies complexas dos nitratos de nitrosil-rutênio com TBP-varsol

Os experimentos desenvolveram-se com soluções obtidas a partir da diluição e ajuste da concentração de  $\text{HNO}_3$  das soluções estoque de rutênio marcadas com  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ .

V. 1. 1 - Influência da concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase aquosa de extração dos nitrato - complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  com TBP-varsol

Os experimentos tiveram como objetivo a verificação do comportamento de extração das espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  por TBP-varsol, em função da variação da concentração de  $\text{HNO}_3$  nas soluções aquosas de alimentação. Estas tinham rutênio na concentração de  $3,5 \times 10^{-4}\text{M}$  e ácido nítrico, variando de 0,01 a 5M. No contacto usou-se relação de fases unitária, 25°C, um minuto e 2500 rpm.

Para se determinar a proporção de tri-nitrato de  $\text{RuNO}^{3+}$ , espécie solvatada por TBP, prepararam-se duas soluções estoque. Na primeira a concentração do rutênio foi  $10^{-3}\text{M}$  em  $\text{HNO}_3$  0,6M e na segunda  $10^{-2}\text{M}$  em  $\text{HNO}_3$  7,3M. Estas soluções foram preparadas pelo menos 20 dias antes dos experimentos de extração, por meio dos quais se fez a determinação. Obtiveram-se as fases aquosas de extração com acidez variável por diluição das soluções originais, no momento da extração.

Os experimentos de extração mostraram que a proporção de  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  foi de 9% na solução estoque de baixa acidez. Esta proporção aumentou para 20% na solução original com  $\text{HNO}_3$  7,3M.

Nas curvas de equilíbrio (Figura 3) vê-se que a distribuição do rutênio diminui, com o aumento da concentração de  $\text{HNO}_3$  nas fases aquosas de alimentação.

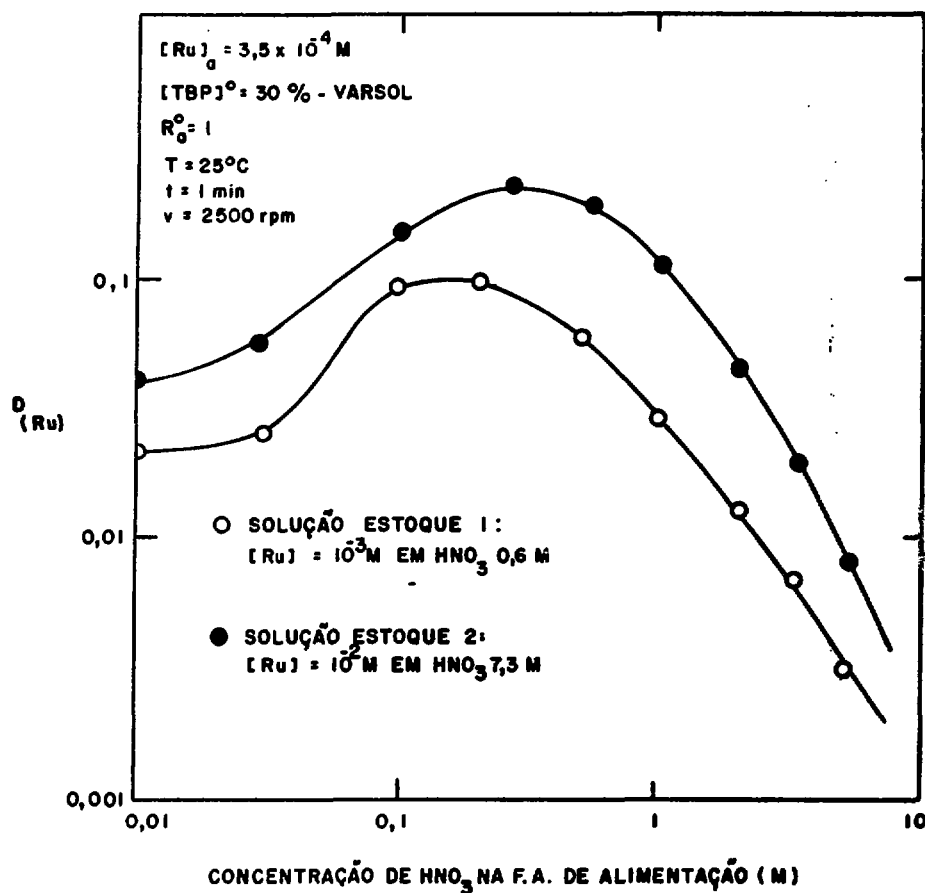


FIGURA 3 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $HNO_3$  NAS SOLUÇÕES ESTOQUE E NAS FASES AQUOSAS DE EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES COMPLEXAS DE NITROSIL-RUTÊNIO COM TBP 30%-VARSOL.

V. 1. 2 - Influência da concentração de TBP na extração das espécies complexas de  $RuNO^{3+}$

De acordo com o experimento anterior, as espécies complexas de  $RuNO^{3+}$  são mais extraídas quando as concentrações de  $HNO_3$  forem elevadas na solução estoque e baixas na fase aquosa de alimentação. Assim, passou-se à preparação das soluções no instante do experimento, diluindo-se uma alíquota da solução estoque de rutênio com  $HNO_3$  7,3M para se obter as fases aquosas em  $HNO_3$  0,25M. A concentração de TBP na fase orgânica variou de 10 a 45%, em contactos à temperatura ambiente, relação u-

nitãria, um minuto e 2500 rpm.

Na Figura 4 vê-se que há um acréscimo na distribuição do rutênio, à medida que a concentração de TBP aumenta. Depreende-se então, que o seu excesso favorece a estabilidade do solvato  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$ . Nos experimentos com TBP não diluído observou-se um aumento na distribuição do rutênio de um fator 100, mas a decantação das fases foi muito lenta.

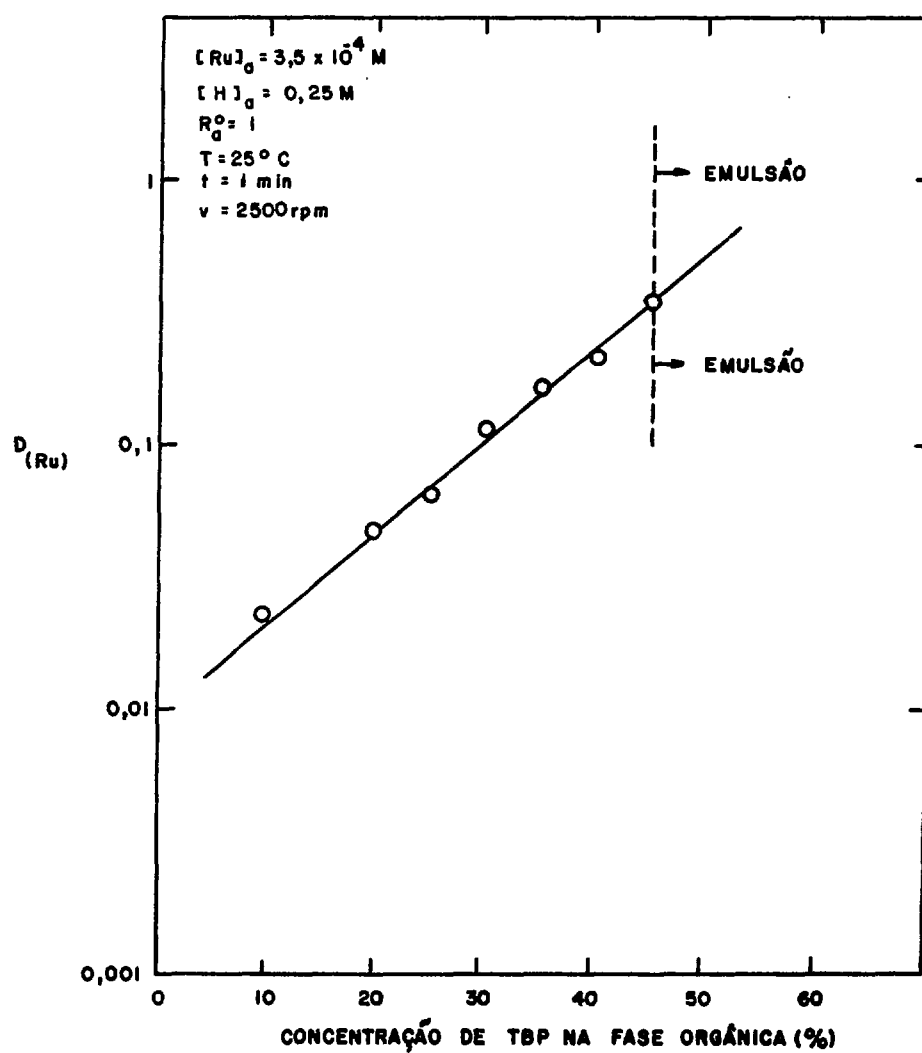


FIGURA 4: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NA EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES COMPLEXAS DE  $\text{RuNO}^{3+}$ .

Por não se pretender alterar a relação de volumes F.A./F.O. e, observando-se os dados da variação da concentração de TBP, considerou-se 40% a melhor concentração para a fase orgânica TBF-varsol. Neste valor, a distribuição do rutênio é máxima, tendo-se em vista que em concentrações mais altas, ocorrem emulsões e a decantação das fases líquidas é vagarosa.

### V. 1. 3 - Influência da relação volumétrica na extração das espécies complexas de $\text{RuNO}^{3+}$ com TBP 40%-varsol

Em todos os experimentos manteve-se em um a relação de volumes entre as fases orgânica e aquosa. Entretanto, este parâmetro não é constante na maioria dos fluxogramas de processo do tratamento do combustível irradiado. Esta relação altera-se conforme a taxa de queima e a quantidade de ffsseis e férteis do combustível. Por este motivo, houve-se por bem estudar o seu efeito sobre a extração do rutênio, como uma informação adicional.

As fases aquosas tinham a mesma composição do experimento anterior, ou seja: concentração de rutênio  $3,5 \times 10^{-4} \text{M}$  em  $\text{HNO}_3$  0,25M. As fases orgânicas foram TBP 40%-varsol. O contacto foi de um minuto, um estágio de extração, a 25°C e 2500 rpm. A relação volumétrica variou de 10 a 0,1. Na Tabela VI têm-se os resultados da distribuição do rutênio expressos em porcentagem de extração.

TABELA VI: Efeito da variação da relação volumétrica na extração das espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  com TBP 40%-varsol

F.A./F.O. (v/v)	%E (Ru)
10	4,0
7	6,0
5	7,4
3	10,0
2	12,4
1	17,7
0,5	22,5
0,2	29,0
0,1	34,3

Os dados da TABELA VI mostram que o comportamento de extração das espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  por TBP-varsol é semelhante ao dos outros processos de separação por extração com solventes orgânicos. Nestes, a extração da espécie aumenta, dentro de um certo limite, com o acréscimo da concentração do agente extrator.

V. 1. 4 - Efeito da concentração do agente salificador na fase aquosa de extração das espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  com TBP 40%-varsol

O processo Purex "sensu strictu" tem o próprio ácido nítrico das soluções de dissolução do combustível irradiado como agente salificador. Habitualmente, contudo, as soluções de dissolução têm nitratos de alumínio, de sódio ou de magnésio, provenientes da dissolução dos materiais estruturais. Os ânions nitrato dos sais de tais elementos, via de regra, induzem a um aumento da distribuição das espécies extraíveis em mecanismos por solvatação. TBP é um agente extrator que atua conforme este mecanismo.

Das considerações acima, resultou a execução de experimentos com adição de nitrato de sódio à fase aquosa contendo  $\text{RuNO}^{3+}$  ( $[\text{Ru}]_a = 3,5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) em  $\text{HNO}_3$  0,25M. Usou-se TBP 40%-varsol em relação unitária com a fase aquosa. A concentração de nitrato de sódio variou de 0 a 5M, contacto de um minuto, um estágio, 25°C, 2500 rpm.

Observando-se a Figura 5 vê-se que há um acréscimo da extração do rutênio quando se aumenta a concentração de nitrato de sódio na fase aquosa. Assim, passou-se a usar fases aquosas com composição  $\text{HNO}_3$  0,25M -  $\text{NaNO}_3$  5M.

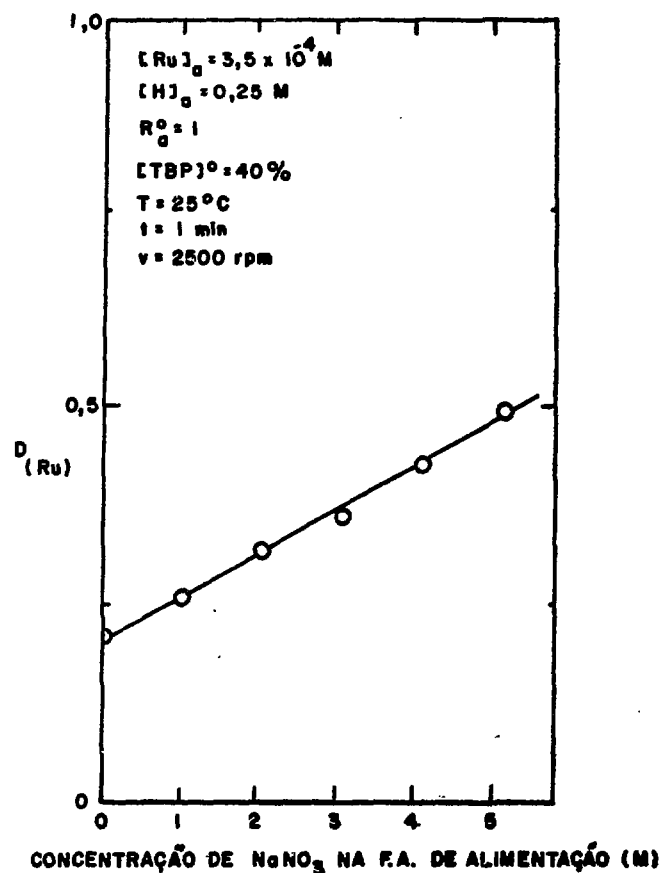


FIGURA 5: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AGENTE SALIFICADOR NA EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES COMPLEXAS DE NITRATOS DE  $RuNO^{3+}$  POR TBP 40% - VARSOL.

V. 1. 5 - Variação da velocidade de agitação na extração dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio com TBP 40% - varsol

Este parâmetro é de pouca importância na maioria dos sistemas de extração. Todavia, há casos em que a velocidade de agitação tem um efeito significativo sobre a extração de determinadas espécies. Como os complexos de rutênio têm uma grande facilidade de coexistir em solução, sob a forma de várias espécies, pensou-se que uma alteração da velocidade

resultaria num deslocamento do equilíbrio. Entretanto, observou-se apenas uma pequena dependência entre os valores de extração e a velocidade de agitação. O intervalo pesquisado foi de 500 a 3000 rpm para contactos de um minuto, com fases aquosa e orgânica com a mesma composição dos experimentos anteriores. Acima de 800 rpm a distribuição do rutênio é constante e igual a 0,5.

V. 1. 6 - Influência do tempo de contacto das fases líquidas na extração das espécies complexas de nitrosil-rutênio com TBP 40%-varsol

As fases aquosas tinham  $[Ru]_a = 3,5 \times 10^{-4}M$ ,  $[H]_a = 0,25M$  e  $[S]_a = 5M$ . As fases orgânicas foram TBP 40%-varsol, relação volumétrica unitária, temperatura ambiente, 2000 rpm. O tempo de contacto variou de um minuto a 10 horas.

Na Figura 6 nota-se que de um minuto para duas horas o  $D_{(Ru)}$  passa de 0,5 a 0,9. Demonstra-se, portanto, que é lenta a formação do solvato  $Ru(NO)(NO_3)_3 \cdot 2TBP$ .

V. 1. 7 - Influência da saturação do solvente na extração das espécies complexas de nitrosil-rutênio

Estes experimentos realizaram-se com as fases orgânicas contendo o solvato  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ . Estas foram obtidas por extração do nitrato de urânio de soluções puras em  $HNO_3$  3M com TBP 40%-varsol, contacto 15 minutos, um estágio e relação volumétrica unitária.

A saturação do TBP 40% é aproximadamente 180 g de urânio por litro de solução orgânica. Considerando-se que no reprocessamento é de 60% (108gU/l) a saturação usual do solvente, nestes experimentos usaram-se fases orgânicas carregadas com nitrato de urânio em concentrações 0 a 99 gU/l.

Na figura 7 estão os resultados do efeito da saturação do TBP sobre a extração das espécies complexas de  $RuNO_3^+$ . Vê-se que quanto maior a concentração de urânio no solvente (99 gU/l) menor é a extração do rutênio ( $D_{(Ru)} = 0,28$ ).



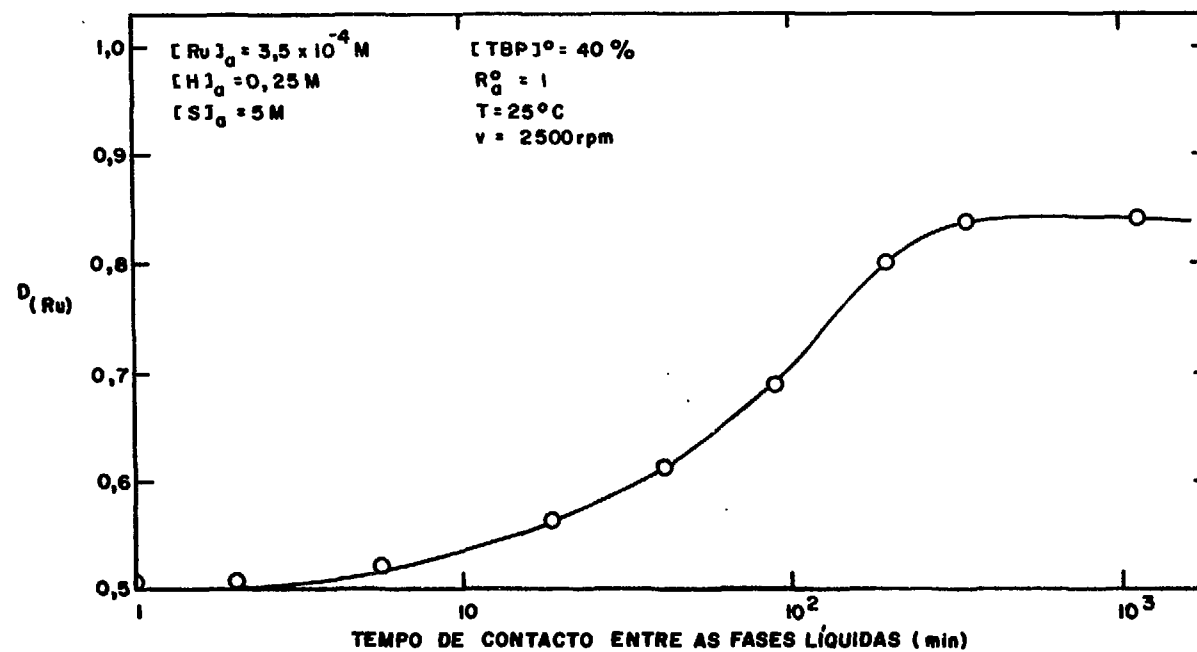


FIGURA 6: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTACTO NA EXTRAÇÃO DOS NITRATO-COMPLEXOS DE NITROSIL-RUTÊNIO COM TBP 40%-VARSOL

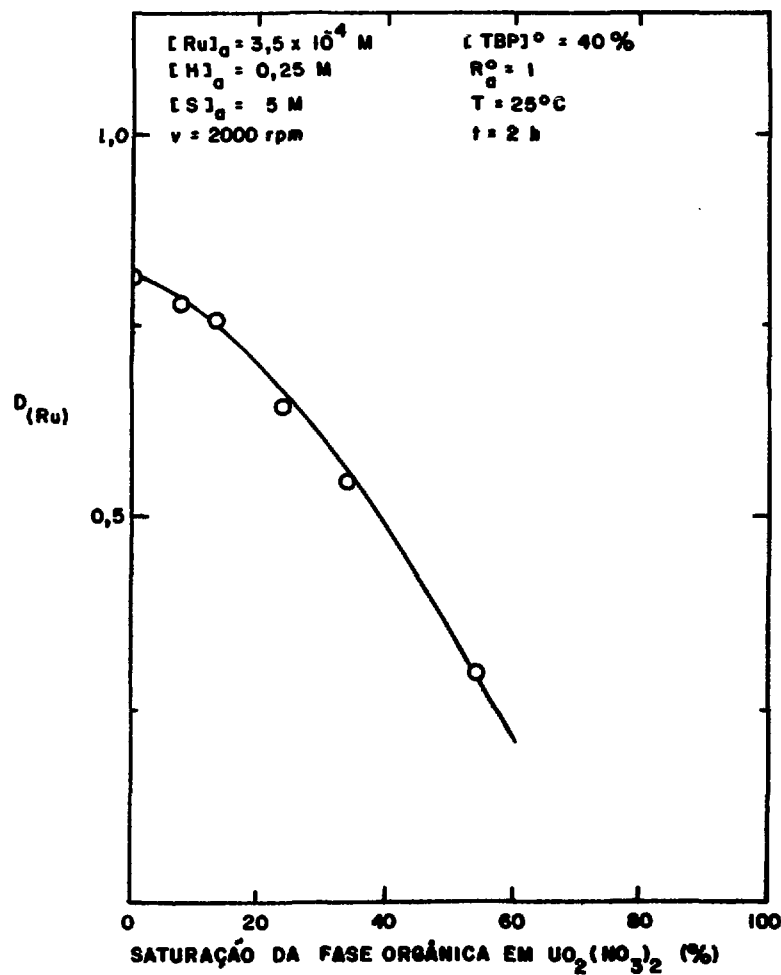


FIGURA 7: EFEITO DA SATURAÇÃO DO TBP 40% - VARSOL COM NITRATO DE URANILO NA EXTRAÇÃO DOS NITRATOS DE  $RuNO^{3+}$

#### V. 1. 8 - Conclusões

Dos estudos realizados sobre o comportamento de extração das espécies complexas de  $RuNO^{3+}$  com TBP-varsol, pode-se concluir que é procedente a variação dos parâmetros do sistema de extração, para que haja um decréscimo ou um aumento da extração das espécies complexas de nitrosil-rutênio.

Aumentando-se a concentração de  $HNO_3$  de 0,1 a 5M nas solu-

ções aquosas de alimentação, tem-se um decréscimo da extração do rutênio perto de 15%. Ao contrário, quanto maior a concentração de  $\text{HNO}_3$  na solução original contendo as espécies mono-, di- e tri-nitrato de nitrosil-rutênio, tanto maior a proporção da espécie tri-nitrato de nitrosil-rutênio. Esta determinação realiza-se quando uma solução contendo os nitrato-complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  é envelhecida pelo menos 15 dias e, quando se extrai o rutênio de uma alíquota recém-diluída desta solução. Verifica-se então que a presença de ânions nitrato favorece o deslocamento do equilíbrio das soluções dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio, para a formação do tri-nitrato de nitrosil-rutênio, a espécie extraída por TBP.

A adição de agente salificador à fase aquosa de alimentação 0,25M em  $\text{HNO}_3$  aumenta a distribuição do rutênio de 0,2 para 0,5, respectivamente, na sua ausência e quando a concentração tende a 5M. Estes valores correspondem à extração de uma solução  $3,5 \times 10^{-4}$ M em rutênio por TBP 40%-varsol, relação de volumes F.A./F.O. igual à unidade, um só estágio, extração de um minuto.

A concentração de TBP na fase orgânica e a relação de volumes entre as fases aumentam a extração dos complexos de nitrosil-rutênio, à medida que a concentração do agente extrator aumenta de 10 a 40% e a relação volumétrica diminui de 10 para 0,1.

Como a velocidade da reação de formação do solvato  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$  é lenta, conforme se verificou nos experimentos sobre o efeito do tempo de extração, a redução deste diminuirá sensivelmente a extração das espécies de nitrosil-rutênio pelo TBP-varsol.

A presença de actinídios favorece a redução da extração dos nitrato-complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  pelo TBP-varsol.

## V. 2 - Estudo da reversão do rutênio contido na fase orgânica TBP- varsol com soluções de tiouréia

Os experimentos desenvolveram-se tendo-se em mente a aplicação da tiouréia na remoção do rutênio coextraído com os actinídios, na separação destes por extração com TBP-diluyente. Como segunda finalidade, visou-se a descontaminação do rutênio no solvente exaurido em seguida à sua lavagem com soluções alcalinas. Esta lavagem é útil à eliminação dos

produtos de degradação do TBP e do diluente; todavia, é ineficaz quanto à remoção dos produtos de fissão zircônio e rutênio. Estes necessitam de tratamentos especiais para serem retirados do extrato orgânico antes do seu reciclo para a separação dos actínidos dos combustíveis nucleares irradiados.

Todos os experimentos de reversão com tiouréia 100 g/l em  $\text{HNO}_3$  0,01M realizaram-se após a extração das espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  com TBP-varsol. Portanto, relacionaram-se os dados da reversão com os da extração do rutênio. Avaliou-se a eficiência da tiouréia pela porcentagem do rutênio ( $\%R_{(\text{Ru})}$ ) reconduzido à fase aquosa. Obteve-se a  $\%R_{(\text{Ru})}$  pela medida da contagem integral no fotopico de 0,512 MeV do  $^{106}\text{Rh}$  do traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ .

#### V. 2. 1 - Efeito da concentração do $\text{HNO}_3$ na F.A. de alimentação sobre a reversão do rutênio com tiouréia

Na Figura 8 observa-se que, tanto na reversão com solução de tiouréia quanto com  $\text{HNO}_3$  0,01M, as curvas passam por mínimos, quando a concentração de  $\text{HNO}_3$  é próxima de 3M. Em contacto de um minuto, volumes iguais entre as fases, temperatura ambiente, 2500 rpm recuperou-se 55% do rutênio com tiouréia quando a fase aquosa foi 0,25 a 1,0M em  $\text{HNO}_3$ .

#### V. 2. 2 - Influência da concentração de TBP na reversão do rutênio com tiouréia

Usaram-se fases orgânicas constituídas de rutênio e TBP 10 a 45%-varsol. Rutênio foi extraído de fases aquosas com espécies de nitrosil-rutênio ( $|\text{Ru}|_a = 3,5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) em  $\text{HNO}_3$  0,25M. As reversões foram de um minuto, um estágio, 25°C, relação unitária e 2500 rpm.

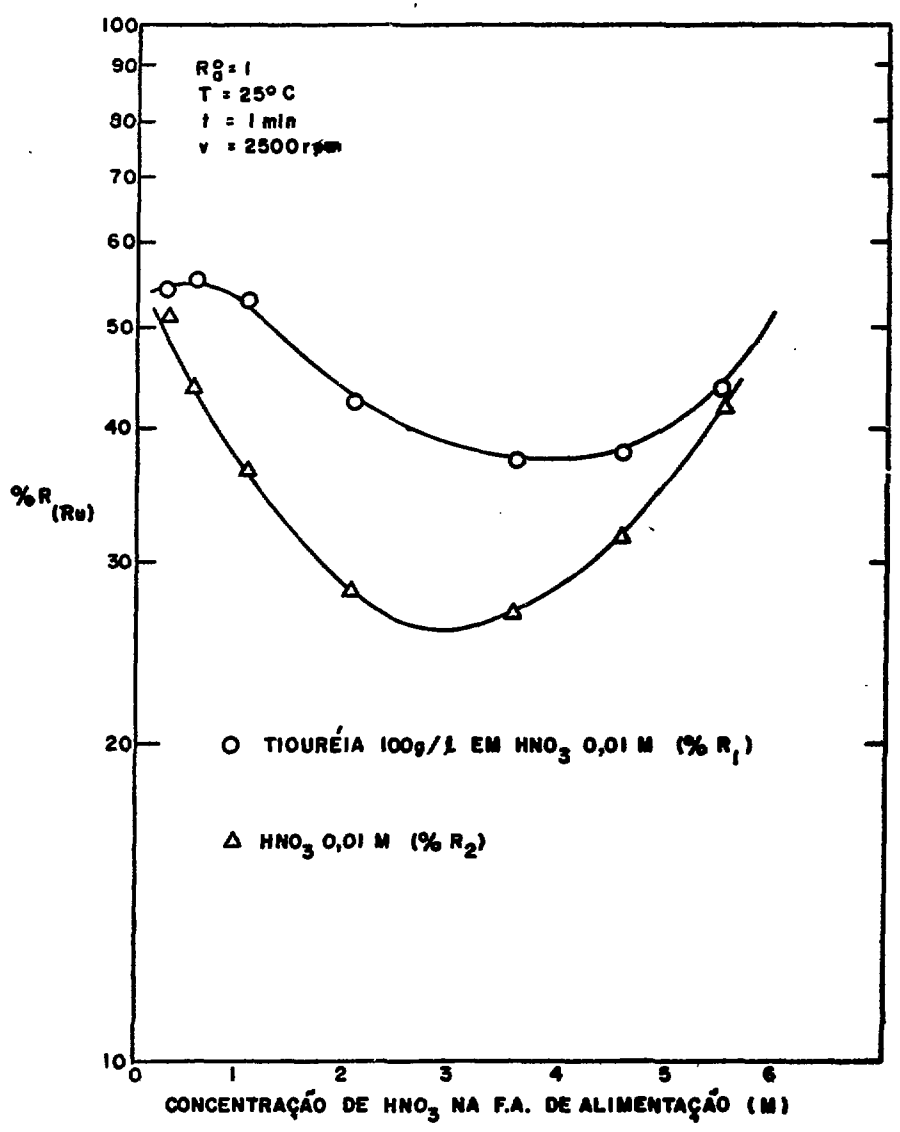


FIGURA 8: REVERSÃO DO RUTÊNIO EXTRAÍDO POR TBP 30%-VARSOL COM SOLUÇÕES DE TIOURÉIA E DE ÁCIDO NÍTRICO. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $\text{HNO}_3$  NA F.A. DE EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES COMPLEXAS DE  $\text{RuNO}_2^+$

Na Figura 9 observa-se que a porcentagem de reversão do rutênio com tiouréia passa de 43 para 60%, quando a concentração de TBP varia de 10 a 45%. Em TBP 25%-varsol a porcentagem de reversão torna-se constante. Em experimento similar usando-se  $\text{HNO}_3$  0,01M, obtiveram-se 51% de reversão do rutênio em TBP 30%-varsol, com uma redução para 44% em TBP 45%-varsol.

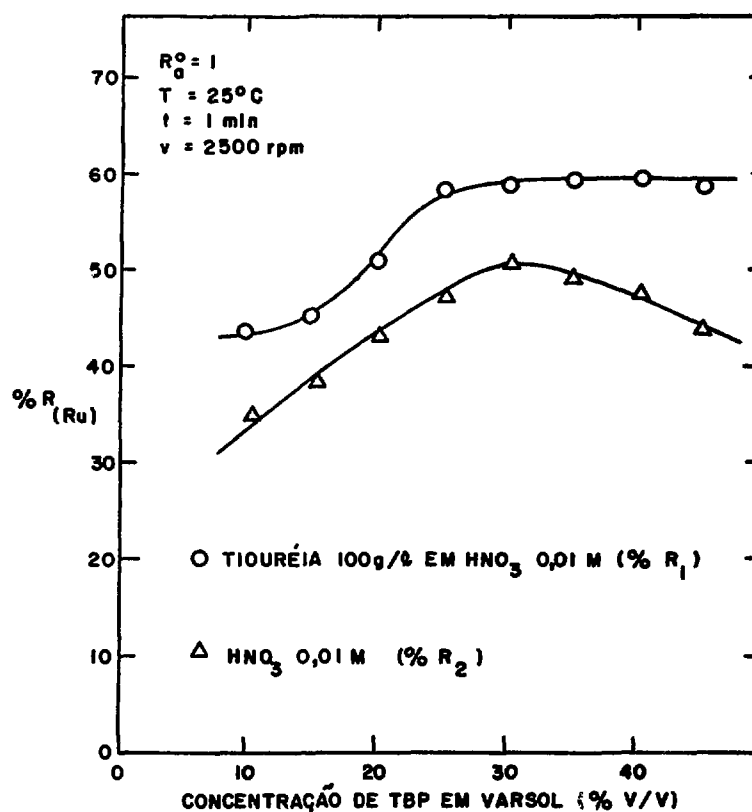


FIGURA 9: REVERSÃO DO RUTÊNIO COM TIOURÉIA E ÁCIDO NÍTRICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TBP.

V. 2. 3 - Efeito da variação da velocidade de agitação na reversão do rutênio com tiouréia

Soluções aquosas constituídas de espécies complexas de nitrosil-rutênio,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$ , respectivamente nas concentrações

$3,5 \times 10^{-4}M$ ,  $0,25M$  e  $5M$ , deram origem às fases orgânicas TBP 40%-varsol- $Ru(NO)(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  usadas nestes experimentos. As reversões do rutênio com solução de tiouréia  $100 g/l$  em  $HNO_3$   $0,01M$  desenvolveram-se a  $25^\circ C$ , um estágio, um minuto e igual volume de líquidos. A velocidade de agitação variou no intervalo de  $500$  a  $3000 rpm$ , obtendo-se uma recuperação de rutênio que se manteve constante com a variação da velocidade. Após dois estágios houve uma reversão de  $83,5\%$  do rutênio contido no solvente.

#### V. 2. 4 - Conclusões

O estudo indica que tiouréia é eficiente para remover o rutênio extraído por TBP-diluyente. Mesmo sem se determinar o efeito de todas as variáveis que podem intervir no sistema, os resultados são suficientemente elevados para se concluir que tiouréia é um bom reagente para eliminar, da fase orgânica, o rutênio coextraído com os actinídios.

Segundo o processo Purex, remove-se o rutênio coextraído, durante a lavagem da fase orgânica carregada com os actinídios. Nesta lavagem usa-se geralmente  $HNO_3$   $2$  a  $4M$ , empregando-se  $6$  a  $8$  estágios do equipamento onde se desenvolveu a extração. Entretanto, não há uma eliminação satisfatória do rutênio. Deste modo, considera-se recomendável que a lavagem se faça em duas etapas. Uma primeira com  $HNO_3$   $2$  a  $4M$  em  $3$  a  $5$  estágios de contacto; nos estágios suplementares do extrator far-se-á a lavagem da fase orgânica com solução de tiouréia. O  $HNO_3$  retirará o zircônio, também coextraído e, parte do rutênio. Sua eliminação quase completa dar-se-á na segunda lavagem, ou seja, na reversão com tiouréia.

A lavagem da fase orgânica de extração dos actinídios com tiouréia não traz nenhum aumento nos custos do processo, pois não se introduz outro equipamento na instalação; a tiouréia é barata e os volumes de efluentes quase não serão aumentados. Além disso, removem-se  $83,5\%$  do rutênio com somente dois estágios, um valor significativo para o rendimento do processo.

A eliminação da atividade residual de rutênio no solvente exaurido pode se desenvolver segundo o procedimento indicado para a lavagem do solvente carregado. No caso, a tiouréia será usada depois da remoção alcalina dos produtos de degradação do TBP-diluyente.

V. 3 - Estudo da reação de complexação entre os nitrato-complexos de nitrosil-rutênio e a tiouréia. Aplicação à descontaminação do rutênio das soluções de actinídeos similares às do processo Purax

Com o conhecimento do comportamento de extração das espécies complexas de nitrosil-rutênio por TBP-varsol e, após a verificação da possibilidade de aplicação da tiouréia à remoção do rutênio de fases orgânicas, pode-se concluir a parte experimental deste trabalho. Neste último estudo verificaram-se as condições para a formação dos complexos Ru-tu, inicialmente em soluções simples contendo os nitrato-complexos de nitrosil-rutênio e tiouréia em  $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ . Em seguida, passou-se aos experimentos onde se adicionou às soluções simples de rutênio quantidades variadas de nitrato de urânio.

As soluções para complexação foram preparadas em balão volumétrico, variando-se a concentração dos reagentes conforme o experimento. As reações desenvolveram-se em temperaturas e tempos pré-fixados, num arranjo experimental descrito no ítem IV. 4. 2. Avaliou-se a eficiência de transformação dos nitratos de  $\text{RuNO}_3^{3+}$  em complexos Ru-tu pelo seu comportamento na extração com TBP 40%-varsol. Obteve-se o valor da distribuição do rutênio pela contagem integral no fotopico de 0,512 MeV do  $^{106}\text{Rh}$  do traçador  $^{106}\text{Ru-}^{106}\text{Rh}$ .

V. 3. 1 - Influência da relação tiouréia/rutênio na reação de complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio

Neste experimento usaram-se soluções nítricas 0,25M- $\text{NaNO}_3$  5M contendo tiouréia/rutênio em relações de massa 1,4 a 2800. A reação se desenvolveu em temperatura próxima de 25°C, em uma hora e 2500 rpm.

Notou-se, durante a reação de complexação do rutênio, que as soluções mudavam de rosa para azul-esverdeado, mantendo-se límpidas do começo ao fim da reação.

Na Figura 10 vê-se que há um aumento progressivo na descontaminação do rutênio quando a relação tu/Ru tende a 1000. Acima deste valor, os  $D_{(\text{Ru})}$  são constantes e próximos de 0,03. Entretanto, na extração do rutênio das soluções aquosas contendo tu/Ru com valor igual ou superior a 56, as fases orgânicas tornaram-se turvas.



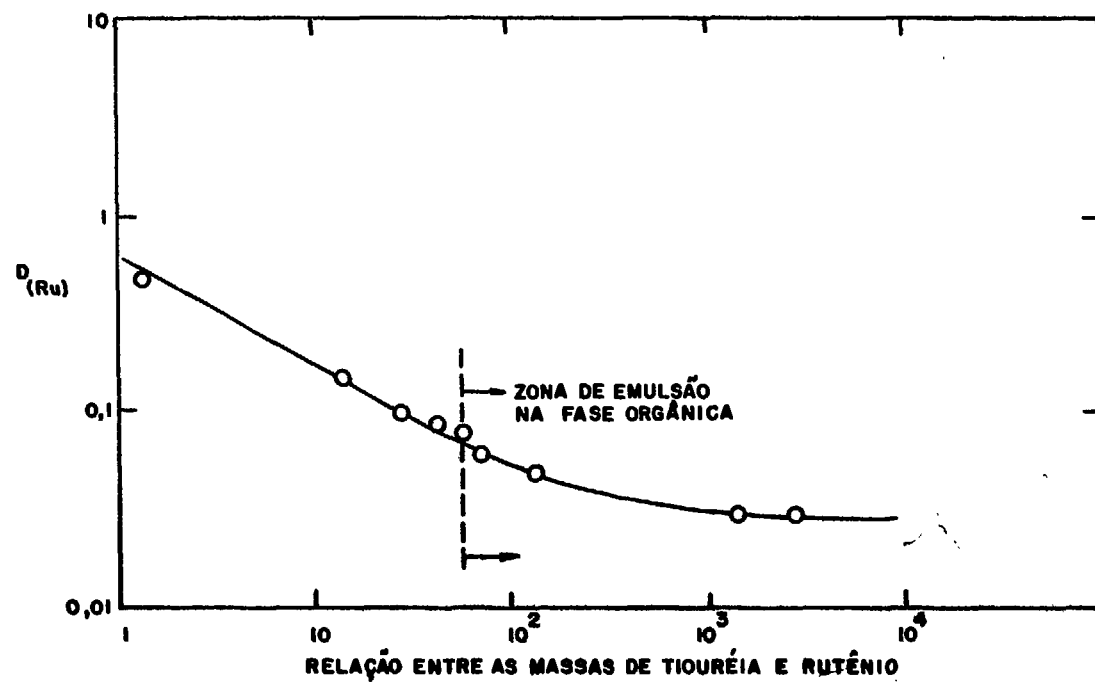


FIGURA 10: INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO TIOURÉIA/RUTÊNIO NA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DOS NITRATOS DE Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COM TIOURÉIA. EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS COM TBP 40% - VARSOL.

CONDIÇÕES : REAÇÃO: - t<sub>0</sub> = 1 h ; T = ambiente (25 °C) ; v = 2500 rpm ;  
EXTRAÇÃO : - t = 2 h ; T = 25 °C ; R<sub>0</sub><sup>0</sup> = 1 ; v = 2000 rpm ; l estáglo.

As extrações foram em duas horas, 25° C, relações volumétricas unitárias, um estágio e 2000 rpm. Estas condições foram definidas na primeira parte deste estudo, para se favorecer a extração do rutênio por TBP 40%-varsol.

Pelos dados de extração, conclui-se que as soluções aquosas com a relação  $t_u/R_u = 42$  são as de melhor comportamento. Com este valor não resulta enxofre coloidal na fase orgânica.

V. 3. 2 - Influência da agitação na reação entre os nitrato- complexos de nitrosil-rutênio e tiourêia. Extração dos compostos com TBP 40%-varsol

As complexações foram feitas com soluções de  $HNO_3$  0,25M- $NaNO_3$  5M e relação  $t_u/R_u = 14$ , variando-se a agitação de 0 a 2500 rpm. Após uma hora de reação, procedeu-se à extração do rutênio, usando-se alíquotas iguais de fases aquosa e orgânica, um estágio, temperatura ambiente e 2000 rpm.

TABELA VII: Influência da agitação na reação de transformação dos nitratos de nitrosil-rutênio em complexos rutênio-tiourêia. Extração do rutênio com TBP 40%-varsol

condições: reação:-  $t_c = 1$  h;  $T = 25^\circ C$ ;  
extração:-  $t = 2$  h;  $T = 25^\circ C$ ;  $R_a^0 = 1$ ;  
 $v = 2000$  rpm; 1 estágio.

VELOCIDADE DE AGITAÇÃO (rpm)	$D_{(Ru)}$
0	0,64
500	0,32
800	0,18
1200	0,15
1500	0,16
1800	0,14
2000	0,16
2500	0,14

Os resultados da TABELA VII mostram que acima de 800 rpm a velocidade de agitação pouco influi para a formação dos complexos rutênio-tiouréia. Porém, sem agitação quase não ocorre a reação.

V. 3. 3 - Efeito da temperatura na reação de complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio com tiouréia. Extração dos complexos com TBP 40%-varsol.

Neste estudo, as soluções nítricas 0,25M-NaNO<sub>3</sub> 5M continham tiouréia e rutênio em relação massa/massa 42. Variou-se a temperatura da reação de complexação de 25°C a 103°C, temperaturas ambiente e de ebulição das soluções. Após um tempo fixo de uma hora, as soluções foram resfriadas a 25°C, avaliando-se o comportamento de extração dos compostos Ru-tu com TBP 40%-varsol, com iguais volumes de fases aquosa e orgânica (Figura 11).

Na maioria dos experimentos as soluções das reações tornaram-se azuis-esverdeadas, com exceção das obtidas em temperatura superior a 80°C, de coloração amarela. Estas soluções, com envelhecimento de uma hora, mostraram-se com um precipitado castanho escuro, possivelmente de sulfeto de rutênio.

Pela Figura 11 vê-se que os complexos formados a 70 - 80°C quase não são extraídos por TBP-varsol. Porém, os compostos obtidos em temperatura superior a 80°C têm uma distribuição ( $D_{(Ru)} = 0,8$ ) muito próxima da observada na extração do tri-nitrato de nitrosil-rutênio, cujo coeficiente de distribuição é 0,9. Deste modo, pode-se estabelecer que até 80°C formam-se os complexos rutênio-tiouréia, com fórmulas prováveis:  $Ru [SC(NH)(NH_2)]^{2+}$  e  $Ru [SC(NH)(NH_2)]_3$ , não afins com TBP.

V. 3. 4 - Influência do tempo de reação na formação dos complexos  $Ru(tu)^{2+}$  e  $Ru(tu)_3$ . Comportamento de extração destas espécies com TBP 40%-varsol

Os complexos  $Ru(tu)^{2+}$  e  $Ru(tu)_3$  formaram-se na reação entre os nitratos de nitrosil-rutênio e tiouréia, relação tu/Ru = 42, HNO<sub>3</sub> 0,25M - NaNO<sub>3</sub> 5M. A reação desenvolveu-se a 75°C, com agitação de

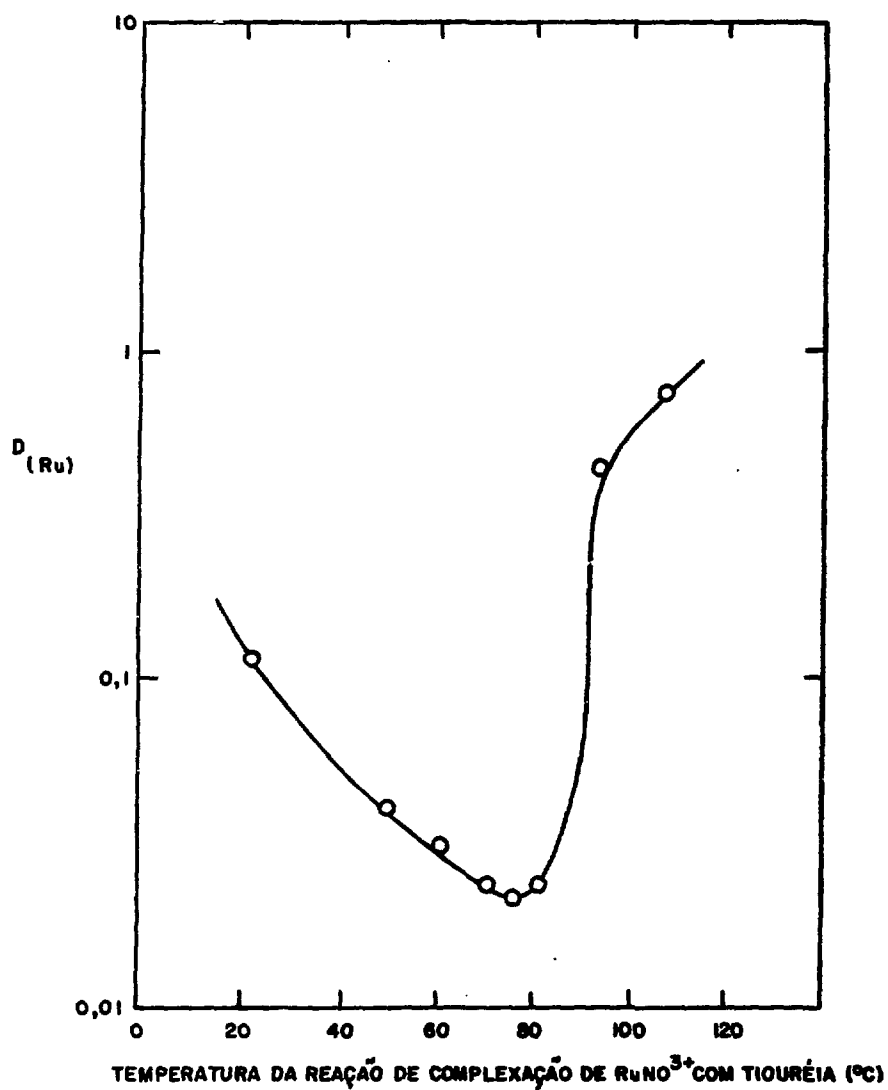


FIGURA 11: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO ENTRE OS NITRATOS DE NITROSIL-RUTÊNIO E TIOURÉIA.

CONDIÇÕES: REAÇÃO: -  $t_c = 1$  h;  $v = 2500$  rpm;

EXTRAÇÃO: -  $t = 2$  h;  $T = 25^\circ C$ ;  $R_0 = 1$ ;  $v = 2000$  rpm;  $l$  estágio.

2500 rpm. O tempo de reação variou de cinco minutos a três horas. Nota-se na Figura 12 que com 30 minutos de reação a distribuição do rutênio com TBP 40%-varsol mantém-se igual a 0,02. As extrações realizaram - se com igual volume de F.A./F.O., à temperatura ambiente, em um estágio, duas horas.

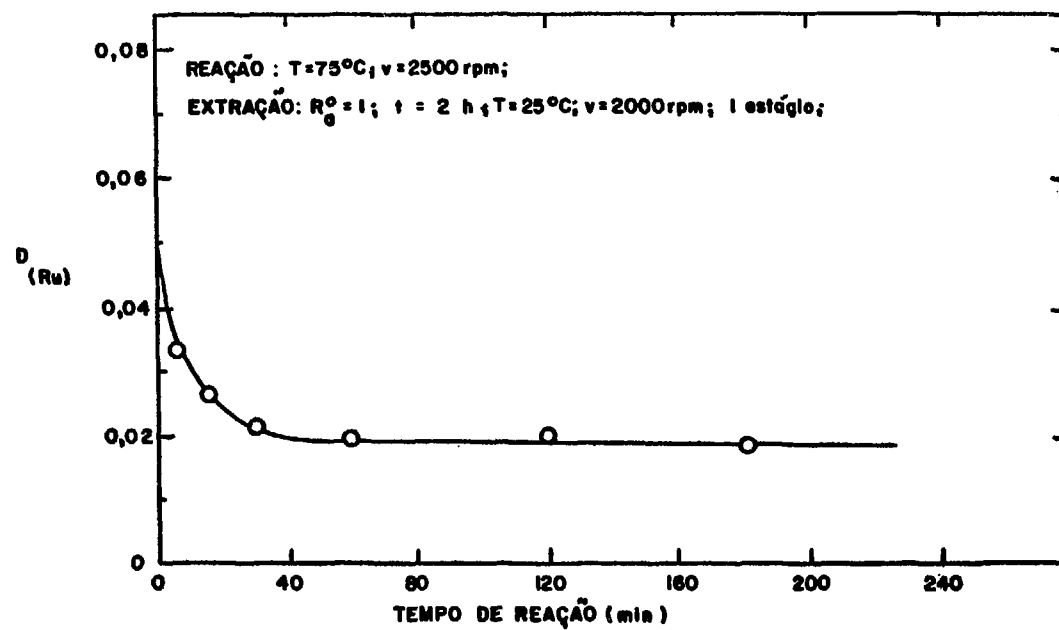


FIGURA 12: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS Ru-tu E SEU COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO COM TBP 40% VARSOL.

V. 3. 5 - Influência do envelhecimento na extração dos complexos rutênio-tiouréia com TBP 40%-varsol

As soluções contendo os complexos rutênio-tiouréia, com o envelhecimento, tornam-se de coloração azul-esverdeada mais intensa que aquela dos complexos recém-preparados. Esta intensificação dá-se mesmo, naquelas soluções envelhecidas dos complexos formados à temperatura ambiente. Por este comportamento, pensou-se que poderia haver alguma alteração na extração do rutênio por TBP-varsol.

Verificou-se que os complexos  $Ru(tu)_2^{2+}$  e  $Ru(tu)_3$ , após envelhecimento, são menos extraídos que os recém-preparados (Figura 13). Fez-se a extração numa relação de volumes unitária, 25°C, duas horas, 2000 rpm, TBP 40%-varsol e um estágio de extração. As fases aquosas de alimentação continham tiouréia e rutênio numa relação 4:2, em  $HNO_3$  0,25M- $NaNO_3$  5M.

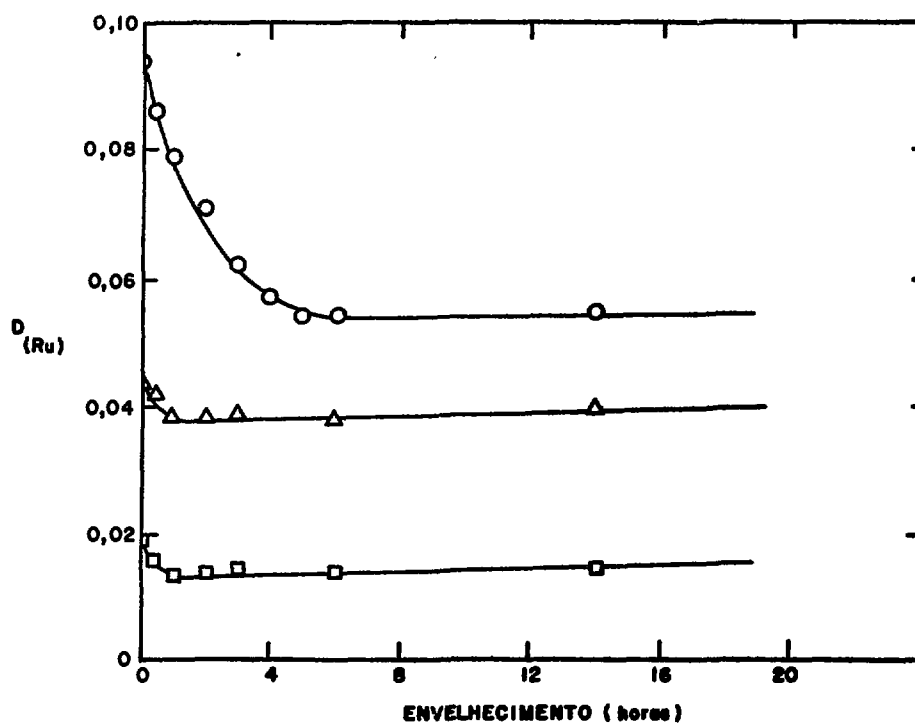


FIGURA 13: INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO DOS COMPLEXOS Ru-tu EM FUNÇÃO DA EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO COM TBP 40% - VARSOL.

Nota-se que o efeito do envelhecimento é tanto mais acentuado quanto menor a temperatura da reação de formação dos complexos Ru-tu. Na extração dos complexos formados a 75°C, o envelhecimento de uma hora é suficiente para que a distribuição do rutênio se estabilize em 0,01. Por outro lado, na extração do rutênio de fases aquosas contendo os complexos obtidos à temperatura ambiente, necessita-se de pelo menos quatro horas para se atingir uma distribuição constante de 0,06.

#### V. 3. 6 - Efeito da complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio com tiouréia na extração do urânio com TBP 40%-varsol

Nestes experimentos usaram-se soluções sintéticas simulando a - queias do processo Purex, depois do 1º ciclo de coextração dos actinídios por TBP-diluyente.

As soluções foram preparadas em balão volumétrico, juntando -se alíquotas de nitratos de nitrosil-rutênio, traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ , nitrato de urânio e tiouréia, obtendo-se soluções finais em  $\text{HNO}_3$  0,25M- $\text{NaNO}_3$  5M. Nestas soluções, a concentração de urânio foi de 10 a 80  $\mu\text{g}/\ell$ , enquanto que a relação tu/Ru foi sempre igual a 42. Fez-se a complexação dos  $\text{RuNO}^{3+}$  com tiouréia, em 30 minutos, 75°C e com envelhecimento das espécies  $\text{Ru}(\text{tu})^{2+}$  e  $\text{Ru}(\text{tu})_3$  de 60 minutos.

Na Tabela VIII estão os resultados de distribuição expressos em porcentagem de urânio extraído. Na segunda coluna tem-se os valores para a extração do urânio de fases aquosas contendo nitratos de urânio-VI e de  $\text{RuNO}^{3+}$ . A terceira coluna refere-se à extração do urânio de fases aquosas onde os nitratos de  $\text{RuNO}^{3+}$  foram transformados em complexos rutênio-tiouréia. Na extração usou-se TBP 40%-varsol, um estágio, relação volumétrica unitária, 25°C, 2000 rpm, duas horas.

**TABELA VIII:** Efeito da complexação do rutênio com tiouréia nas fases aquosas de extração do nitrato de urânio com TBP 40%-varsol

condições: reação:-  $T = 75^{\circ}\text{C}$ ;  $t_c = 30 \text{ min}$  ;

envelhecimento:- 1 h,

extração:-  $t = 2 \text{ h}$ ;  $T = 25^{\circ}$ ;  $R_a^0 = 1$ ;  
 $v = 2000 \text{ rpm}$ ; 1 estágio

CONCENTRAÇÃO DE U NA F.A. (gU/l)	PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO	
	Ru como nitratos de $\text{RuNO}_3^{3+}$	Ru como complexos $\text{Ru}(\text{tu})^{2+}$ e $\text{Ru}(\text{tu})_3$
10	99,5	98,9
40	98,6	98,7
80	97,8	96,1

V. 3. 7 - Descontaminação do rutênio como complexo rutênio-tiouréia na extração do urânio com TBP 40%-varsol

As soluções foram preparadas da mesma maneira que as do experimento anterior, mantendo-se as mesmas concentrações de urânio (10 a 80 gU/l), tu/Ru 42 e  $\text{HNO}_3$  0,25M- $\text{NaNO}_3$  5M. A complexação do rutênio foi em 30 minutos e  $75^{\circ}\text{C}$ . Os complexos rutênio-tiouréia foram envelhecidos 60 minutos, após os quais procedeu-se à extração do urânio com TBP 40%-varsol em um único estágio, fases aquosa e orgânica em relação unitária, temperatura próxima a  $25^{\circ}\text{C}$  e contacto duas horas.

Os valores da TABELA IX mostram que reduzindo-se o tempo de extração, aumentam-se os fatores de descontaminação do rutênio.



**TABELA IX:** Fatores de descontaminação do rutênio na extração do urânio com TBP 40%-varsol, em um estágio. Fases aquosas contendo rutênio complexado com tiouréia

CONCENTRAÇÃO DE U NA F.A. (gU/l)	FATOR DE DESCONTAMINAÇÃO DO RUTÊNIO	
	t = 2 horas	t = 15 minutos
10	58	83
40	80	100
80	14	21

### V. 3. 8 - Conclusões

O estudo da reação de complexação dos nitratos de nitrosil-ru - tênio com tiouréia mostrou que as espécies formadas são aquelas descritas e caracterizadas por YAFFE & VOIGT<sup>78</sup>, em experimentos realizados com rutênio em meio perclórico. Tais complexos apresentam as seguintes fórmulas:  $Ru [SC(NH)(NH_2)]^{2+}$  e  $Ru [SC(NH)(NH_2)]_3$ .

A formação dos complexos rutênio-tiouréia, a partir das espécies de nitrosil-rutênio em  $HNO_3$  0,25M- $NaNO_3$  5M dá-se na relação ideal tu/Ru = 42, a 75°C e num tempo de reação de 30 minutos. Nestas condições, a distribuição do rutênio em uma fase orgânica TBP 40%-varsol é 0,02. Um envelhecimento dos complexos Ru-tu por um tempo igual ou superior a 60 minutos diminui a distribuição do rutênio para 0,01. Os complexos Ru-tu são estáveis por um período de 48 horas. Relações tu/Ru superiores a 42 nas fases aquosas de extração fazem com que a fase orgânica torne-se turva, devido às suspensões de enxofre.

Reações de complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio com tiouréia em relação igual ou superior a 42, quando desenvolvidas em temperatura maior que 80°C, dão origem à formação de compostos com caracte-

rísticas diferentes daquelas dos complexos rutênio-tiouréia. Esta diferença é bem visível quanto ao comportamento de extração com TBP 40%-varsol e no envelhecimento. Na extração destes compostos, quando recém-formados, o coeficiente de distribuição aproxima-se de 0,9, o mesmo daquele obtido em idênticas condições de extração do tri-nitrato de nitrosil-rutênio. Observou-se também que com envelhecimento de uma hora forma-se um precipitado de sulfeto de rutênio.

Os complexos  $Ru|SC(NH)(NH_2)|^{2+}$  e  $Ru|SC(NH)(NH_2)|_3$  quase não são extraídos por TBP 40%-varsol. Os coeficientes de distribuição do rutênio são da ordem de 0,01, enquanto que a distribuição do tri-nitrato de nitrosil-rutênio é de 0,9. Portanto, comparando-se estes valores de distribuição tem-se uma redução da extração do rutênio como complexo rutênio-tiouréia de um fator de 90.

A transformação das espécies complexas de nitrosil-rutênio em complexos Ru-tu nas soluções de alimentação contendo nitrato de urânio, não interfere com a extração do urânio por TBP-varsol. Neste sistema, as soluções de urânio são descontaminadas do rutênio, na presença de tiouréia, com fatores da ordem de 80 a 100. Este valor elevado indica que o método tem boas características para ser empregado no tratamento de combustíveis de urânio irradiado.

## VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Durante todo o desenvolvimento da parte experimental desta tese procurou-se encontrar condições onde o rutênio, como produto de fissão, fosse menos extraído junto com o urânio, no sistema TBP - varsol. As soluções dos nitrato-complexos de nitrosil-rutênio marcadas com traçador  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ , assim como as demais soluções, tinham, sempre que possível, uma composição aproximada daquelas do processo Purex.

Na primeira parte do trabalho experimental já se obteve informações que permitem a obtenção de uma descontaminação parcial do rutênio, das soluções de nitrato de urânio. Neste estudo inicial verificou-se o comportamento das espécies complexas dos nitratos de nitrosil-rutênio, na extração com TBP-varsol.

Estudou-se o efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$ , do envelhecimento e da diluição das soluções dos nitratos de nitrosil-rutênio, em função da distribuição do rutênio nas fases líquidas. Nestes experimentos observou-se que nas soluções recém-preparadas, as espécies mono-, di- e tri-nitrato de nitrosil-rutênio não se encontram em equilíbrio. Este é atingido, após um envelhecimento de pelo menos 15 dias. Nas soluções destas espécies, onde a concentração de  $\text{HNO}_3$  é elevada, o equilíbrio desloca-se favoravelmente à formação do tri-nitrato de nitrosil-rutênio. Por outro lado, notou-se que a diluição e ajuste da concentração de  $\text{HNO}_3$  não interferem com a proporção das espécies existentes na solução original. Este comportamento demonstra que, uma vez formada a espécie, esta permanece estável por um tempo superior a 45 dias. Nas soluções dos nitrato-complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  em  $\text{HNO}_3$  7M, 20% das espécies encontram-se como tri-nitrato de nitrosil-rutênio. Nas soluções onde a concentração de  $\text{HNO}_3$  baixa para 0,5M, somente 9% das espécies são do tri-nitrato de nitrosil-rutênio. As soluções originais dos nitratos de  $\text{RuNO}^{3+}$  quando diluídas e acertadas em concentrações variadas de  $\text{HNO}_3$ , no momento da extração com TBP 30%-varsol, apresentam um coeficiente de distribuição do rutênio que aumenta com o decréscimo da concentração de  $\text{HNO}_3$  nas fases aquosas. Para  $\text{HNO}_3$  0,1 a 5M, a extração do tri-nitrato de  $\text{RuNO}^{3+}$  é máxima ( $D_{(\text{Ru})} = 0,2$ ) para extrações feitas com TBP 30%-varsol e relação de fases unitária, um minuto, 25°C, 2500 rpm.

Aumentando-se a concentração de TBP, favorece-se a extração do tri-nitrato de  $\text{RuNO}^{3+}$ . Uma variação de 10 a 40% na concentração do TBP

traz um aumento de 11% à extração dos nitratos de nitrosil-rutênio. Experimentos com TBP não diluído indicaram um aumento na distribuição do rutênio de um fator 100. Neste caso, o rutênio estava em  $\text{HNO}_3$  0,25M e fez-se a extração com relação unitária e contacto de um minuto. Depreende-se então que, quanto maior a disponibilidade de TBP no solvente, mais facilmente se forma o solvato  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$ . Comprovou-se esta verificação também nos experimentos onde se variou a relação volumétrica. Nestes experimentos obteve-se um acréscimo de 12% à extração do rutênio pela variação da relação F.A./F.O. no intervalo de 10 a 0,1.

Experimentos com fase aquosa contendo complexos de  $\text{RuNO}^{3+}$  em  $\text{HNO}_3$  0,25M e  $\text{NaNO}_3$  0 a 5M, mostraram que os ânions nitrato favorecem a extração do rutênio com TBP 40%-varsol. Observou-se que na ausência de agente salificador a extração do rutênio é da ordem de 17,5%. Em fases aquosas contendo o sal na concentração de 5M a extração do rutênio passa a 33%.

Para se verificar o tempo necessário à formação do solvato  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$ , desenvolveu-se uma série de experimentos onde se variou o tempo de extração de um minuto a 10 horas. Nestas extrações a fase aquosa continha as espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  em  $\text{HNO}_3$  0,25M- $\text{NaNO}_3$  5M; as fases orgânicas foram TBP 40%-varsol e a relação de volumes entre as fases foi unitária. Os resultados da distribuição do rutênio mostraram que se necessita de pelo menos duas horas, para que o solvato seja formado. Por conseguinte, o uso de equipamentos extratores de baixo tempo de contacto entre as fases líquidas favorece a descontaminação do rutênio. Este mesmo efeito é conseguido quando as fases aquosas contêm nitrato de urânio. Portanto, diminuindo-se a concentração de TBP, aumentando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  e baixando-se o tempo de extração, a contaminação do rutênio no urânio e nos actinídeos em geral, reduzir-se-á de um fator 10.

A reversão do rutênio extraído por TBP-varsol foi objeto do estudo realizado na segunda parte deste trabalho. Este estudo se desenvolveu com a finalidade de se obter dados que permitissem uma descontaminação adicional do rutênio coextraído com os actinídeos e, para a indicação de um novo método para o tratamento do solvente exaurido. Em dois estágios de contacto entre as fases orgânica e aquosa obteve-se uma remoção de 83,5% do rutênio contido em TBP 40%-varsol. A solução aquosa de reversão foi tiouréia 100 g/l em  $\text{HNO}_3$  0,01M. Os contactos de reversão foram de um minuto, agitação de 2500 rpm, temperatura ambiente e relação

volumétrica unitária. Desta forma, recomenda-se uma lavagem com tiouréia, como um novo método para se adquirir um acréscimo no rendimento dos processos de tratamento de combustíveis nucleares. O método, além de simples, não requer equipamentos adicionais na instalação e se desenvolve em condições favoráveis de tempo, temperatura e custos. Estes não serão aumentados e a eficiência da tiouréia conduz a uma eliminação quase total do rutênio coextraído e daquela existente no solvente exaurido.

A terceira e última parte dos estudos feitos nesta tese envolve a transformação das espécies de nitrosil-rutênio em complexos:  $Ru|SC(NH)(NH_2)|^{2+}$  e  $Ru|SC(NH)(NH_2)|_3$ . As condições para que esta transformação se efetue não foram encontradas na literatura. As citações existentes referem-se à formação dos complexos Ru-tu, em reações conduzidas em meio de HCl ou  $HClO_4$ <sup>78</sup>. As demais referências sobre o uso da tiouréia como complexante dos nitratos de nitrosil-rutênio indicam, ou a impossibilidade de formação dos complexos<sup>5</sup>, ou a adição da tiouréia à solução de urânio por sorção em resinas iônicas<sup>57</sup>.

Reportando-se aos estudos dirigidos à obtenção de complexos entre os nitratos de  $RuNO^{3+}$  e tiouréia, tem-se que a relação entre as massas de tiouréia/rutênio nos complexos é de fundamental importância, tanto quanto o são, a temperatura, o tempo de reação e o envelhecimento.

Verificou-se aqui que soluções de tiouréia e rutênio em  $HNO_3$  0,25M- $NaNO_3$  5M, com relações tu/Ru superiores a 42, mostram um comportamento desfavorável em relação à extração com TBP 40%-varsol. Este comportamento diz respeito à formação de emulsões na fase orgânica. Estas emulsões, com o envelhecimento, transformam-se em enxofre coloidal. Este, quando num sistema de extração de múltiplas etapas em contra-corrente, pode adsorver o próprio rutênio das fases líquidas e outros produtos de fissão, especialmente  $^{95}Zr$ - $^{95}Nb$ . Na adsorção, com o decorrer das operações, muito provavelmente ocorrerá a formação de depósitos nos decantadores. O acúmulo destes depósitos, de elevada atividade, com o tempo reduzirão a capacidade útil do extrator, além de provocar distúrbios à extração, por entupimentos nos canais inter-estágios. Conclui-se, portanto, que uma relação tu/Ru igual a 42 é a mais indicada para a descontaminação e comportamento conveniente das fases aquosas contendo impurezas de rutênio e zircônio, na extração do urânio com TBP-diluyente.

Uma outra característica da reação de obtenção dos complexos Ru-tu refere-se à agitação. Esta variável é de importância relativamente

discreta quanto ao tipo de agitação e a velocidade. Todavia, sem agitação, a reação quase não se desenvolve.

A temperatura da reação deve ser muito bem controlada porque o intervalo para a formação completa dos complexos é pequeno (70 - 80°C). Temperaturas superiores a 80°C conduzem bruscamente à degradação da tiouréia e, com isto, os produtos da reação tiouréia-rutênio serão espécies coloidais. Estas com o envelhecimento, caracterizam-se pela formação de sulfetos de rutênio. Tal observação é especialmente importante porque contradiz as recomendações de PROHASKA<sup>57</sup> quanto às condições de adição da tiouréia às soluções influentes de urânio, rutênio e zircônio num sistema de troca catiônica fraca. Segundo o autor, reações a 90°C, por 30 minutos, conduzem em resinas carboxílicas, a fatores 10 para a descontaminação do rutênio. As condições descritas por PROHASKA<sup>57</sup> não são para a formação das espécies  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|^{2+}$  e  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|_3$ , descritas e caracterizadas por YAFFE & VOIGT<sup>78</sup>. Estes autores, usando a propriedade da tiouréia como agente cromóforo, estudaram, pelo desenvolvimento da coloração de Ru-III e Ru-IV em meio perclórico com tiouréia, as espécies formadas na reação. Esta foi feita em banho-maria por cinco minutos. Segundo este trabalho, uma relação tu/Ru superior a 2000 é a conveniente para o desenvolvimento da coloração dos complexos nas determinações espectrofotométricas. Tais complexos, entretanto, são estáveis somente por 20 minutos, ocorrendo em seguida uma turbidez nas soluções, provavelmente devida aos produtos de decomposição da oxidação da tiouréia.

De acordo com os resultados do estudo realizado nesta tese, os complexos formados em relação tu/Ru iguais a 42, em 30 minutos e 75°C, são estáveis pelo menos 48 horas. O envelhecimento dos complexos influi favoravelmente à obtenção de maiores fatores de descontaminação do rutênio na extração com TBP 40%-varsol. Comparando-se os resultados dos estudos feitos neste trabalho e aqueles de PROHASKA<sup>78</sup> e de YAFFE & VOIGT<sup>78</sup>, a conclusão provável é que Prohaska não obteve os complexos  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|^{2+}$  e  $\text{Ru}|\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2)|_3$ , não afins com TBP.

Efetuando-se a transformação das espécies complexas de  $\text{RuNO}^{3+}$  em complexos rutênio-tiouréia, na presença de urânio, observou-se que esta transformação não altera a extração do urânio, no sistema TBP-varsol. Com apenas um estágio, os fatores de descontaminação do rutênio foram 80-100. Estes valores são muito superiores àqueles verificados na descontaminação do rutênio por variação das condições de extração. Considerando-

se que os valores de descontaminação do rutênio se referem a um único estágio de extração do urânio, pode-se concluir que o método é de eficiência elevada, de fácil realização e se presta muito bem à separação e purificação dos actinídeos por extração com TBP-diluyente.

#### VI. I - Indicação de um esquema para o tratamento de combustíveis de urânio irradiado

Em conclusão aos estudos realizados neste trabalho, sugere-se um esquema para o tratamento de um combustível tipo M.T.R. ("Material Testing Reactor"). Este é constituído de elementos combustíveis em forma de placas paralelas de ligas urânio-alumínio. No elemento combustível o enriquecimento do urânio é da ordem de 20%. Para a indicação do esquema de tratamento deste combustível considerou-se uma taxa de queima de 15% e um tempo de resfriamento de um ano. Sob tais condições, o combustível gasto apresenta uma atividade gama total, por placa, da ordem de 100Ci.  $^{103}\text{Ru}$ - $^{103m}\text{Rh}$  e  $^{106}\text{Rh}$  correspondem a uma atividade de 2,5 Ci por placa, enquanto que a atividade beta do  $^{106}\text{Ru}$  é de 4 Ci por placa. A quantidade de plutônio produzido aproxima-se de 95 mg  $^{239}\text{Pu}$  por placa. Na Figura 14 vê-se o esquema indicado para o tratamento de uma placa de um elemento combustível do tipo M.T.R.

O esquema proposto é o processo Purex, modificado para resultar em maior descontaminação do rutênio das soluções de urânio e plutônio. As alterações relacionam-se ao uso de tiouréia durante as fases do processo. A tiouréia foi introduzida em seguida ao ajuste da concentração de urânio e de plutônio nas soluções, para 40 gU/l e 60 mgPu/l, respectivamente, acertando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  para 0,25M e a do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  para 2-3M. Nestas soluções o estado de oxidação do plutônio, por adição de  $\text{NaNO}_2$ , estabiliza-se sob a forma de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ . A reação de complexação faz-se por adição de tiouréia numa proporção tu/Ru 42, 75°C, 30 minutos e envelhecimento superior a 60 minutos.

Conforme se observou no desenvolvimento deste trabalho, os métodos propostos conduzem a uma remoção eficaz do rutênio como produto de fissão, das soluções de actinídeos. O método, além de eficiente, é simples, de baixo custo e não interfere com o comportamento de extração dos actinídeos. É, portanto, de extrema utilidade no tratamento de combustíveis de urânio irradiado, objetivo desta tese.

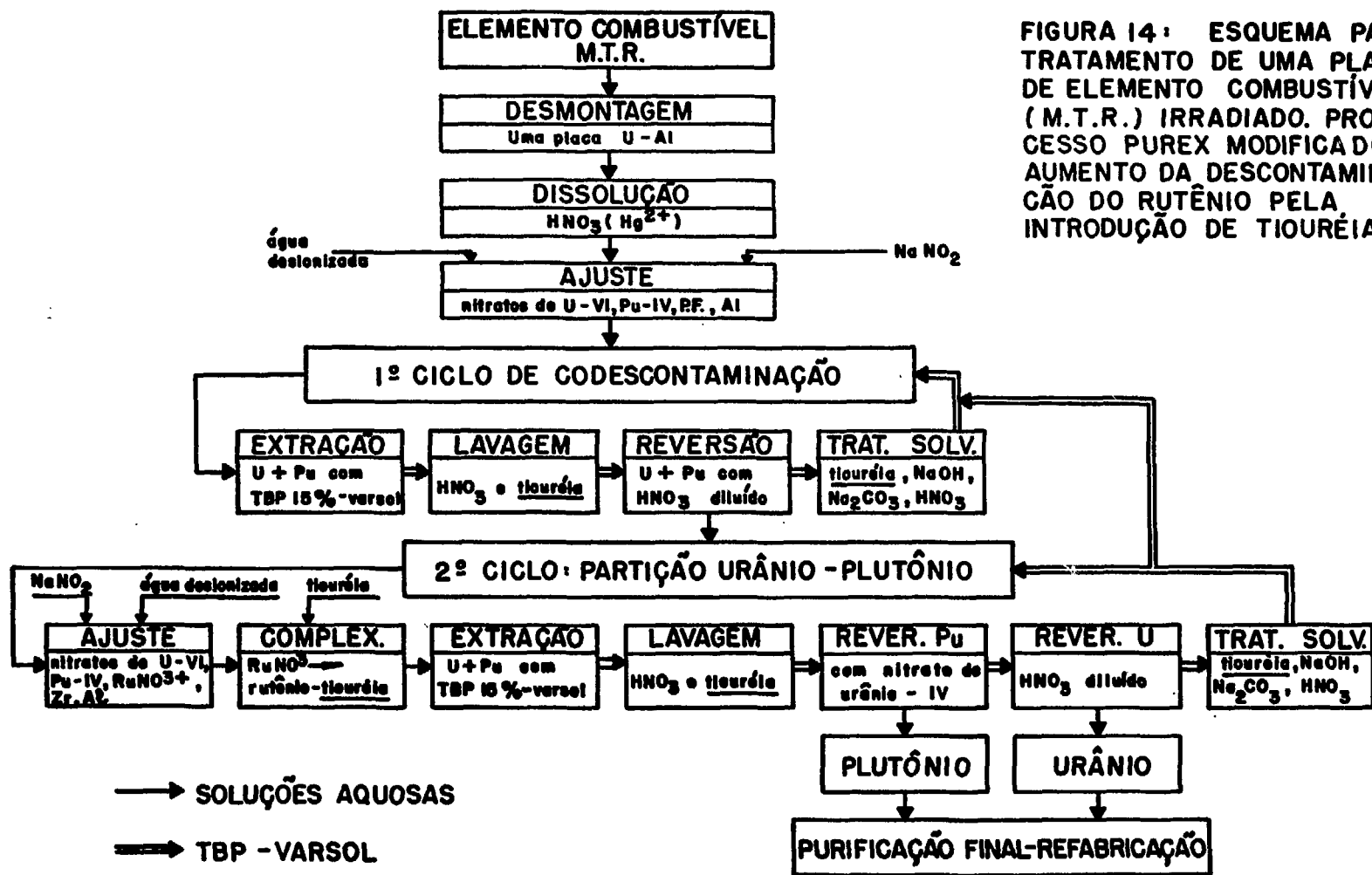


FIGURA 14: ESQUEMA PARA TRATAMENTO DE UMA PLACA DE ELEMENTO COMBUSTÍVEL (M.T.R.) IRRADIADO. PROCESSO PUREX MODIFICADO. AUMENTO DA DESCONTAMINAÇÃO DO RUTÊNIO PELA INTRODUÇÃO DE TIURÉIA.



## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. EDTA, cooper and rare earth recovery from Cu-EDTA-RE-EDTA solutions: use of thiourea as in situ H<sub>2</sub>S generator. Sao Paulo, Instituto de Energia Atômica, set. 1973. (IEA-311).
2. ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de Tiourea como agente complexante. Sao Paulo, 1971. [Tese de Doutorado].
3. ABRÃO, A. et alii. Application of ion exchange resins to the separation of carrier-free fission products. Sao Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1965. (IEA-101)
4. AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.9.
5. AVTOKRATOVA, T.D. Analytical chemistry of ruthenium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1963. p.93.
6. AYRES, G.H. & WELLS, W.N. Spectrophotometric determination of osmium with thiourea. Analyt. Chem., Easton, Pa., 22(2):317-20, 1950.
7. AYRES, G.H. & YOUNG, F. Spectrophotometric study of the ruthenium-thiourea complex. Analyt. Chem., Easton, Pa., 22:1277-80, 1950.
8. BATHELIER, A. et alii. Utilisation de la trilaurylamine au retraitement des combustibles irradiés. Fontenay-aux-Roses, Fr., CEA, Centre d'Études Nucléaires, 1964. (CEA-R-2594).
9. BAUER, R. & WEHLING, I. Thioharnstoff als Fällungsmittel für Schwermetallsulfide. Z. Analyt. Chem., Wiesbaden, 199:171-3, 1964.
10. BERG, E.W. & SENN, W.L. Ion exchange separation of rhodium and iridium. Analyt. Chem., Easton, Pa., 27:1255-6, 1955.
11. BLAKEMORE, W.J. & DAVIES, S.H. Optimization techniques. Chem. Engng. Progr. Symp. Ser., New York, n. 50, 60:1-81, 1964.
12. BROWN, P.G.M. et alii. Nitrato nitrosyl ruthenium complexes and extraction from nitric acid systems by TBP. I. Laboratories studies. Harwell, Berks, UKAEA, Research Group, Dec. 1957. (AERE-C/R-2260).
13. BROWN, P.G.M. et alii. The significance of certain complexes of ruthenium, niobium, zirconium and uranium in plant process. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.118-29
14. BRUCE, F.R. The behaviour of fission products in solvent extraction process. Progr. Nucl. Energy, Ser.3, Process Chem., London, 1:130-46, 1956.

15. CADY, H.H. Aqueous chemistry of ruthenium in the +2 +3 and +4 oxidation states: species, spectra and potentials. Berkeley, University of California, Radiation Lab., Jun. 1957. (UCRL-3757). [Ph.D. Thesis].
16. CALKINS, G.D. S-diphenylthourea as a complexing agent for ruthenium. Oak Ridge, Clinton Nat. Lab., Dec. 1955. (CL-34).
17. CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES, Department de Génie Radioactif, Fontenay-aux-Roses. Rapport: 1973. [S.n.t.]. [Relatório interno, datilografado].
18. CERRAI, E. & TESTA, C. Chromatographic separation of rare earths by means of paper treated with the liquid cation exchanger di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. J. Chromat., Amsterdam, 8:232-44, 1962.
19. COOPER, V.R. & WALLING Jr., M.T. Aqueous process for separation and decontamination of irradiated fuels. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceeding of the second United Nations conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September-13 September 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.291-323.
20. CULLER, F.L. et alii. Chemical Technology Division annual progress report for period ending May 31, 1961. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1961. (ORNL-3135). p.112.
21. CULLER, F.L. et alii. Chemical Technology Division annual progress report for period ending June 30, 1962. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Sep. 1962. (ORNL-3314). p.107.
22. DUBOZ, M. Le Centre de La Hague. Energie nucl., Paris, 7:228-45, 1965.
23. FEBER, R.C. The removal of radioactive zirconium and ruthenium from process solutions: permanganate pretreatment. Progr. nucl. Energy, Ser.3, Process Chem., London, 2:247-56, 1958.
24. FLAGG, J.F. ed. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961.
25. FLANARY, J.R. A solvent extraction process for the separation of uranium and plutonium from fission products by tributyl phosphate. Progr. nucl. Energy, Ser.3, Process Chem., 1:195-211, 1956.
26. FLANARY, J.R. Solvent extraction separation of uranium and plutonium from fission products by means of tributyl phosphate. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the first United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.528-31.
27. FLANARY, J.R. & FRASHER, L.D. The effect of the acidity and reducing agent on ruthenium solvent extraction by tributyl phosphate in the 25 process. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Dec. 1954. (ORNL-1801).

28. FLETCHER, J.M. Chemical principles in the separation of fission products from uranium and plutonium by solvent extraction. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the first United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.459-63.
29. FLETCHER, J.M. et alii. Nitrate and nitro complexes of nitrosyl-ruthenium. J. inorg. nucl. Chem., London, 1:378-401, 1955.
30. GAL, I.J. & GAL, O.S. The ion exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September, v.28: Basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p.24-30.
31. GREENFIELD, B.F. & HARDY, C.S. The extraction of nitrosylruthenium nitrate complexes from nitric acid solutions by TBP. Harwell, Berks, UKAEA, Research Group, Nov. 1961. (AERE-R-3868).
32. HANFORD ATOMIC PRODUCTS OPERATION, Richland, Wash. Purex technical manual. Richland, Wash., Mar. 1955. (HW-31000).
33. HARMON, M.K. Removal of fission products from fuels. In: SYMPOSIUM on the reprocessing of irradiated fuels, held at Brussels, Belgium, May 20-25, 1957. Oak Ridge, Technical Information Service [s.d.] (TID-7354). Book 1, p.262-85.
34. HOWELLS, G.R. et alii. The chemical processing of irradiated fuels from thermal reactors. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second United Nations conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.3-24.
35. IRISH, E.R. Description of Purex plant process. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, May 1959. (HW-60116).
36. IRISH, E.R. & REAS, W.H. The Purex process: a solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Apr. 1957. (HW-49483 A).
37. JOON, K. & DEURLOO, P.A. Feed additives: an attempt to improve the decontamination of U by complexation of fission Zr/Nb and Ru in nitric acid solutions of spent reactor fuel. Kjeller, Norway, Institutt for Atomenergi, Kjeller Research Establishment, Dec. 1966. (KR-115).
38. KARRAKER, D.G. Temperature effects on TBP solvent extraction process. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958.
39. KNIGHT, S.B. et alii. Colorimetric determination of ruthenium. Analyt. Chem., Easton, Pa., 29(4):571-4, 1957.

40. KOCH, G. Entwicklungstendenzen bei der Wässerigen Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe. Chemikerzeitung, Cothen, 95(6): 275-84, 1971.
41. KRAAK, W. Feed pre-treatment in aqueous reprocessing. In: REPROCESSING of fuel from present and future of power reactor: advanced course organized by the Netherlands'- Norwegian Reactor School at Institutt for Atomenergi, Norway, 21st August - 1st September, 1967. Kjeller, Kjeller Research Establishment, [s.d.]. (KR-126). p.87-100.
42. LEBEDINSKII, W.W. et alii. Izvest. Inst. Izuc. Plat., 12:101, 1935 apud, GRIFFITH, W.P. The chemistry of rarer platinum metal (Os, Ru, Ir and Rh). London, Interscience, 1967. p.256.
43. LEFORT, G. et alii. Étude et expérimentations des schéma des extractions de l'usine Japonaise. Énergie nucl., Paris, 10(3): 169-80, 1968.
44. LYON, C.E. & SCARGILL, D. Methods of decreasing solvents of nitrosylruthenium nitrate-complexes from nitric acid solutions. 1. Treatment of aqueous solutions with hydrogen peroxide and ozone. Harwell, Berks, UKAEA, Research Group, Mar. 1964. (AERE-R-4537).
45. MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Analyt. Chem., Easton, Pa., 26: 1507-9, 1954.
46. MERRIL, E.T. & STEVENSON, R.L. Redox chemical flowsheet. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Aug. 1955. (HW-38684).
47. MERZ, E. Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen: Technologie verschiedenen Verfahren. Jülich, Kernforschungsanlage G.m.B.H., Institut für Chemische Technologie [s.d.].
48. MILES, G.L. & MARTIN, F.S. The chemistry of ruthenium with reference to plutonium separation process. 4. The sulphide treatment for ruthenium in the uranium stream. Harwell, Berks, UKAEA, Research Group, Atomic Energy Research Establishment, Nov. 1950, decl. Apr. 1957. (AERE-C/R-2413).
49. MUCHOVA, A. & JOKL, V. Chem. Zvesti, 26:303, 1972 apud BRAUN, T. & GHERSINI, G., eds. Extraction chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of chromatography library, v.2). p.349.
50. NAQUI, S.J. Separation of uranium, plutonium and fission products on inorganic ion-exchangers. Nucleus, Karachi, 8(1-2):76-83, Jan./Jun. 1971.
51. NICHOLLS, C.M. Criteria for the selection of separation process. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the first United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August, 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.435-8.

52. NIKOLSKY, V.D. & SCHMIDT, V.C. Étude de l'extraction du ruthénium à partir de solutions nitriques par des solvants organiques. Saclay, CEA, Centre d'Études Nucléaires, juin 1959. (CEA-Tr-R-701). [Trad. de Zhur. neorg. Khim., Moskva, 2:2746-51, 1957].
53. PATENT  
ESTADOS UNIDOS. U.S. patent 2, 796, 424. Separation process by adsorption. W.W. Schulz et alii. June 18, 1957.
54. PATENT  
INGLATERRA. Brit. patent 822, 290. Improvements in or relating to a process for the treatment of nuclear fuels. G.S. Ashworth et alii. Oct. 21, 1959.
55. POLLARD, W.B. Bull. Inst. Min. Met. 497:9, 1948 apud AVTOKRATOVA, T.D. Analytical chemistry of ruthenium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation, 1963.
56. POLLOCK, H. & WALLACE, R.M. Behaviour and identification of extractable ruthenium. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours (E.I.), Mar. 1959. (DP-344).-
57. PROHASKA, C.A. et alii. Adsorption of ruthenium by ion exchange resins. Aiken, S.C., Savannah River Lab., June 1958. (DP-291).
58. REAS, W.H. The aquafluor process. In: REPROCESSING of fuel from present and future power reactor: advanced course organized by the Netherlands'-Norwegian Reactor School at Institutt for Atomenergi, Norway, 21st August - 1st September 1967. Kjeller, Kjeller Research Establishment, [s.d.]. (KR-126). p.361-84.
59. REGNAUT, P. et alii. The processing of irradiated uranium in the Fontenay-aux-Roses pilot plant. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second United Nations conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.73-95.
60. ROLANDI, G. et alii. Le schema Eurochemic pour la purification finale du plutonium par la trilaurylamine. In: SYMPOSIUM sur la chimie du traitement par voie aqueuse des combustibles irradiés, Bruxelles, avril 23-26, 1963. Mol, Eurochemic [s.d.].
61. SANDELL, E.B. Colorimetric determination of traces of osmium. Ind. Engr Chem. analyt. Edn., Easton, Pa., 16:342-3, 1944.
62. SAUERBRUNN, R.D. & SANDELL, E.B. The reaction of osmium tetroxide with thiourea. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 75:3554-6, 1953.
63. SCARGILL, D. et alii. Nitroquo complexes of nitrosylruthenium-III. J. inorg. nucl. Chem., London, 27:161-71, 1965.
64. SCHEVCHENKO, V.B. & FEDOROV, J.A. Temperature effects on uranyl, plutonium, ruthenium and zirconium nitrate extraction by TBP. Radiokhimiya, Moskva, 2:6-12, 1960.

65. SCHLEA, C.S. & JENNINGS, A.S. Solvent extraction chemistry of metals. London, Macmillan, 1965. p.81.
66. SCHMIDTKE, H.H. Darstellung und Spektren einiger Rhodium (III) Komplexverbindungen. 3. Sechsfach koordinierte Verbindungen von Typ  $RhA_6$ . Z. Physik. Chem., Frankfurt, 40:96-108, 1964.
67. STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B., eds. Reactor handbook, v.2: Fuel reprocessing. 2.ed. New York, Interscience, 1961.
68. ŠULCEK, Z. & SIXTA, V. Coll. Czech. Chem. Commun, 36, 1561 (1971) apud BRAUN, T. & GHERSINI, G., eds. Extraction chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of chromatography, v.2). p.178.
69. SVYAGINTSEV, O.E. et alii. Chemistry of rutherium. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.130-6.
70. TALMONT, X. Le traitement du combustible irradié de Rapsodie. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. Actas del II colóquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química de plutonio, Madrid, noviembre 1969. Madrid, 1971. p.523-35.
71. TOMLINSON, R.E. & LEITZ Jr., F.S. Ruthenium in the Purex process. Richland, Wash., Hanford Works, Oct. 1954. (HW-33479).
72. WAIN, A.G. et alii. Pretreatment hydrazine prior to the uranium purification cycle of TBP. Harwell, Berks, Atomic Energy Research Establishment, 1960. (AERE-R-3509).
73. WALLACE, R.M. Effect of barbituric acid and hydrazine on solvent extraction and ion exchange behaviour of nitrosylruthenium. Aiken, S.C., Savannah River Lab., July 1962. (DP,714).
74. WELCHER, F.J. The analytical uses of EDTA. Princeton, N.J., Van Nostrand, 1958. p.75.
75. WILSON, A.S. & WARREN, H.Ø. Effect of some organic amines on the extraction behavior of ruthenium. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, July 1957. (HW-51663).
76. WÜBLING, H. & STEIGER, B. Mikrochemie, 15, 295 (1934) apud Yaffe, R.P. & Voigt, A.F. Spectrophotometric investigations of some complexes of ruthenium. 3. The ruthenium-dithiooxamide system. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 74:3163, 1952.
77. WOHLER, L. & METZ, L. Z. anorg. allgem. Chem., 138, 368 (1924) apud Yaffe, R.P. & Voigt, A.F. Spectrophotometric investigations of some complexes of ruthenium. 2. The ruthenium-thiourea system. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 74:2503, 1952.
78. YAFFE, R.P. & VOIGT, A.F. Spectrophotometric investigations of some complexes of ruthenium. 2. The ruthenium-thiourea system. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 74:2503-6, 1952.

79. YOE, J.H. Some observations on reaction between certain metallic ions and the ammonium salt of aurintricarboxylic acid. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 54:1022-3, 1932.

