

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO URÂNIO-CÉRIO E SUA APLICAÇÃO AO  
TRATAMENTO DE URÂNIO IRRADIADO**

Afonso dos Santos Tomé Lobão

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre - Área Tecnologia Nuclear".

**Orientador: Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo**  
**1979**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO URÂNIO-CÉRIO E SUA  
APLICAÇÃO AO TRATAMENTO DE URÂNIO IRRADIADO**

**AFONSO DOS SANTOS TOMÉ LOBÃO**



Dissertação apresentada ao  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
como parte dos requisitos para  
obtenção do grau de  
"Mestre-Área Tecnologia Nuclear"

Orientador: DR. ALCÍDIO ABRÃO

São Paulo  
1979

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**



AGRADECIMENTOS

A

Rômulo Ribeiro Pieroni

Alcídio Abrão

José Adroaldo de Araujo

Harko Tamura Matsuda

Bertha Floh

Ludmila Federgrün

Silvio Gonçalves de Almeida

Todos os colegas do Projeto Segurança de Instalações  
Nucleares e do Centro de Engenharia Química

Pela orientação, colaboração e  
incentivo na execução deste tra-  
balho.

## S U M Á R I O

	<u>Pg.</u>
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Objetivo .....	8
II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
II.1 - Urânio .....	11
II.1.1 - Urânio(VI) .....	12
II.1.2 - Urânio(IV) .....	13
II.2 - Plutônio .....	15
II.2.1 - Reações de redução-oxidação do plutônio .....	16
II.3 - Cério .....	20
II.3.1 - Cério(III) .....	20
II.3.2 - Cério(IV) .....	21
II.3.3 - Separação de cério por solventes orgânicos .....	23
III - EQUIPAMENTOS, REAGENTES, MÉTODOS ANALÍTICOS	26
III.1 - Equipamentos .....	26
III.2 - Reagentes .....	27
III.2.1 - Nitrato de urânio .....	27
III.2.2 - Solução estoque de cério(IV) em meio nítrico .....	27
III.2.3 - Sulfato ferroso amoniacal ....	28
III.2.3.1 - Padronização da so lução de sulfato ferro so amoniacal .....	28
III.2.4 - Fase orgânica .....	28
III.2.5 - Outros reagentes .....	29

	<u>pg.</u>
III.3 - Métodos analíticos .....	29
III.3.1 - Determinação potenciométrica de urânio em soluções aquosas ...	29
III.3.2 - Análise volumétrica de urânio.	30
III.3.3 - Determinação da acidez livre..	30
III.3.4 - Determinação potenciométrica de cério(IV) em meio nítrico..	30
III.4 - Experimentos de extração de urânio .....	31
III.5 - Experimentos de extração de cério .....	31
III.6 - Extração por solventes .....	32
 IV - DADOS EXPERIMENTAIS	 36
IV.1 - Estudos de extração de nitrato de urânio com TBP/varsol .....	37
IV.1.1 - Diagrama de equilíbrio na extração de urânio. Acidez livre das soluções: 1 a 5 M TBP-30%/varsol	37
IV.1.2 - Efeito da variação da concentração de urânio na fase aquosa inicial na razão de distribuição . Fase orgânica: TBP-30%/ varsol v/v	38
IV.1.3 - Diagrama de equilíbrio na extração de urânio. Acidez livre das soluções: 0 a 0,05 M. TBP-30% / /varsol v/v .....	41
IV.1.4 - Efeito da variação da concentração da fase aquosa. Acidez livre das soluções: 0, 0,01, 0,03 e 0,05 M .....	41
IV.1.5 - Influência da relação volumétrica entre as fases na extração de urânio com TBP-30%/varsol .....	43
IV.1.6 - Influência da concentração de TBP na extração de urânio .....	43
IV.2 - Estudo da extração de nitrato de cério(IV) com TBP diluente .....	46

	<u>pg.</u>
IV.2.1 - Dados de extração de cério(IV) com TBP-30% / varsol .....	46
IV.2.1.1 - Estabilização do cério(IV)	48
IV.2.1.2 - Tratamento do diluente (varsol) .....	49
IV.2.1.2.1 - Tratamento do varsol com dicromato de potássio .....	49
IV.2.1.2.2 - Tratamento do varsol com permanganato de potássio .....	50
IV.2.1.2.3 - Tratamento do varsol com ácido sulfúrico concentrado .....	50
IV.2.2 - Extração de cério(IV) com TBP- 30%/dodecano v/v .....	51
V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	52
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

### R E S U M O

Estudou-se o comportamento de extração de urânio e cêrio(IV), utilizando-se este último elemento como simulador do plutônio, em fluxograma de tratamento de urânio irradiado. Utilizou-se o cêrio(IV) nas mesmas condições apresentadas pelo plutônio no processo Purex, pela suposta similaridade de propriedades.

Iniciou-se o trabalho experimental pela determinação das curvas de equilíbrio do urânio, nas seguintes condições: concentração 1 a 20 gU/l, acidez variando de 1 a 5M em HNO<sub>3</sub>. Outros parâmetros estudados foram a relação volumétrica de fases e a influência da concentração de TBP (fosfato de tri-n-butila).

Para a extração de cêrio tratou-se o diluente (varsol) com dicromato de potássio 10% em meio perclórico 1M, permanganato de potássio 3% em meio sulfúrico 1M e ácido sulfúrico concentrado a 70°C, para eliminar os compostos redutores do varsol. As extrações se realizaram para cada um destes tratamentos.

Os resultados obtidos na extração de cêrio permitiram maior conhecimento do comportamento do cêrio(IV) em solução, com provando o alto fator de sua descontaminação no primeiro ciclo de extração do processo Purex.

A B S T R A C T

It was made a study on the behavior of uranium and cerium(IV) extraction, using the latter element as a plutonium simulator in a flowsheet of the treatment of irradiated uranium. Cerium(IV) was used under the same conditions as a plutonium in the Purex process because the admitted similar properties.

An experimental work was initiated to determine the equilibrium curves of uranium, under the following conditions : concentration of 1 to 20 gU/l and acidity varying from 1 to 5M in  $\text{HNO}_3$ . Other parameters studied were the volumetric ratio of the phases and the influence of the concentration of TBP (tri-n-butyl phosphate).

To guarantee the cerium(IV) extraction, the diluent (varsol) was previously treated with 10% potassium dichromate in perchloric acid, potassium permanganate in 1M sulphuric acid and concentrated sulphuric acid at  $70^\circ$  to eliminate reducing compounds.

The results obtained for cerium extraction, allowed a better understanding of its behavior in solution. The results permitted to conclude that the decontamination for cerium are very high in the first Purex extraction cycle. The easy as cerium(IV) is reduced to the trivalent state contributes a great deal to its decontamination.

## I - INTRODUÇÃO

O reprocessamento de elementos combustíveis é parte importante no ciclo do combustível nuclear, pois permite a sua reutilização, tornando a energia nuclear uma fonte potencial de produção de energia.

O objetivo principal do reprocessamento é o de recuperar os produtos físséis e férteis não consumidos ou gerados durante a operação do reator. Por outro lado, há a necessidade de se retirar os elementos com elevada secção de choque, absorvedores de nêutrons presentes no combustível e que gradativamente reduzem a eficiência do reator.

O elemento combustível irradiado apresenta fundamentalmente os seguintes grupos de constituintes:

- elementos físséis : urânio-235, plutônio-239 ,  
plutônio-241, urânio-233 ;
- elementos férteis : urânio-238, tório-232,  
plutônio-240;
- isótopos pesados e : urânio-236, neptônio-237 ,  
transurânicos plutônio-242;
- materiais estruturais : magnésio, alumínio, zircônio,  
aço inoxidável;
- produtos de fissão : elementos de número atômico  
entre 30 (zínco) e 67 (hól-  
mio).

Na Figura 1 tem-se a composição aproximada de um combustível irradiado padrão<sup>(2)</sup> com as seguintes características:

- tipo do reator : água pressurizada (PWR);
- queima : 33000MWd/t;
- fluxo térmico :  $3,2 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- período de desativação : 2 anos.

De um modo geral, o reprocessamento consiste no tratamento químico do elemento combustível para o reaproveitamento econômico dos produtos (urânio, plutônio ou tório) para sua reconstituição e reutilização. Em função dos problemas gerados durante o tratamento do material irradiado, a filosofia do reprocessamento de combustíveis dos reatores tipo água leve, apresenta tres possibilidades:

- nenhuma reconstituição (sem reprocessamento)
- reaproveitamento do urânio (produtos de fissão e plutônio são resíduos)
- reaproveitamento do urânio e do plutônio (produtos de fissão são resíduos)

Nesta dissertação considerar-se-ã apenas esta última alternativa.

A recuperação e purificação dos produtos físsseise férteis apresenta os seguintes problemas: obtenção dos produtos com pureza nuclear e custo elevado do tratamento.

Estes fatores exigem uma escolha criteriosa dos métodos de separação. Entretanto, a seleção do método mais adequado dependerã do tipo de combustível, queima, radioatividade pre

Na Figura 1 tem-se a composição aproximada de um combustível irradiado padrão<sup>(2)</sup> com as seguintes características:

- tipo do reator : água pressurizada (PWR);
- queima : 33000MWd/t;
- fluxo térmico :  $3,2 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- período de desativação : 2 anos.

De um modo geral, o reprocessamento consiste no tratamento químico do elemento combustível para o reaproveitamento econômico dos produtos (urânio, plutônio ou tório) para sua reconstituição e reutilização. Em função dos problemas gerados durante o tratamento do material irradiado, a filosofia do reprocessamento de combustíveis dos reatores tipo água leve, apresenta tres possibilidades:

- nenhuma reconstituição (sem reprocessamento)
- reaproveitamento do urânio (produtos de fissão e plutônio são resíduos)
- reaproveitamento do urânio e do plutônio (produtos de fissão são resíduos)

Nesta dissertação considerar-se-ã apenas esta última alternativa.

A recuperação e purificação dos produtos físsseise férteis apresenta os seguintes problemas: obtenção dos produtos com pureza nuclear e custo elevado do tratamento.

Estes fatores exigem uma escolha criteriosa dos métodos de separação. Entretanto, a seleção do método mais adequado dependerã do tipo de combustível, queima, radioatividade pre

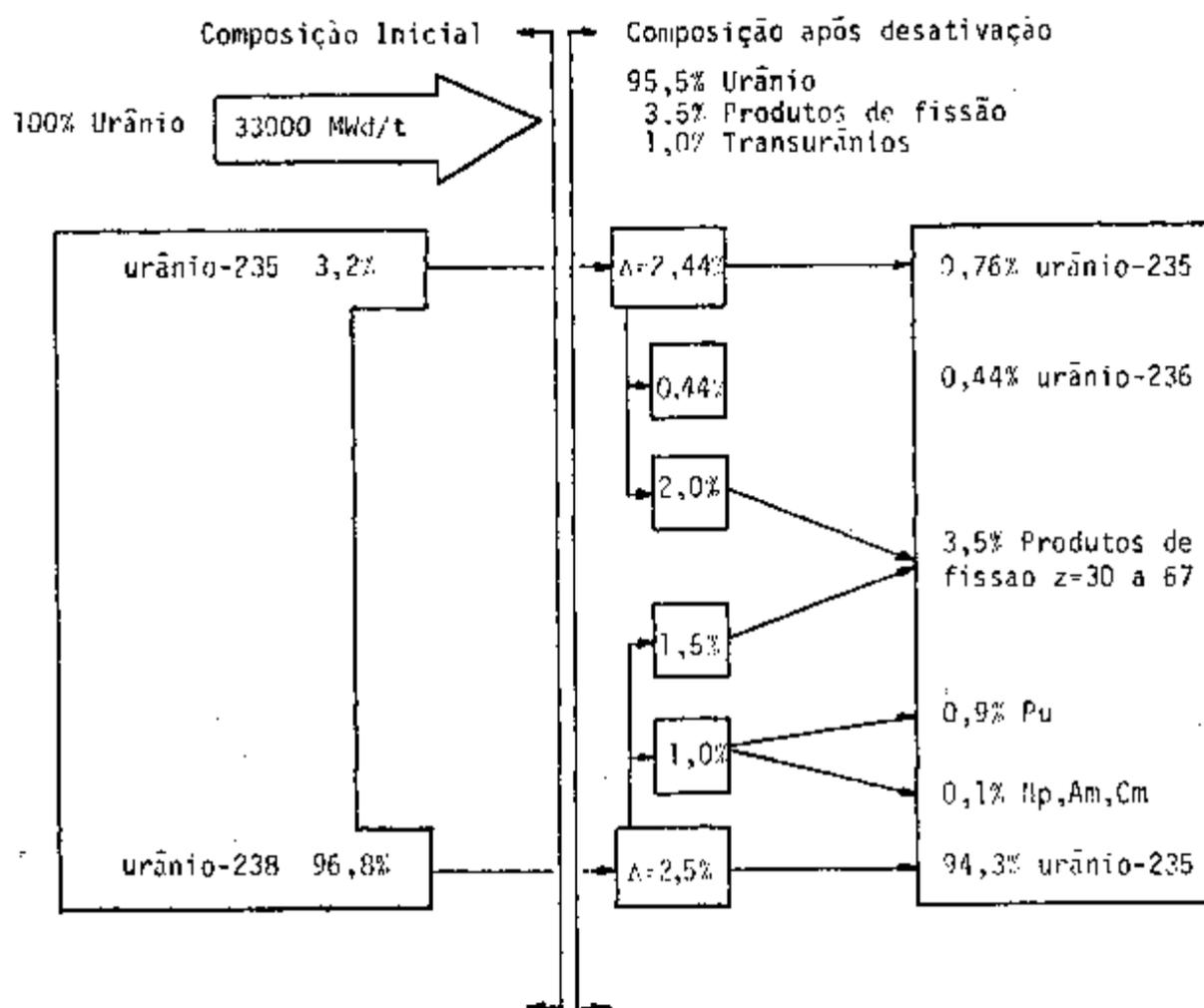


Figura 1 - Composição aproximada de um elemento combustível irradiado padrão (Reator: Água Pressurizada-PWR; Queima 33000 MWd/t, Fluxo térmico:  $3,2 \times 10^{13}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>; Período de desativação: 2 anos).

sente, perdas permissíveis e custo global do processo. A técnica de separação por extração com solventes, dentre os processos químicos, é a que melhor responde a tais critérios. Na Tabela I tem-se os processos de separação com solventes mais utilizados no reprocessamento. (16)(38)(60)

O processo Purex (Plutonium Uranium Reduction by Extraction) é um processo de extração líquido-líquido baseado no uso do fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator dos nitratos de urânio(VI) e plutônio(IV). (17)(18)(22)(27)

Quando se comparam as propriedades do TBP com os dos outros solventes, (19)(26)(43) verifica-se que esse é menos volátil e tem ponto de fulgor mais elevado. Por outro lado, tem maior afinidade para a extração dos actinídeos que os demais agentes extratores.

As fases principais para o tratamento de combustíveis irradiados são:

1) Transporte:- é a operação realizada imediatamente após a retirada do combustível do reator para piscinas de desativação e desta para a usina de reprocessamento. É uma das fases mais caras<sup>(59)</sup> devido à alta radioatividade envolvida que exige técnicas especiais de transporte.

2) Resfriamento ou desativação:- normalmente, a atividade do material irradiado é extremamente elevada após sua retirada do reator. Essa atividade é devida, principalmente, à atividade gama dos produtos de fissão e de irradiação. Entretanto, a maioria desses núclídeos é de meia-vida curta. Desta forma, armazenando-se o material irradiado por um período superior às

**Tabela I - Processos de extração com solventes utilizados no re processamento**

Processo	Tipo de combustível	Solvente	Agente salificador	Produtos
Redox	MTR, LWR	Hexona	$Al(NO_3)_3$	U, Pu
Purex	MTR, LWR GCFR	TBP 30%- dodecano	$HNO_3$	U, Pu
Hallex	MTR, LWR	TBP 30%- $CCl_4$	$HNO_3$	U, Pu
Butex	CANDU	Éter dibu- tílico do dietileno glicol	$NH_4NO_3$ $HNO_3$	U, Pu
Thorex	HTGR	TBP 42,5%- dodecano	$Al(NO_3)_3$ $HNO_3$	Th, U
Interim	HTGR	TBP 1,5%- dodecano	$Al(NO_3)_3$ $HNO_3$	$^{233}U$
TBP-25	Urânio enrique- cido	TBP 5%- dodecano	$Al(NO_3)_3$	$^{235}U$

MTR = Material Testing Reactor; LWR = Light Water Reactor;  
 GCFR = Gas Cooled Fast Breeder Reactor;  
 CANDU = Canadian -  $D_2O$  - Natural Uranium;  
 HTGR = High Temperature Gas Cooled Reactor;  
 TBP = Fosfato de tri-n-butila

meias-vidas dos radionuclídeos de meia vida curta, ter-se-á uma redução sensível na radioatividade inicial, permitindo o manuseio do material em condições mais simples. Além disso, diminuir-se-á o custo do tratamento químico, pois as blindagens exigidas serão de menor espessura. Com o resfriamento obtém-se um decréscimo de 99% na atividade inicial.

3) Operações preliminares:- desmantelamento, dissolução e ajuste das soluções de alimentação ("Head-end") - A primeira fase consiste na separação mecânica e/ou química dos materiais estruturais. Faz-se a desmontagem das peças e acessórios e corta-se o elemento combustível em segmentos menores. A dissolução dos óxidos é efetuada com ácido nítrico, ocorrendo somente um pequeno ataque ao revestimento. O resíduo insolúvel é estocado para tratamento e disposição final. A solução nítrica resultante é ajustada em relação à concentração dos actinídeos e à acidez, e ainda, em relação ao estado de oxidação do plutônio. Essa solução constituir-se-á na fase de alimentação do processo de separação dos actinídeos por extração com TBP/diluyente.

4) Ciclos de separação e purificação - a solução clarificada oriunda da fase de "head-end" é submetida a tratamentos para separação dos actinídeos por técnicas de extração e troca iônica. O princípio do processo Purex é a extração dos nitratos de urânio(VI) e plutônio(IV) que formam com o TBP complexos estáveis sob a forma de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  e  $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ . O urânio e o plutônio são extraídos conjuntamente, permanecendo no resíduo aquoso a quase totalidade dos produtos de fissão.

Procede-se, então, à reversão dos actinídeos para a fase aquosa, utilizando-se ácido nítrico diluído. A fase descrita constitui o primeiro ciclo de descontaminação.

A solução proveniente do primeiro ciclo passa para o segundo ciclo ou partição. Nesta segunda fase faz-se a separação urânio-plutônio baseada na reação de redução do plutônio(IV) a plutônio(III). Os redutores comumente empregados são:

- sulfamato ferroso, (40)(47)
- nitrato de hidroxilamina<sup>(1)</sup>(45) e
- nitrato uranoso<sup>(39)</sup>(41)(42)(54)(57) estabilizado com hidrazina.

O sulfamato ferroso é um redutor eficiente, porém, a sua utilização conduz à formação de produtos corrosivos e grande quantidade de efluentes, tornando-se pouco indicado para instalação industriais. O nitrato uranoso é o redutor que vem se mostrando de maior aplicabilidade, apesar de se utilizar também grandes excessos. Essa dificuldade vem sendo contornada com o desenvolvimento da técnica de produção eletrolítica "in situ" de urânio(IV).

O estágio final de tratamento é a purificação e esta apresenta um compromisso entre as demais fases do ciclo do combustível e a reutilização dos produtos. A técnica mais comumente usada nesta fase é a separação cromatográfica.

Justifica-se a aplicação do processo Purex para o tratamento de combustíveis tipo L.W.R. pelas seguintes vantagens :

- as fases do processo são realizadas à temperatura ambiente reduzindo-se ao mínimo o risco de acidente por inflamabilidade;

- o processo é totalmente realizado em meio nítrico, meio salificador favorável e recuperável ao final do processo;
- reduzido volume de efluentes.

Na Figura 2 tem-se um diagrama de bloco para o processo Purex básico.

### I.1 - Objetivo

O Instituto de Energia Atômica, por intermédio do Centro de Engenharia Química, iniciou estudos na área de tratamento de materiais irradiados cujo objetivo principal é o desenvolvimento de processos e estudo de técnicas em processamento químico de combustíveis irradiados.

Uma das finalidades do projeto é absorver, transferir e adaptar no Brasil, a tecnologia do ciclo do combustível nuclear no que se refere à necessidade econômica da recuperação dos materiais fissil e fértil, utilizados nos reatores nucleares.

O Reprocessamento de elementos combustíveis exige instalações complexas e operações com controle remoto devido aos altos níveis de atividade presentes.

Inicialmente, desenvolveram-se experimentos com materiais não irradiados, para permitir uma avaliação do comportamento dos equipamentos e processos, para posterior implantação em células com proteção biológica.

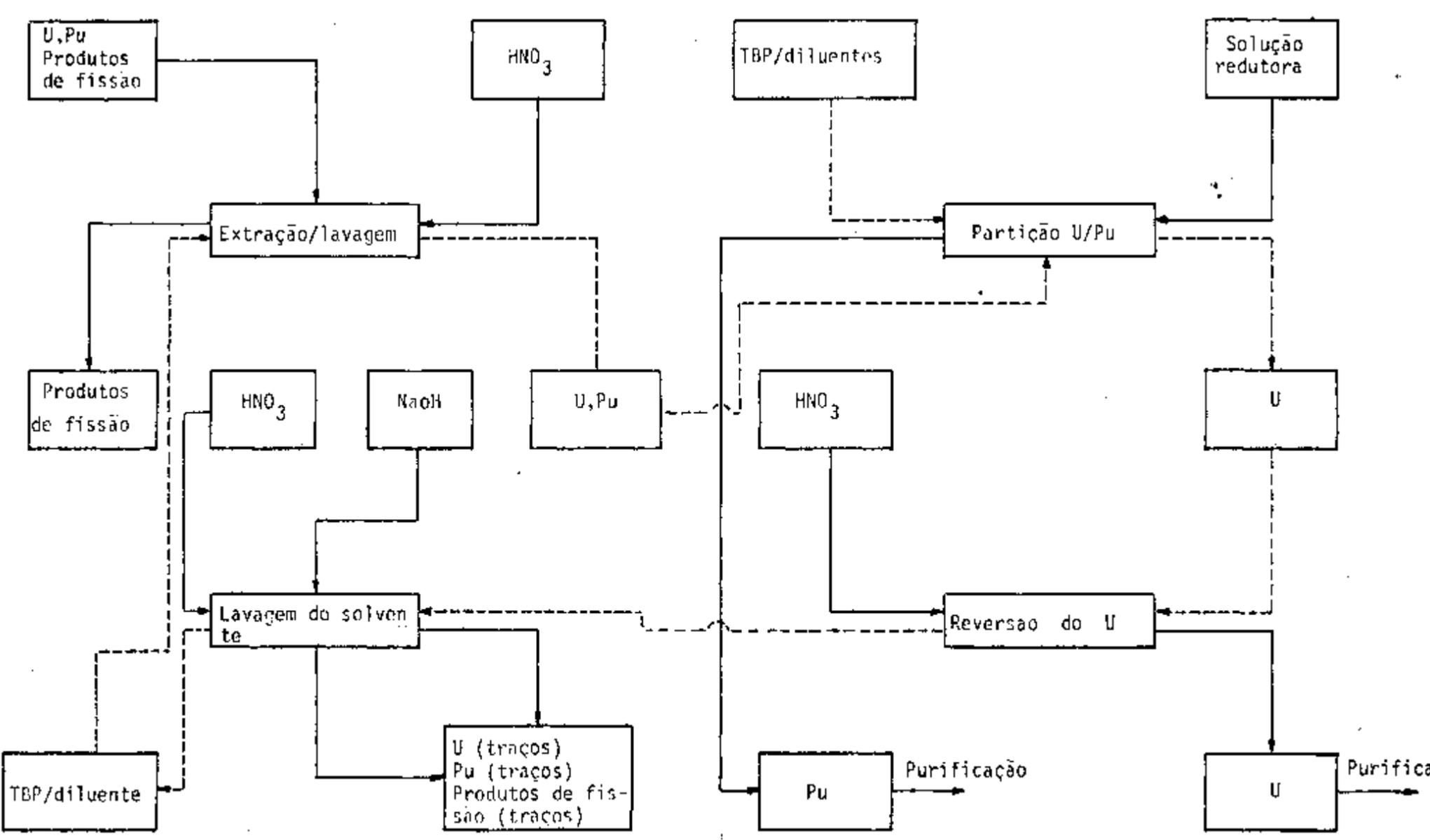


Figura 2 - Diagrama de bloco do Processo Purex

Nesta fase optou-se pelo estudo das variáveis de um fluxograma de processo, tipo Purex, pela versatilidade que pode apresentar para um laboratório de estudos. Entretanto, há a impossibilidade técnica de simulação com plutônio, pois, este exige instalações estanques para o seu manuseio, instalações estas, ainda em fase de implantação. Decidiu-se, então simular o plutônio, usando-se um outro elemento com características de redução-oxidação similares às do plutônio, requisito básico para os estudos do segundo ciclo.

Dentre os elementos possíveis, o cério foi o escolhido devido à possibilidade de alteração de seus estudos de oxidação para formas extraíveis ou não pelo fosfato de tri-n-butila, e ainda, a sua presença em condições normais nas soluções de reprocessamento.

Assim, neste trabalho procurou-se estabelecer as melhores condições de processo para a separação de cério (plutônio) e urânio dos demais produtos de irradiação, permitindo o conhecimento do comportamento das variáveis envolvidas nas fases de separação por extração com solventes e, especialmente, a partição.

## II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No estudo dos sistemas de extração distinguem-se, em geral, duas fases bem definidas:

- 1) O conhecimento das interações químicas entre o solvente orgânico e as espécies extraíveis, em função das variáveis de processo.
- 2) O estabelecimento das melhores condições de cada variável do processo, respeitando-se suas interações, a fim de se obter o máximo de eficiência na transferência das espécies extraíveis.

Considerando-se estes aspectos far-se-á breve discussão sobre as características químicas pertinentes ao processo Purex, assim como analisar-se-ão alguns dados relacionados à química em solução dos elementos envolvidos.

### II.1 - Urânio

O urânio apresenta-se em solução nos estados de oxidação de +II a +VI, contudo, somente as formas +IV e +VI são de interesse em relação aos processos de separação. Entretanto, no reprocessamento as soluções se apresentam com mais frequência em

meio nítrico, decorrendo desse fato um interesse particular com relação ao estado de oxidação +VI.

### II.1.1 - Urânio(VI)

Estudos realizados por KATZIN e SULLIVAN,<sup>(31)</sup> em experimentos de distribuição do nitrato de urânio em solventes orgânicos (álcoois, éteres, ésteres e cetonas), demonstraram que a quantidade de moléculas de água no solvente aumenta com a concentração de nitrato de urânio na fase aquosa. A extração de nitrato de urânio por TBP provoca um deslocamento das moléculas de água da fase orgânica,<sup>(24)</sup> indicando os compostos  $TBP \cdot H_2O$  e  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  para os complexos extraídos. Segundo, ainda, KATZIN e SULLIVAN,<sup>(31)</sup> o complexo  $UO_2(NO_3)_2$  em solução aquosa é hexasolvatado e em fase orgânica, provavelmente, deslocam-se 2, 3, 4 e até 6 moléculas de água. A solvatação final será função dos níveis de atividade das moléculas de água e do solvente orgânico.

Uma solução saturada de nitrato de urânio hexahidratado em TBP corresponde à forma anidra dissolvatada de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ ,<sup>(24)</sup> evidenciando-se pelas seguintes características:

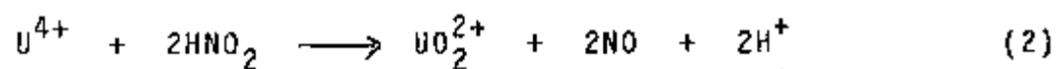
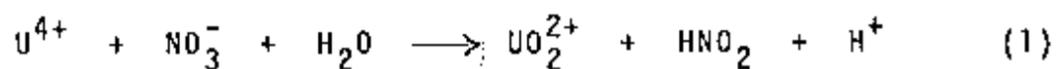
- a solubilidade independe da temperatura no intervalo de 0 a 50°C;
- sob condições de resfriamento e reaquecimento de uma solução saturada observa-se um ponto de fusão de  $-6,0 \pm 0,5^\circ C$ ;

- a razão molar entre  $UO_2(NO_3)_2$  e TBP aproxima-se do valor 1:2 assintoticamente sob quaisquer condições;
- o efeito de diluentes inertes para TBP, em estudos de partição, demonstraram que o coeficiente de distribuição do nitrato de urânio varia com o quadrado da concentração do TBP.

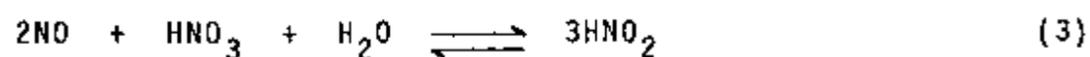
### II.1.2 - Urânio(IV)

A existência do íon urânio(IV) em solução foi confirmada por medidas do ácido liberado na dissolução de  $UCl_4$  <sup>(37)</sup> e por estudos de extração com tenoiltrifluoracetona e acetilacetona. <sup>(5)</sup> As soluções de nitrato uranoso são de coloração verde e são estáveis, somente, em ausência de ar. É um íon que se hidrolisa facilmente, formando espécies mononucleares do tipo  $UOH^{3+}$  <sup>(5)(37)</sup> e também polímeros aparentemente não em equilíbrio com os monômeros. <sup>(5)(36)(37)</sup> HIETANEN <sup>(25)</sup> isolou um polímero da forma  $U[(OH)_3U]_n^{4+n}$  formado possivelmente por hidrólise do urânio(IV).

Nas soluções de reprocessamento, o urânio(IV) surge como agente redutor para o plutônio na fase de partição urânio-plutônio. Em soluções nítricas as reações prováveis são: <sup>(47)</sup>

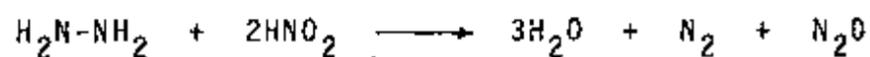


A reação (2) é lenta e autocatalisada pelo ácido nitroso em concentração 1,5 vezes superior à concentração inicial, regenerado por redução do ácido nítrico, conforme, a seguinte reação:



Em sistemas nítricos observa-se a oxidação lenta do urânio(IV) em presença de oxigênio, tanto em soluções aquosas quanto em soluções orgânicas. A estabilidade do nitrato de urânio(IV) aumenta com o aumento da acidez,<sup>(47)</sup> muito provavelmente porque ocorre supressão da reação (2). Por outro lado a reação (1) será menos influenciada pela concentração de  $\text{HNO}_3$ , enquanto a formação de  $\text{HNO}_2$ , conforme a reação (3), aumentará com a elevação da acidez. Em soluções nítricas há, portanto, a necessidade em se eliminar o ácido nitroso a fim de se evitar a oxidação do plutônio(III) e também, para prevenir uma provável autocatálise do urânio(IV). Desta forma, utilizam-se substâncias estabilizadoras que reagem rapidamente com o ácido nitroso. Dentre os estabilizadores, a hidrazina é a mais utilizada em soluções do processo Purex.

A hidrazina reage com o ácido nitroso conforme a reação:



Utiliza-se a hidrazina em soluções do processo Purex devido às seguintes vantagens:

- não introduz íons estranhos na solução;
- é eliminada das soluções efluentes por redução eletrolítica.

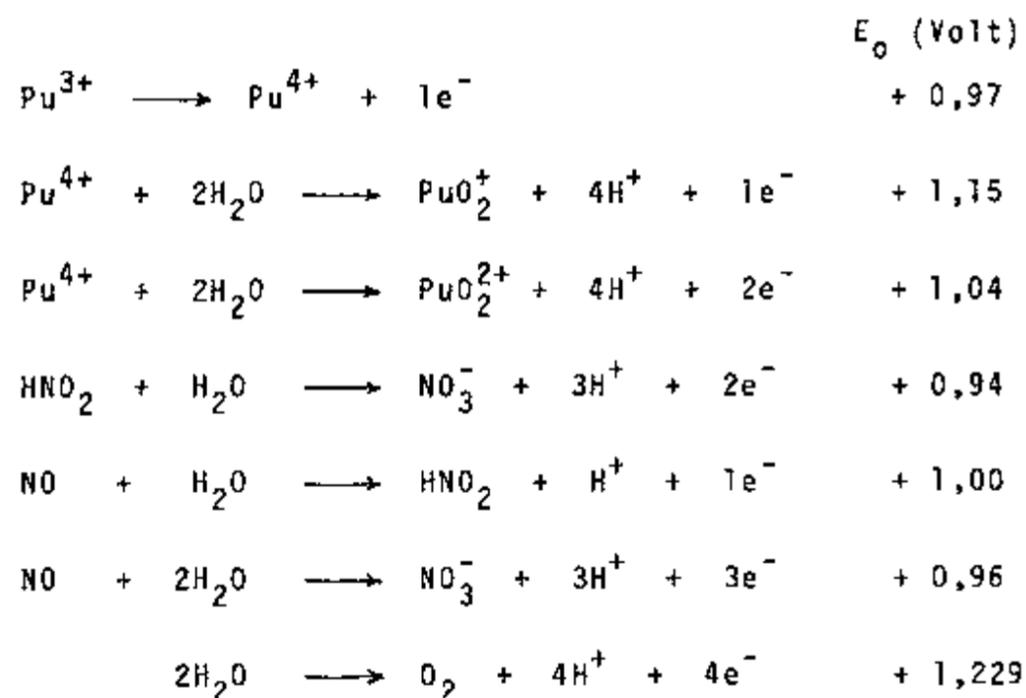
## II.2 - Plutônio

O plutônio apresenta-se em solução em cinco estados de oxidação: plutônio(III), plutônio(IV), plutônio(V), plutônio(VI) e plutônio(VII). Estes estados de oxidação estão sob a forma de íons hidratados, assim representados:  $\text{Pu}^{3+}$  aq.,  $\text{Pu}^{4+}$  aq.,  $\text{PuO}_2^+$  aq.,  $\text{PuO}_2^{2+}$  aq. e  $\text{PuO}_5^{3-}$  aq. . Em sistemas aquosos termodinamicamente estáveis, todos estados de oxidação apresentam-se simultaneamente. Essa propriedade se explica por intermédio da ocorrência de reações de desproporcionamento e radiólise.<sup>(14)(51)</sup> Tal flexibilidade de alterações dos estados de oxidação e o conveniente ajuste das condições permitem conduzir, com relativa facilidade, as reações de transformação de  $\text{Pu}^{\text{III}}-\text{Pu}^{\text{IV}}-\text{Pu}^{\text{VI}}$ , fundamento básico da partição urânio-plutônio.

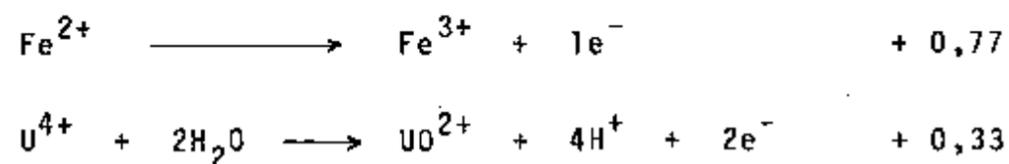
O plutônio(IV), forma mais extraível por TBP, apresenta-se em fase orgânica na forma geral solvatada de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ ; a distribuição é fortemente afetada pela concentração de ácido nítrico na fase aquosa. Verifica-se que o coeficiente de distribuição atinge o valor máximo para a acidez de 6 a 8 molar na fase aquosa, a partir do qual passa a decrescer por formação de espécies do tipo:  $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{TBP}$  e  $\text{HNO}_3\text{TBP}$ .<sup>(33)</sup> Na Figura 3 observam-se os coeficientes de distribuição de actinídeos e produtos de fissão em função da concentração de ácido nítrico na fase aquosa.<sup>(60)</sup>

### II.2.1 - Reações de redução-oxidação do plutônio

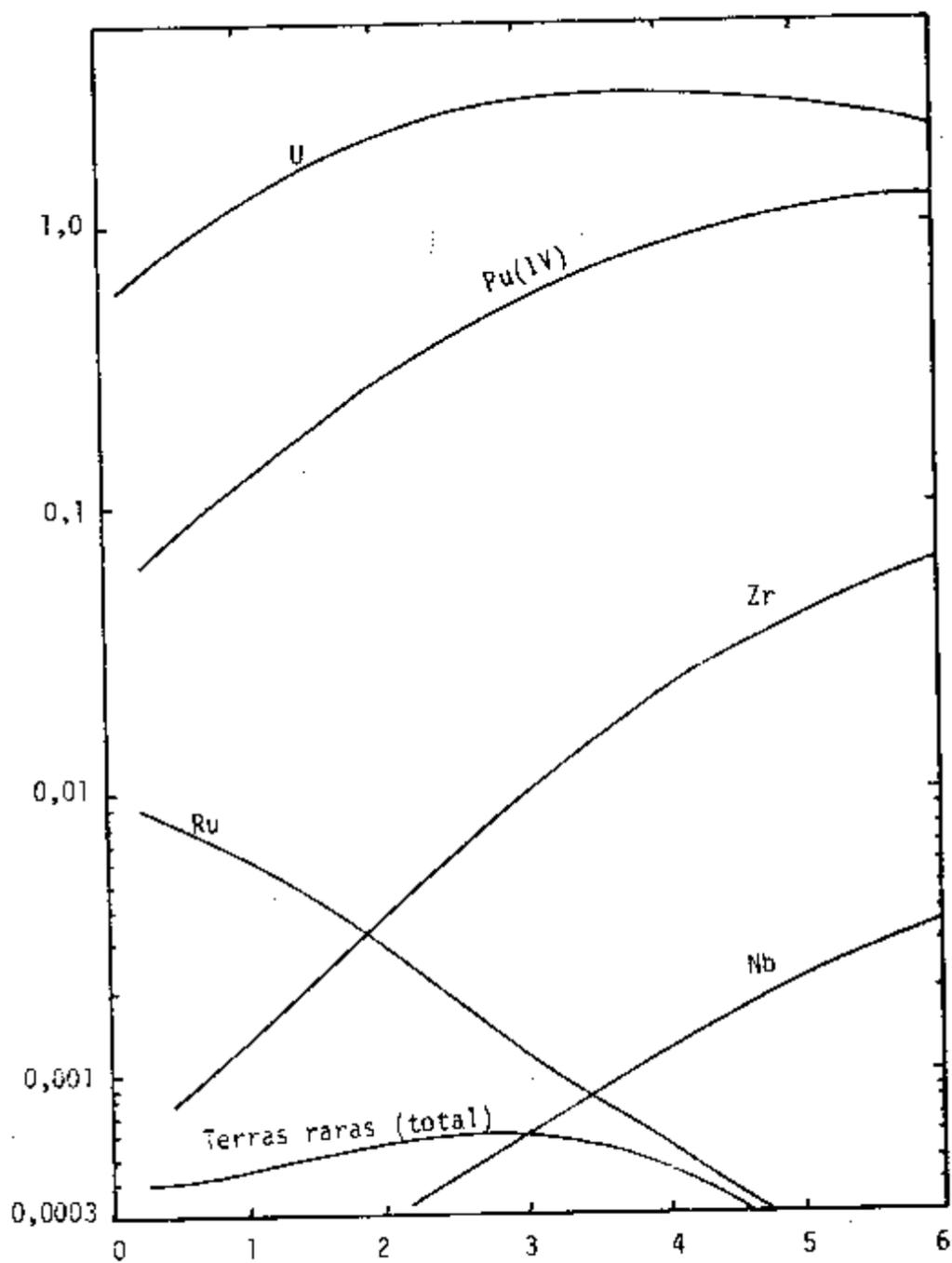
Para que se obtenham as condições necessárias à separação quantitativa de urânio e plutônio, é indispensável que se conheçam os potenciais de oxidação-redução das principais espécies em solução. Assim, tem-se a seguir, as principais reações e seus potenciais de oxidação-redução em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio. (50)



De acordo com os potenciais observados, na prática, os redutores mais empregados são:



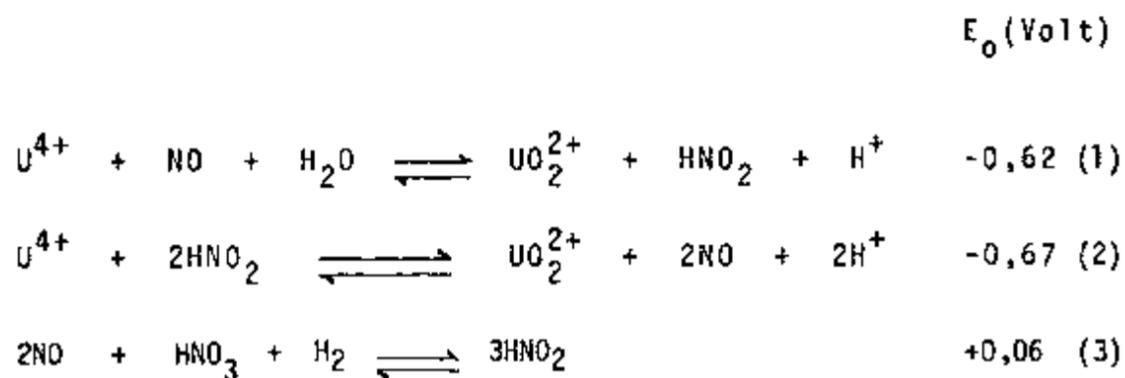
Segundo se observa, o urânio(IV) é um agente redutor mais eficiente que o ferro(III). Devido à proximidade entre os



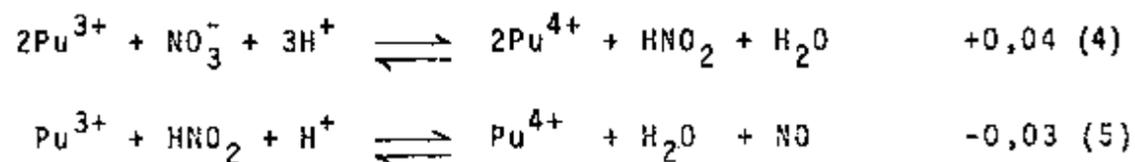
Razão de distribuição =  $\frac{\text{Concentração na fase orgânica}}{\text{Concentração na fase aquosa}}$

Figura 3 - Efeito da concentração de ácido nítrico no coeficiente de distribuição do Plutônio e Produtos de fissão na Presença de urânio.

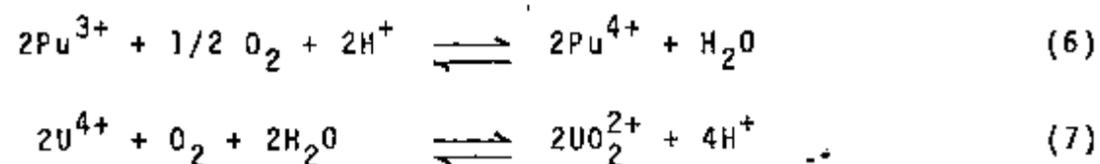
potenciais de redução-oxidação dos pares  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Pu}^{\text{III}}/\text{Pu}^{\text{IV}}$ , usa-se na prática um grande excesso de redutor, o que torna o processo desaconselhável pelo aumento da quantidade de efluentes. Por outro lado, o par  $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{VI}}$  apresenta grande diferença em relação ao par  $\text{Pu}^{\text{III}}/\text{Pu}^{\text{IV}}$  e além disso, não é um íon estranho às soluções de reprocessamento. Observa-se, em soluções nítricas, que o urânio(IV) é oxidado por ácido nítrico, ácido nítrico e gases nitrosos, de acordo com as reações: (50)



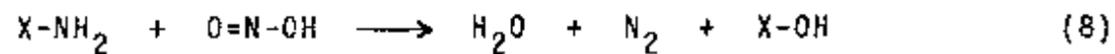
Portanto, em altas concentrações de ácido, o urânio(IV) é estável, ao contrário do que ocorre com o plutônio(III):



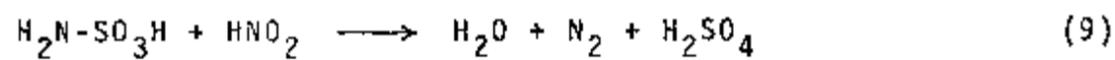
Em relação ao oxigênio, a diferença do potencial de redução-oxidação para o plutônio será de -0,26 enquanto para o urânio é de -0,90V:



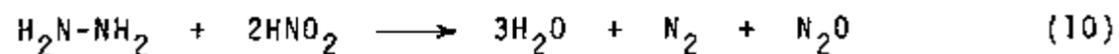
As reações (1) e (4) são lentas, enquanto as reações (2) e (5) são relativamente rápidas. É, portanto, importante a eliminação de íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , e  $\text{NO}$  das soluções, e isto se consegue somente com a adição de um agente capaz de reagir mais rapidamente com os íons nitrosos que o plutônio(III) ou o urânio(IV). Assim, dos compostos pesquisados, verifica-se que aqueles que apresentam o grupo amino em sua molécula são mais efetivos, pois reagem mais rapidamente com o ácido nitroso: (35)(61)



Nos sistemas onde se usa ferro(II) na redução do plutônio, utiliza-se o ácido sulfâmico para eliminar o íon nitrito:



Na redução do plutônio(IV) com urânio(IV), o agente mais usado para eliminar o ácido nitroso é a hidrazina:



No reprocessamento dá-se preferência à redução do plutônio(IV) com urânio(IV) em presença de hidrazina, pois, conforme se pode observar na reação (9), o ácido sulfúrico formado tem propriedades corrosivas que impedem seu uso em instalações de grande porte.

### II.3 - Cério

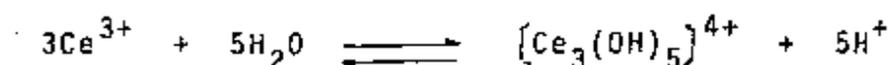
O cério, elemento pertencente ao grupo das terras raras ou lantanídeos, existe em solução sob a forma de cério(III) e cério(IV). É o único dos lantanídeos que existe como espécie tetrapositiva, com estabilidade suficiente, tanto em solução quanto em estado sólido. Em solução, o cério(IV) é obtido a partir do cério(III) por ação de oxidantes enérgicos.<sup>(49)</sup> Apesar de as soluções de cério(III) serem muito utilizadas em análises volumétricas,<sup>(21)</sup> a sua química é muito complexa e a literatura especializada pouco explícita. WADSWORD<sup>(62)</sup> recomenda uma intensificação nas pesquisas sobre a química do cério, a fim de se obter dados conclusivos, especialmente, para soluções nítricas e clorídricas.

#### II.3.1 - Cério(III)

Para os elementos da série dos lantanídeos, o estado de oxidação +III é o mais estável. Entretanto, o cério se apresenta em solução, tanto como cério(III) quanto como cério(IV). A química dos lantanídeos é predominantemente iônica, sendo determinada pelo tamanho do raio iônico das espécies no estado de oxidação +III. A existência da forma cério(IV) é, provavelmente, uma decorrência da estrutura eletrônica e dos potenciais de ionização.<sup>(28)(29)(30)</sup>

Em soluções aquosas, os íons de cério(III) se hidroliz

sem permanecendo 99% do produto como precipitado, indicando a seguinte reação de equilíbrio: (44)



Espécies de cério(IV) são de maior solubilidade em solventes orgânicos, especialmente TBP. Entretanto, um ajuste conveniente das condições de extração leva a um acréscimo considerável na distribuição das espécies de cério(III). SCARGILL e col. (55) verificaram que um aumento na concentração de TBP favorece a extração de cério(III). Esses autores sugeriram a forma de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$  para o tri-solvato extraído. Essa hipótese pode ser confirmada quando se determina a composição do complexo formado na extração de cério por TBP, de soluções de nitrato de cério(III). (24) [A similaridade no comportamento de cério(III), tório e plutônio(IV) na extração por TBP foi observado por SCARGILL (55)(56) e BEST, (4) que demonstraram que há um aumento na distribuição de cério(III) quando se substitui o ácido nítrico por quantidade estequiométrica de nitrato de sódio.]

### III.3.2 - Cério(IV)

Devido à possibilidade de existência de cério(IV) em solução, o cério é uma exceção dentre os lantanídeos. Particularmente, o cério(IV) em solução tem um comportamento similar ao zircônio, háfnio e actinídeos tetravalentes. Assim, cério(IV) forma fosfatos insolúveis em  $\text{HNO}_3$  4M, o mesmo ocorrendo

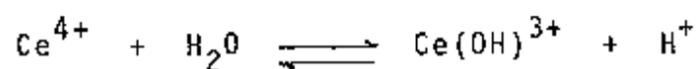
com iodatos e oxalatos.

O íon hidratado  $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$  tem características de ácido forte, exceto em soluções de ácidos diluídos onde ocorre hidrólise e plimerizações.<sup>(38)</sup> A espécie  $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$  existe somente em soluções perclóricas concentradas. Em outros meios, há coordenação de ânions, explicando-se assim a forte dependência do potencial do par  $Ce^{III}/Ce^{IV}$  em relação à natureza do ácido.<sup>(15)</sup>



$E_0$	=	1,28 V	.....	HCl	2M
		1,67 V	.....	HNO <sub>3</sub>	1M
		1,44 V	.....	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M
		1,70 V	.....	HClO <sub>4</sub>	1M

Em soluções perclóricas, praticamente, não há coordenação de ânions e a dependência do potencial formal é função da concentração de cério(IV), como se segue:<sup>(23)(62)</sup>



A concentração de  $Ce^{4+}$ , no equilíbrio, que estabelece o potencial é determinada segundo a expressão:

$$[Ce]^{4+} = [Ce(IV)]_{Total} - [Ce(OH)]^{3+} - 2[CeO Ce]^{6+}$$

Em soluções nítricas, os valores dos potenciais não são bem definidos, mas sabe-se que os fenômenos de hidrólise, di

merização e complexação dos íons nitrato tendem a reduzir a concentração de equilíbrio das espécies de cério(IV).<sup>(6)(62)</sup>

Os nitratos de cério(IV) são oxidantes enérgicos,<sup>(65)</sup> com maior capacidade de oxidação que o cloro elementar. Seu poder de oxidação só é ultrapassado por espécies como:  $\text{Xe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_4\text{XeO}_6$ . O cério(III) é oxidado quantitativamente em soluções ácidas por eletrólise, ozônio ou peroxidissulfato.

### II.3.3 - Separação de cério por extração com solventes orgânicos

Dentre os métodos que usam a técnica de extração com solventes para a separação de cério(IV), o mais antigo e dos mais efetivos é o que usa éteres como agentes extratores. Neste tipo de separação, o cério(IV) é extraído de soluções concentradas de  $\text{HNO}_3$  sob a forma de  $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  por éter dietílico. Os dados de distribuição existentes na literatura,<sup>(66)</sup> indicam que a extração é função da concentração de cério na fase aquosa, a partir de uma concentração de  $\text{HNO}_3$  5M.

Cetonas alifáticas e aromáticas são igualmente satisfatórias na extração de cério(IV).<sup>(10)(11)</sup> Metil-terc-butil cetona, acetofenona, e propilfenona extraem cério(IV) de soluções nítricas 5M com valores de 73, 71 e 41%, respectivamente. Em química analítica, a tenoiltrifluoracetona(TTA) foi muito empregada na separação de cério para determinações colorimétricas<sup>(34)</sup> (58), mas não há citações sobre o uso de TTA em instalações in-

dustriais. SMITH e MOORE<sup>(58)</sup> verificaram que ao se extrair radiocério com carregador, em presença de  $K_2Cr_2O_7$  e  $KBrO_3$  como oxidantes, obtêm-se igualmente contaminações de  $^{152,154}Eu(4 \times 10^{-4}\%)$ ,  $^{232}Th(2 \times 10^{-3}\%)$ ,  $^{233}U(0,01\%)$ ,  $^{95}Zr(0,33\%)$ ,  $^{59}Fe(0,70\%)$ ,  $^{131}I$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{239}Np$ ,  $^{124}Sb$ ,  $^{95}Nb(0,02-0,05\%)$ ,  $^{106}Ru(0,35\%)$  e  $^{233}Pa(1,16\%)$ .

Em relação aos solventes geralmente utilizados na extração de cério(IV), o mais eficiente é o TBP. O que se observa é que a distribuição depende fundamentalmente do estado de oxidação do cério. WARF<sup>(63)</sup> verificou que a distribuição aumenta com o aumento da concentração de cério na fase aquosa, considerando-se uma saturação do TBP em 0,1g de metal por mililitro de TBP. Observou ainda, que há um acréscimo na extração quando o cério é previamente oxidado eletroliticamente ou quimicamente com  $KBrO_3$ . Entretanto, o uso de  $KBrO_3$  favorece a extração de Zr e Fe.

$UO_2^{2+}$  e  $Th^{4+}$  são coextraídos com cério por TBP, mas na reversão com soluções nítricas na presença de  $H_2O_2$  ou outros agentes redutores, consegue-se uma boa descontaminação.

As soluções de cério para extração não devem conter, preferencialmente,  $Cl^-$  e particularmente  $SO_4^{2-}$ , que caso presentes, exigem um aumento na concentração de TBP na fase orgânica para manter uma extração satisfatória de cério.

Outros derivados de ésteres do ácido fosfórico também se mostram bons extratores para o cério(IV). Desses, o ácido di-2(etil-hexil)fosfórico foi usado por PEPPARD e col.<sup>(53)</sup> na separação de  $^{143}Ce-^{143}Pr$  e  $^{144}Ce-^{144}Pr$  de soluções complexas de lantanídeos.

BUTLER e col.<sup>(12)(13)</sup> obtiveram resultados convenientes, em escala piloto, na separação de grandes quantidades de

radiocério de mistura de produtos de fissão, usando tanto o ácido di-2(etil-hexil) fosfórico quanto o ácido di-2(etoxi-hexil) fosfórico. O cério é separado depois da extração de  $^{91}\text{Y}$  e oxidação do cério(III) com  $\text{KMnO}_4$ .

Na extração de cério com  $\beta$ -dicetonas(TTA)<sup>(32)(52)</sup>, o mecanismo provável é da formação de quelatos. Para o TBP, NIKOLEV e col.<sup>(48)</sup>, propuseram que o cério é extraído de soluções nítricas como  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ , confirmando a hipótese de CARLSON.<sup>(13)</sup> Há autores que acreditam que a espécie extraída seja  $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ , em analogia ao mecanismo de extração por éteres. Provavelmente, o mecanismo de extração do cério(IV) é similar àquele da extração de tório e plutônio(IV), que mostram grande similaridade química com o cério(IV).

III - EQUIPAMENTOS. REAGENTES. MÉTODOS ANALÍTICOS

III.1 - Equipamentos

- Potenciôgrafo, tipo Titroprint, modelo E475, com "dosimat" E535 e agitador magnético E549, marca Metrohm, Herisau, Suíça;
- Extrações realizadas em funis de separação cilíndricos com haste de agitação em vidro e motor, marca Janke & Kunkel, Alemanha Ocidental;
- Potenciômetro modelo E516, marca Metrohm, Suíça;
- Balança analítica modelo H 64, marca Mettler, Suíça;
- Placa agitadora aquecedora modelo PC-357, marca Corning do Brasil;
- Tacômetro, marca Jaquet, Suíça;
- Cronômetro, marca Jaquet, Suíça.

### III.2 - Reagentes

#### III.2.1 - Nitrato de Uranilo

Grau nuclear. As soluções estoque 100gU/l, 0,5 M em  $\text{HNO}_3$  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. Posteriormente as soluções foram diluídas para as condições de concentração e acidez necessárias a cada experimento.

#### III.2.2 - Solução estoque de cério(IV) em meio nítrico

Nesta preparação usou-se o método de precipitação de hidróxido de cério(IV) com hidróxido de amônio em presença de água oxigenada. O precipitado foi dissolvido com  $\text{HNO}_3$  e por evaporações sucessivas obteve-se o  $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Preparou-se uma solução estoque  $5\text{gCe}^{\text{IV}}/\text{l}$  em meio  $\text{HNO}_3$  1M.

As soluções, após diluição para as condições de concentração e acidez desejadas, foram armazenadas em frascos escuros e padronizadas antes de cada experimento de extração.

III.2.3 - Sulfato ferroso amoniacal  $6,7 \times 10^{-3}M$

Pesaram-se 5g de sulfato ferroso amoniacal e dissol -  
veu-se em água desionizada. Após a dissolução adicionaram-se 25  
ml de ácido sulfúrico concentrado. Esta solução foi ajustada a  
500 ml com água desionizada.

III.2.3.1 - Padronização da solução de sulfa -  
to ferroso amoniacal

A solução de sulfato ferroso amoniacal foi titulada com  
solução de  $KMnO_4$ . Para tanto, pipetaram-se 50 ml de solução de  
sulfato ferroso amoniacal para um erlenmeyer de 150 ml. Adicio  
naram-se 5ml de ácido fosfórico 85% e titulou-se até obtenção de  
coloração levemente rósea.

III.2.4 - Fase orgânica

Agente extrator: fosfato de tri-n-butila, marca E.  
Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental;

Diluyente: varsol, procedência Esso Standard do Bra -  
sil. Composição aproximada: 18% hidrocarbonetos aromáticos,  
40% hidrocarbonetos naftenicos e 42% hidrocarbonetos parafíni -  
cos. Utilizado diretamente, sem tratamento prévio.

As soluções orgânicas foram preparadas por diluição do TBP com varsol, de acordo com cada experimento, sendo pré-equilibradas com soluções de ácido nítrico com igual acidez das fases aquosas dos experimentos.

### III.2.5 - Outros reagentes

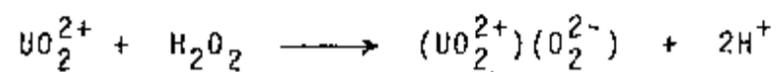
Grau analítico.

### III.3 - Métodos analíticos

#### III.3.1 - Determinação potenciométrica de urânio em soluções aquosas

O método<sup>(9)</sup> baseia-se na complexação prévia do íon urânio  $UO_2^{2+}$  com solução de oxalato de potássio. Este procedimento evita a hidrólise do íon  $UO_2^{2+}$ .

A análise é feita por titulação indireta do  $H^+$  liberado na reação de formação de peruranato, segundo:



No método descrito, usou-se um eletrodo combinado vidro-calomelano acoplado a um titulador automático que fornece os

volumes de NaOH consumidos. Os cálculos são efetuados por meio de um nomograma de FORTUIN.<sup>(20)</sup>

### III.3.2 - Análise volumétrica de urânio

O método baseia-se na redução do urânio(VI) a urânio(IV) com cloreto estanoso, re-oxidação com ferro(III) e titulação do ferro(II) com dicromato de potássio, na presença de difenilamina como indicador.<sup>(46)</sup> Estas análises foram realizadas no laboratório analítico do Centro de Engenharia Química.

### III.3.3 - Determinação da acidez livre

Determinou-se a acidez livre por titulação direta com solução de NaOH, após a complexação do urânio com solução de oxalato de potássio.<sup>(7)</sup>

### III.3.4 - Determinação potenciométrica de cério(IV) em meio nítrico

Esta determinação baseia-se no método de WILLARD e YOUNG,<sup>(64)</sup> onde se faz a oxidação do cério(III) a cério(IV) com persulfato de amônio em presença de íons prata e posterior titulação potenciométrica com sulfato ferroso amoniacal. Utilizou-

-se um eletrodo de platina como indicador e um de calomelano como referência.

#### III.4 - Experimentos de extração de urânio

Em todos os experimentos procedeu-se ao contato das fases aquosas e orgânica a 25°C, controlando-se a velocidade de agitação com tacômetro e o tempo de agitação com cronômetro. Após a decantação das fases, filtrou-se sobre papel de filtro faixa preta, determinando-se a concentração de urânio em cada fase, por volumetria ou potenciometria.

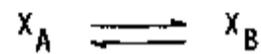
#### III.5 - Experimentos de extração de cério

Realizaram-se os experimentos conforme o procedimento descrito no item III.4. Após a decantação das fases fez-se a reversão do cério da fase orgânica para uma fase aquosa com igual volume de ácido nítrico 0,01 M em presença de  $H_2O_2$ . Determinou-se a eficiência de extração analisando-se o cério, por potenciometria com sulfato ferroso amoniacal.

### III.6 - Extração com solventes

A lei de distribuição foi definida em 1872 por BERTHELOT e JUNGFLIEISH<sup>(3)</sup> e posteriormente comprovada por NERST em 1891 . Esta lei postula que um soluto se distribui entre dois solventes imiscíveis de tal modo que no equilíbrio, a relação de concentrações do soluto nas duas fases é constante a uma determinada temperatura.

Considerando-se um soluto X, a distribuição entre os solventes A e B, para uma dada temperatura, será expressa por:



onde 
$$K_D = \frac{X_A}{X_B}$$

$K_D$  = coeficiente de distribuição

$X_A$  = concentração do soluto X no solvente A

$X_B$  = concentração do soluto X no solvente B

O coeficiente de distribuição depende da temperatura , da natureza das fases e do soluto.

A lei de distribuição só é correta sob o aspecto termodinâmico quando não ocorrerem reações químicas entre soluto e solvente. Na prática, entretanto, os sistemas diferem do ideal, ocorrendo frequentemente, interações soluto-solvente. Os desvios devidos a esse comportamento podem ser calculados matematicamente mas, para efeito de resposta a sistemas práticos, as correções

são pouco significativas, além de complexas. Prefere-se, deste modo, a utilização de relações mais simples que indicam, com segurança, o comportamento das variáveis de um processo. A seguir, definem-se as expressões mais utilizadas, empregando-se para cada caso aquela que mais se aproxima da resposta desejada.

Razão de distribuição (D): é a relação de distribuição de um componente particular C entre as fases orgânicas e aquosa:

$$D = \frac{\text{concentração total do componente C na fase orgânica}}{\text{concentração total do componente C na fase aquosa}}$$

Esta relação engloba todos os parâmetros que influenciam o componente C em solução, pelo fato de ser determinado experimentalmente. Verifica-se que o valor de  $K_D$  se aproxima de D na medida que o sistema se aproxima do ideal.

Porcentagem de extração (%E): esta expressão se relaciona com D pela seguinte equação:

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

sendo  $V_a$  = volume da fase aquosa  
 $V_o$  = volume da fase orgânica

Fator de separação( $\alpha$ ): quando em uma solução aquosa houver a presença simultânea de dois solutos C e D, em virtude da diferença de seus coeficientes de distribuição  $K_{DC}$  e  $K_{DD}$ , há diferenças de enriquecimento da fase orgânica no componente C ou D. O enriquecimento da fase orgânica será maior no componente que apresentar maior distribuição. Assim, o fator de separa

ção será definido como a razão entre os coeficientes de distribuição:

$$\alpha = \frac{K_{DC}}{K_{DD}}$$

sendo:  $K_{DC}$  = coeficiente de distribuição do componente C

$K_{DD}$  = coeficiente de distribuição do componente D

O fator de separação é uma medida quantitativa da eficiência de separação entre os componentes C e D.

Fator de descontaminação (F.D.): é uma relação muito útil, sendo definido como:

$$F.D. = \frac{\text{concentração(s) ou atividade(s) do(s) elemento(s) a des-  
contaminar, antes do processo de separação}}{\text{concentração(s) ou atividade(s) do(s) elemento(s) a des-  
contaminar no produto}}$$

Em reprocessamento, o fator de descontaminação representa a pureza dos produtos (U, Pu, Th) em relação aos produtos de fissão e/ou corrosão.

Operações de extração com solventes: As operações de extração com solventes podem ser realizadas de duas formas: batelada ou contínua. Em ambos os procedimentos existe uma dependência entre o coeficiente de distribuição e a relação volumétrica das fases. Observa-se que a elevação da relação volumétrica de fases (O/A) do solvente aumenta, em geral, o rendimento

to da operação, diminuindo contudo a concentração final do soluto na fase orgânica.

Quando se faz a separação de dois constituintes C e D, raramente, obtém-se uma separação completa em um único contacto. Em geral, necessitam-se de contactos múltiplos para uma separação completa. Daí, o fato de se usar extratores de múltiplos estágios, havendo circulação conveniente e em contra-corrente das fases orgânica e aquosa.

Nas operações com extratores de múltiplos estágios, onde se deseja separar o componente C do componente D, é conveniente ajustar-se a concentração inicial do componente C desejado. A partir desta concentração, do  $K_{DC}$ , da relação volumétrica das fases, e das equações de balanço de material, pode-se calcular o número de estágios teóricos necessários para se obter o produto desejado.

Uma variante deste procedimento é se utilizar o método gráfico de McCabe-Thiele. O método fundamenta-se no conhecimento das curvas de equilíbrio e da linha de operação que representam as restrições de processo devido ao balanço de material. A partir da isoterma de equilíbrio, da reta de operação e com as delimitações das concentrações inicial e final da fase aquosa, faz-se um escalonamento, determinando-se o número de estágios teóricos. Esse método permite também obter, em cada estágio, as concentrações do soluto nas fases orgânicas e aquosas.

IV - DADOS EXPERIMENTAIS

Para a implantação de instalações destinadas ao tratamento de materiais irradiados, há um procedimento básico que precede o seu funcionamento normal. Assim, realizam-se ensaios preliminares para a verificação do comportamento dos equipamentos em geral e do processo químico em particular. Estes ensaios têm por objetivo evitar acidentes quando do manuseio de materiais irradiados, resultando conseqüentemente, numa maior segurança das operações. Assim, recomenda-se que os estudos se iniciem com soluções não ativas, aumentando-se gradativamente a sua complexidade, tanto do ponto de vista químico quanto do radioativo.

Seguindo-se esse princípio, neste trabalho, estudou-se o comportamento de extração do urânio e do cério, com a finalidade de se simular os primeiros experimentos com urânio irradiado, em célula com blindagens e, em especial, a partição U-Pu. Procurou-se verificar a possibilidade de utilização do cério como substituto do plutônio para simular a reação de redução-oxidação  $Pu^{IV}/Pu^{III}$ , fundamento básico na separação U-Pu no segundo ciclo.

IV.1 - Estudos de extração de nitrato de urânio com TBP/  
/varsol

Os estudos tiveram como objetivo a verificação do comportamento das variáveis envolvidas nas operações de extração de urânio com TBP/varsol. Tais experimentos foram orientados para se obter informações, visando os primeiros testes com material ativo no laboratório para tratamento químico de urânio irradiado, em fase de instalação no Instituto de Energia Atômica. O primeiro ensaio deste tipo está previsto para o processamento de 2 a 3 pastilhas de  $U_3O_8$  (cerca de 10g de  $U_3O_8$  cada) irradiado no reator IEA-R1, por um período de 180 dias e tempo de desativação de 1 ano. Este material, após a dissolução deverá fornecer uma solução de alimentação com uma concentração aproximada de 20gU/l. Esta é a razão pela qual, neste trabalho, desenvolveram-se os diagramas de equilíbrio até essa concentração de urânio.

Todos os dados apresentados referem-se a operações em batelada, com soluções de urânio natural, procurando-se verificar o comportamento de extração e reversão, para a posterior utilização em sistemas em contra-corrente.

IV.1.1 - Diagrama de equilíbrio na extração de urânio.  
Acidez livre das soluções: 1 a 5M, TBP-30%/varsol.

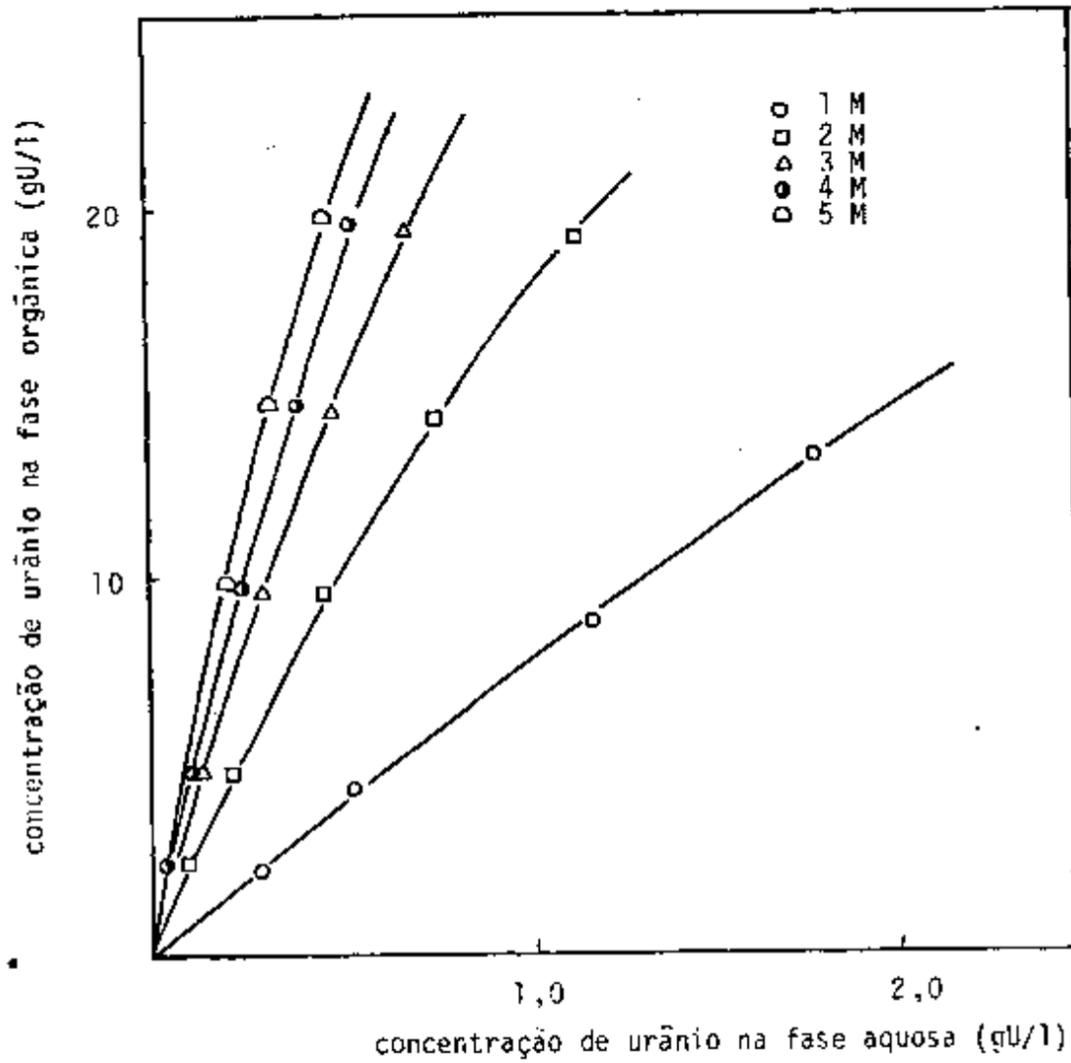
Realizaram-se todos os experimentos utilizando-se nitrato de urânio de 2,5 a 20 gU/l, mantendo-se constante a con-

centração da fase orgânica em TBP 30%/varsol, relação da fase I, agitação de 1500 rpm, 15 minutos, a 25°C. Nestes ensaios, variou-se a acidez livre da fase aquosa inicial de 1 a 5 M, a fim de se verificar o comportamento do urânio na extração.

Conforme a Figura 4, observa-se que as variações para métricas de acidez livre são sensíveis até 3M, notando-se menor influência para concentrações maiores de ácido livre. A porcentagem de extração mantém-se elevada em todos os casos, ocorrendo pequeno acréscimo com o aumento da acidez.

IV.1.2 - Efeito da variação da concentração de urânio na fase aquosa inicial na razão de distribuição. Fase orgânica: TBP-30%/varsol v/v

Por extrapolação dos dados obtidos no experimento anterior (item IV.1.1) tem-se, por meio gráfico, o efeito da concentração do urânio na fase aquosa inicial, para acidez variável, sobre a distribuição do urânio (Figura 5). Observa-se que em acidez livre 1 M não há dependência dos parâmetros, tornando-se porém, significativo, o aumento da razão de distribuição até acidez 3 M. A partir deste ponto, nota-se uma menor influência. Verifica-se ainda que para uma mesma acidez, há uma diminuição na razão de distribuição à medida que aumenta a concentração de urânio na fase aquosa inicial.



Fase orgânica: TBP 30% - varsol  
 $R_a^0 = 1$

Fase aquosa :  $C_{HNO_3}^a = 1$  a 5M

Temperatura : 25°C

Agitação : tempo = 15 min.  
rotação = 1500 rpm

Figura 4 - Diagrama de equilíbrio na extração de urânio.  
Acidez livre das soluções: 1 a 5M.

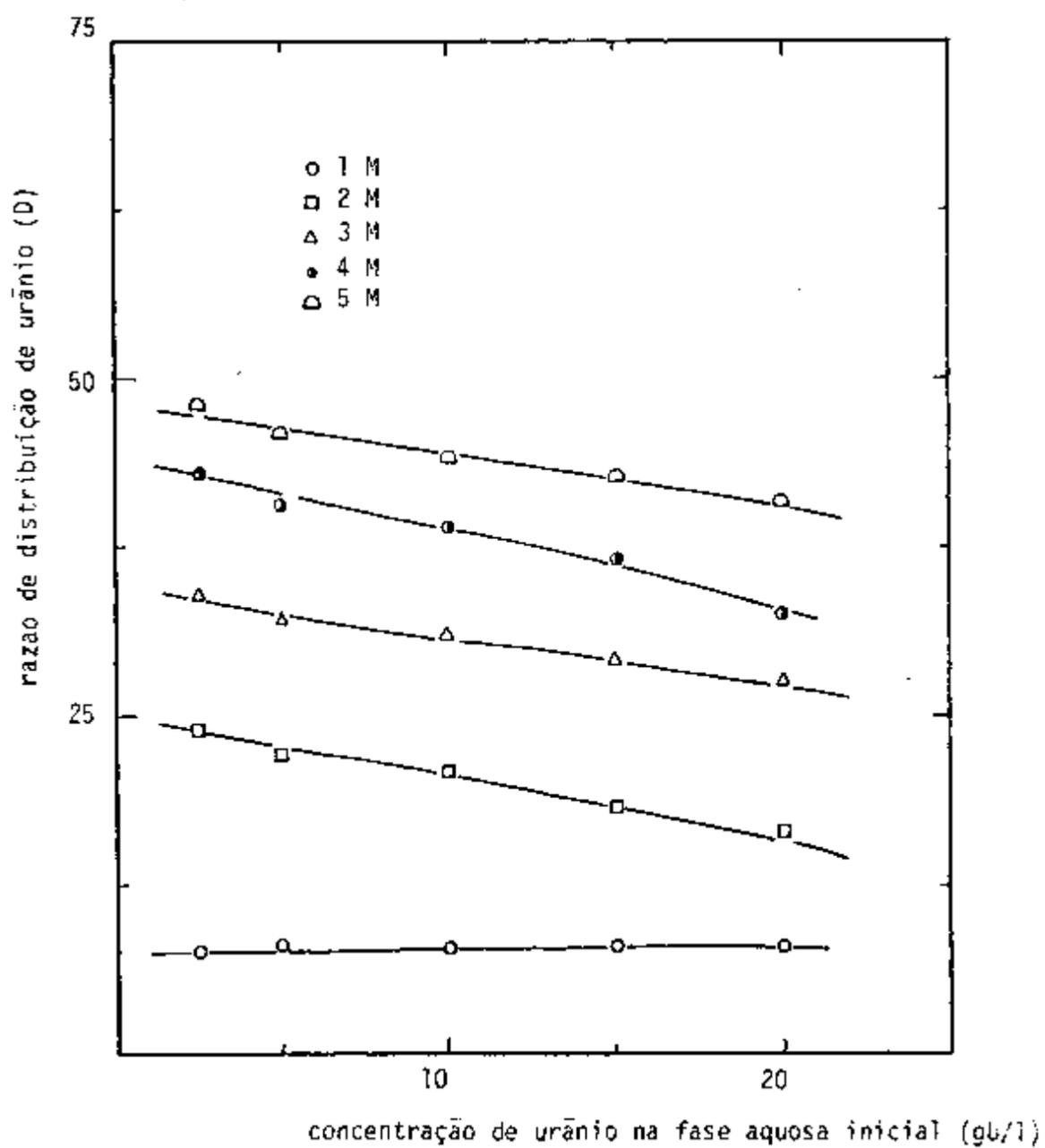


Figura 5 - Efeito da variação da concentração de urânio da fase aquosa inicial na razão de distribuição.

IV.1.3 - Diagrama de equilíbrio na extração de urânio.  
Acidez livre das soluções: 0 a 0,05M. TBP-30%/  
/varsol v/v

Os experimentos com fases aquosas em acidez livre baixa tem como finalidade a obtenção de dados para a reversão do urânio da fase orgânica. Neste caso, busca-se uma situação onde o D seja menor possível, dentro das melhores condições para a decantação de fases.

Desenvolveram-se os experimentos com soluções com concentrações de 2,5 a 20 gU/l e acidez livre de 0 a 0,05 M. A relação volumétrica das fases foi sempre unitária, agitação de 1500 rpm, 15 minutos de contato, a 25°C.

Observa-se na Figura 6 que as razões de distribuição são da ordem de 0,05 a 0,41, notando-se que um aumento na concentração de urânio na fase aquosa inicial, diminui a influência da acidez livre na distribuição de urânio. Assim, em 20 gU/l na fase aquosa inicial, a razão de distribuição tende a um valor constante, para diversos valores da acidez livre.

IV.1.4 - Efeito da variação da concentração da fase aquosa  
inicial na razão de distribuição. Acidez livre das  
soluções: 0,01, 0,03 e 0,05 M

De acordo com os dados do experimento anterior (item IV.1.3), por extrapolação, pode-se obter o efeito da concentração de urânio na fase aquosa inicial sobre a distribuição, como

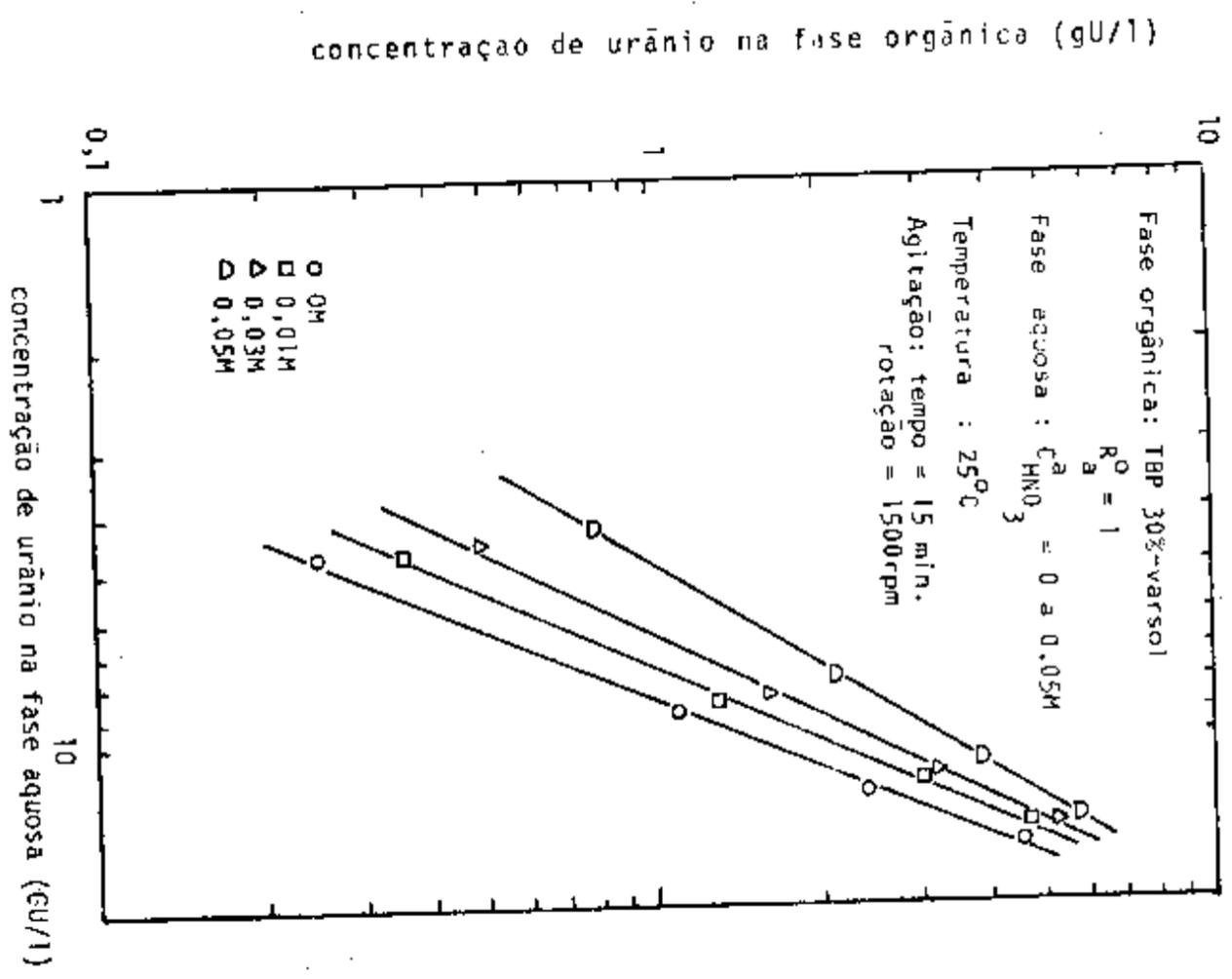


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio na extração de urânio. Acidez livre das soluções: 0 a 0,05M.

se observa na Figura 7. Assim, vê-se que D aumenta com o aumento da concentração e da acidez. Estes resultados mostram que para a reversão do urânio deve-se utilizar uma solução fracamente ácida, a fim de se aumentar a eficiência de reversão. Entretanto, o uso de água na reversão resulta na formação de uma emulsão, dificultando a decantação de fases.

#### IV.1.5 - Influência da relação volumétrica entre as fases na extração de urânio com TBP-30%/var-sol

Nestes experimentos estudou-se a influência da relação de fases sobre o coeficiente de distribuição.

As fases aquosas de alimentação tiveram uma concentração de 10,45 gU/l e acidez livre 3M. O contacto foi de 15 minutos, 1500 rpm e a 25°C. Variou-se a relação volumétrica de fases entre 1:1 a 1:5.

Observa-se na Figura 8 que a partir de 1:4, a razão de distribuição mantém-se constante.

#### IV.1.6 - Influência da concentração de TBP na extração de urânio

Em todos os experimentos usou-se fase aquosa de alimentação com uma concentração de 10,45 gU/l e acidez livre 3M.

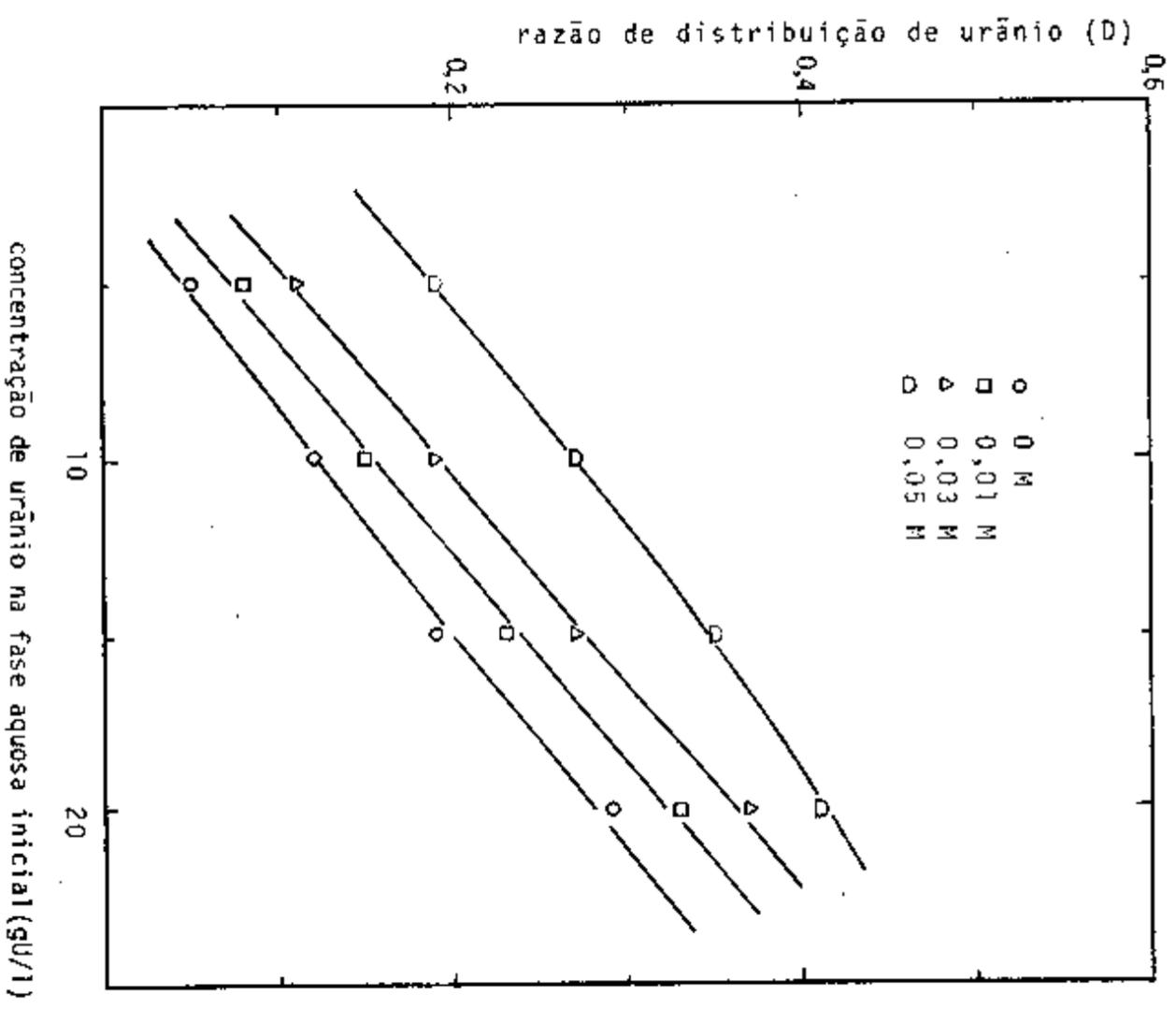


Figura 7 - Efeito da variação da concentração de urânio da fase aquosa inicial na razão de distribuição

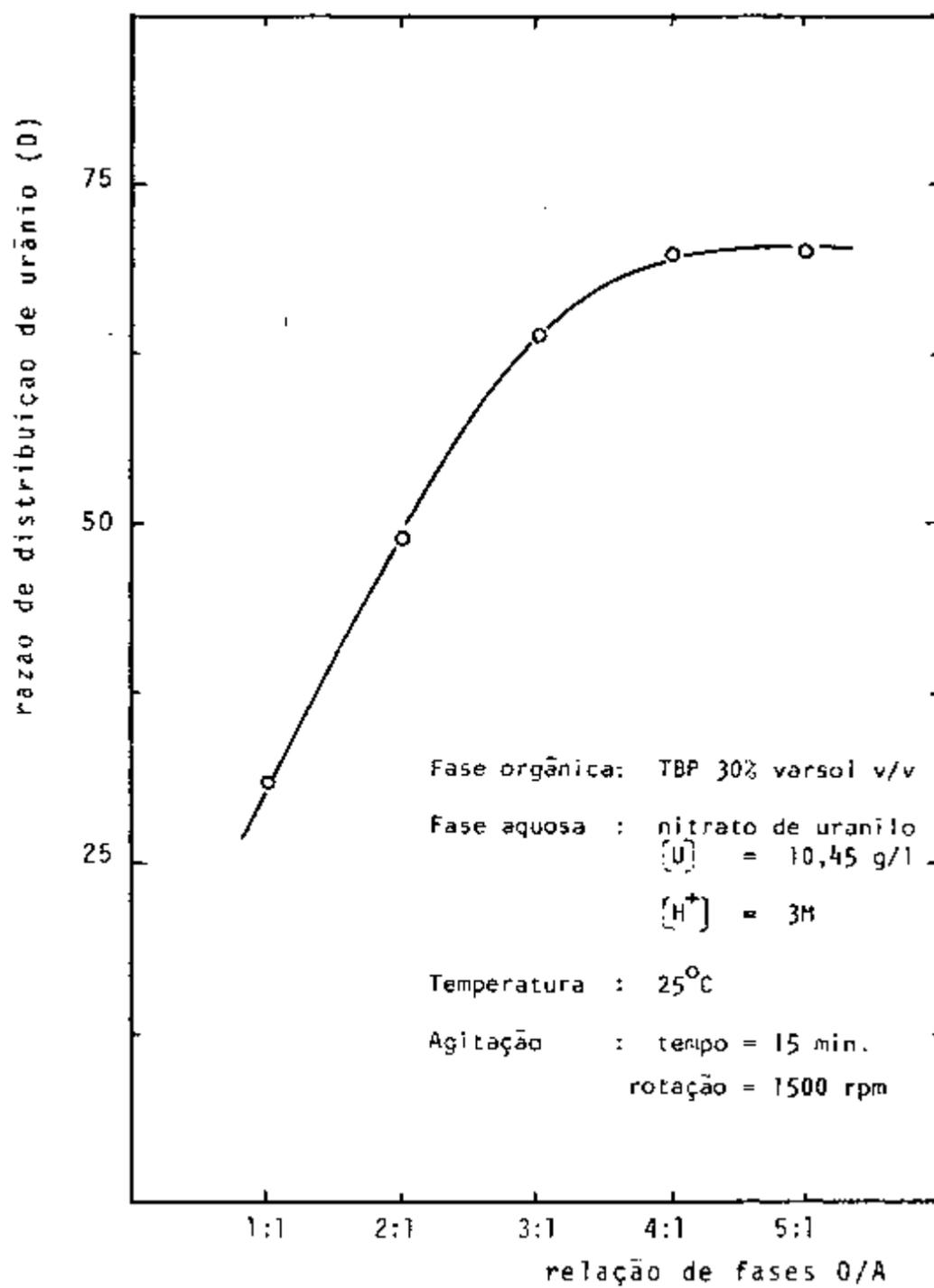


FIGURA 8 - Influência da relação volumétrica na extração de urânio.

Estudou-se o efeito da concentração do TBP sobre o D do urânio entre 5 a 30%, realizando-se os experimentos com contactos de 15 minutos, 1500 rpm, a 25°C e relação volumétrica unitária. Na Figura 9 vê-se que a razão de distribuição varia linearmente com o aumento da concentração do TBP.

#### IV.2 - Estudos da extração de nitrato de cério(IV) com TBP/ /diluyente

Conforme já mencionado, procurou-se neste trabalho, simular o comportamento de extração e reversão de plutônio baseado na sua reação de redução-oxidação, utilizando-se o cério como seu substituto devido suas propriedades químicas similares.

Assim, numa primeira fase, preparou-se uma solução de nitrato de cério(IV), acidez livre 3M (segundo procedimento descrito no item III.2.2), isto é, em meio adequado para extração de urânio e plutônio com TBP/varsol.

Todos os experimentos foram realizados em operações descontínuas (batelada) e à temperatura ambiente (25°C).

##### IV.2.1 - Dados de extração de cério(IV) com TBP-30%/ varsol

Os experimentos foram realizados com solução de nitrato de cério(IV) em uma concentração de 150 mgCe/l, relação volu

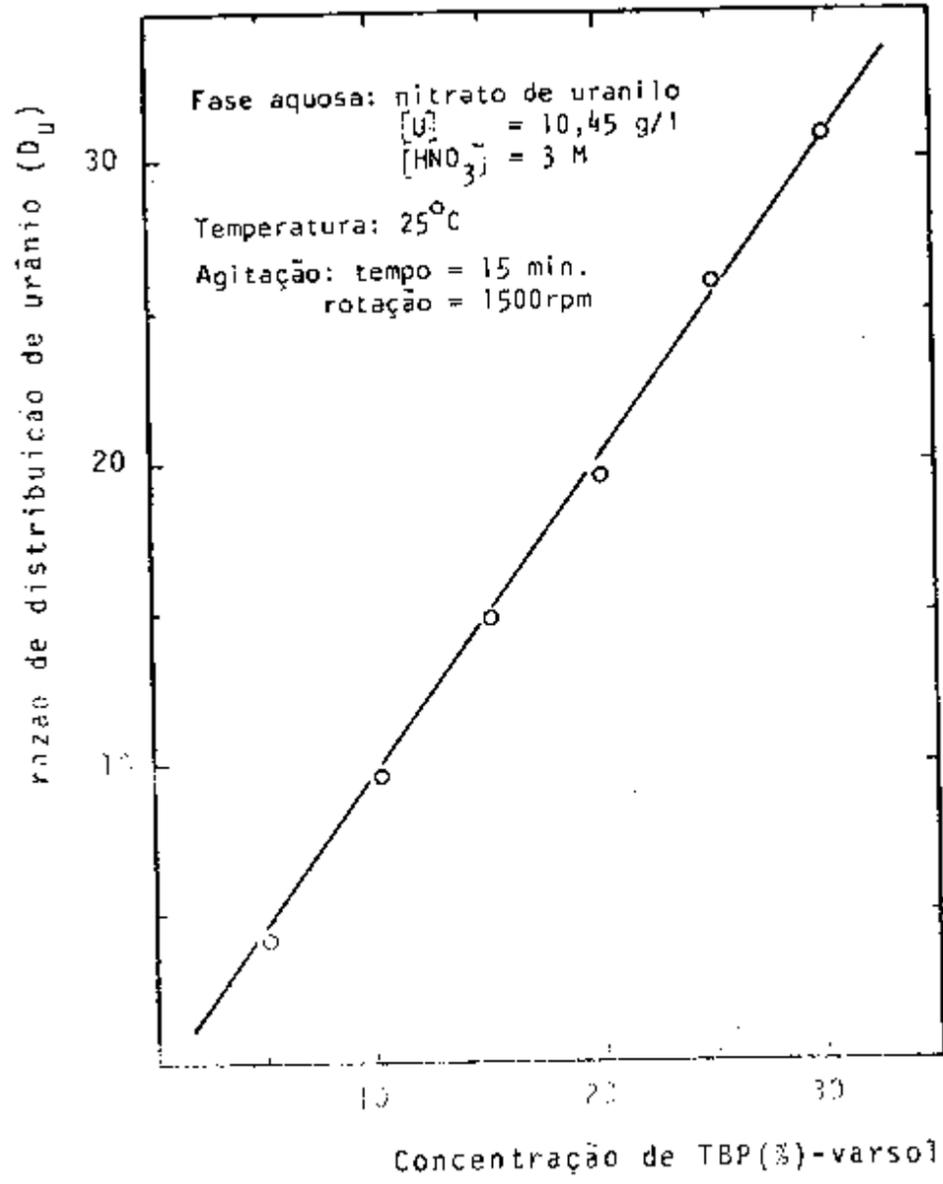


Figura 9 - Influência da concentração de TBP na extração de urânio.

métrica unitária, contato de 15 minutos, 1500 rpm e a temperatura de 25°C.

Verificaram-se nesses ensaios que o solvente apresentava no início do contato das duas fases, uma coloração amarelada, indicando aparentemente, extração de cério(IV).

A fim de se certificar a extração de cério(IV), fez-se sua reversão com HNO<sub>3</sub> 0,01 M na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como redutor. As análises potenciométricas e os testes qualitativos realizados com oxalato ou com hidróxido de amônio na solução de reversão não revelaram a presença de cério. Estes dados indicaram que o cério não foi extraído com TBP-30%/varsol.

#### IV.2.1.1 - Estabilização do cério(IV)

Peios resultados do experimento anterior, pensou-se que a não extração do cério seria devida à instabilidade do cério(IV). Este seria reduzido a cério(III) que apresenta um coeficiente de distribuição desprezível em TBP/varsol.

Considerando-se esse fato, procurou-se estabilizar o cério no seu estado de oxidação IV, adicionando-se hidrazina, normalmente usado para estabilizar plutônio no seu estado tetravalente. Os experimentos mostraram, no entanto, resultados negativos de extração.

Tentou-se, em seguida, a utilização de agentes mais enérgicos, como bromato de sódio, para estabilizar cério como cério(IV). Os experimentos de extração indicaram também a ausência de cério na fase orgânica (no limite de detecção para o método usado, 0,3 mg de cério).

#### IV.2.1.2 - Tratamento do diluente (varsol)

Em vista dos dados obtidos, considerou-se a hipótese de que certos compostos orgânicos presentes no varsol comercial apresentassem características redutoras, provocando a redução de cério(IV) a cério(III) durante a extração. Com a finalidade de se eliminar tais substâncias prejudiciais à extração do cério, passou-se a efetuar tratamentos do varsol com agentes oxidantes enérgicos.

##### IV.2.1.2.1 - Tratamento do varsol com dicromato de potássio

Estes experimento consistiu no contacto do varsol com uma solução de dicromato de potássio 10% em meio ácido perclórico 1 M, com uma relação varsol/solução oxidante de 2:1, à temperatura ambiente, agitação intensa, durante 30 minutos. Repetiu-se o tratamento 4 vezes, utilizando-se sempre uma solução recentemente preparada do agente oxidante.

Em seguida, o varsol foi tratado com carvão ativo agitando-se intensivamente. Após a filtração, a solução resultante foi lavada 6 vezes com água desionizada e neutralizada mediante lavagens com solução de hidróxido de sódio 0,1 M.

O varsol, após esse tratamento, foi utilizado para preparação do TBP-30%/varsol. Realizaram-se experimentos de extra-

ção de cério(IV) seguindo o mesmo procedimento já descrito, obtendo-se resultados negativos dentro dos limites de detecção do método analítico.

Supondo-se que o tempo de contato do varsol com o agente oxidante não foi suficiente para eliminar as impurezas redutoras, repetiu-se o tratamento, aumentando-se o tempo de agitação de 30 minutos para 8 horas. Os experimentos de extração feitos com esse varsol revelaram igualmente a não transferência de cério(IV) da fase aquosa para o agente extrator.

#### IV.2.1.2.2 - Tratamento do varsol com permanganato de potássio

Fez-se o tratamento do varsol com permanganato de potássio 3% em meio sulfúrico 1M, seguindo-se o mesmo procedimento descrito no item IV.2.2.2.1. Usou-se uma relação varsol/oxidante de 1:1 com tempos de agitação de 2 e 8 horas.

Os experimentos de extração realizados com TBP diluído com varsol assim tratado, mostraram a ausência de cério(IV) na fase orgânica, nos limites de detecção do método analítico.

#### IV.2.1.2.3 - Tratamento do varsol com ácido sulfúrico concentrado

KRUMHOLTZ<sup>(8)</sup> descreve um método de tratamento do varsol com ácido sulfúrico concentrado a fim de se romper a maioria

das cadeias aromáticas presentes no varsol.

Neste trabalho, tratava-se o varsol com ácido sulfúrico concentrado sob agitação intensa, à temperatura de 70°C, durante 6 horas e com uma relação varsol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 10:1. Como nos experimentos anteriores, o varsol foi em seguida tratado com carvão ativo, lavado com água desionizada e neutralizado com solução de NaOH, antes da sua utilização.

O TBP diluído com esse varsol foi utilizado para extração de cério(IV), obtendo-se resultados negativos, nos limites de detecção do método analítico.

#### IV.2.2 - Extração de cério(IV) com TBP-30%/dodecano v/v

Estes experimentos tiveram como finalidade o estudo da extração de cério(IV) com TBP, utilizando-se um diluente de composição totalmente alifática como o dodecano, de pureza cromatográfica.

Como no caso do varsol, o cério(IV) não foi extraído para a fase orgânica.

V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Conforme o objetivo deste trabalho, estudou-se o comportamento de extração de urânio e cério(IV), utilizando-se este último elemento como simulador do plutônio. Os dados experimentais seriam empregados para o conhecimento do comportamento urânio-plutônio no 2º ciclo de partição do processo Purex. Também pelos diagramas de equilíbrio do urânio e cério, obter-se-iam informações úteis para utilização posterior no tratamento de urânio irradiado.

Observou-se assim, que, em concentrações de urânio até 20gU/l e acidez livre 3M, utilizada nos esquemas do processo Purex, a concentração de TBP e a relação de fases (fase orgânica/fase aquosa) podem ser reduzidas. Essa observação significa que com uma concentração de urânio bem inferior à saturação do agente extrator deve-se, de um lado, reduzir a concentração de TBP de 30% para 5% e do outro lado, a relação da fase orgânica/fase aquosa poderá ser unitária. Tais condições visam, especificamente, evitar a extração de impurezas (produtos de fissão) presentes nas soluções de urânio irradiado. Ainda, mantendo essas condições, para os primeiros ensaios, ter-se-ão condições mais seguras, o que é desejável nos primeiros experimentos de operação das células com proteção biológica.

Os experimentos de extração de cério(IV) com TBP-30%/varsol mostraram que o cério é bem extraído no início do con-

tato das fases, pois nota-se que o solvente adquire coloração amarela do cério(IV). Porém, este é imediatamente reduzido, voltando para a fase aquosa. No final da extração, não se detectou a presença de cério na fase orgânica, pelo menos nos limites de detecção do método empregado. (64)

O cério(IV) é um agente oxidante enérgico, devendo oxidar os componentes do agente extrator e do diluente, permanecendo na fase aquosa como cério(III). Os estudos de extração citados na literatura (6)(13)(48) utilizam como agente extrator TBP-100%, provavelmente, devido à alta resistência química, o que não ocorre com a maioria dos extratores e diluentes. BLAUSTEIN (6) no estudo da extração de cério(IV) com éter etílico verificou que ocorre oxidação deste composto. Levando-se em consideração tais hipóteses, fez-se tratamento do diluente (varsol) com oxidantes enérgicos como  $K_2Cr_2O_7$  a fim de se eliminar ao máximo os redutores, diminuindo-se dessa forma a redução do cério(IV). Com esses tratamentos conseguiu-se manter o cério(IV) em fase orgânica por 15 minutos, porém esse tempo não é suficiente para os estudos de extração nos equipamentos usuais de extração por solventes. Esse comportamento é o responsável principal pelo qual não é permitida a simulação do par  $Ce^{IV}/Ce^{III}$  com o  $Pu^{IV}/Pu^{III}$ , que foi a finalidade proposta neste trabalho.

Sabe-se pelos dados da literatura (16)(38) que as soluções do processo Purex apresentam acidez livre razoavelmente elevada (3M) e concentração do agente extrator moderada (TBP-30% / diluente). Os experimentos de extração de cério realizadas em tais condições mostraram a instabilidade do cério(IV), mesmo que a extração se desenvolva em presença de agentes oxidantes enérgicos (bromato de sódio, *perulfato* de sódio). Concluiu-se dessa

forma que os estudos de partição de plutônio devem ser desenvolvidos com o próprio plutônio, não se obtendo resultados favoráveis com outros elementos que apresentem propriedades químicas similares de oxidação-redução.

Os estudos desenvolvidos permitiram maior conhecimento do comportamento do cério em solução, contribuição essa importante, já que os dados existentes na literatura são escassos e incompletos. Por outro lado, considerando-se o cério como produto de fissão ( $^{143}\text{Ce}$  e  $^{144}\text{Ce}$ ), tal comportamento é favorável, razão pela qual obtêm-se, geralmente no 1º ciclo de extração, um fator de descontaminação elevado para cério. Acrescenta-se ainda que em soluções do processo Purex encontra-se usualmente uma certa concentração de íons nitrito. Este é um bom redutor para cério(IV), concluindo-se que, virtualmente, não é possível a existência de radiocério no estado tetravalente nas soluções de processo.

VI - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BARNEY, G.S. - Kinetics and Mechanism of plutonium(IV) reduction by hydroxylamine. Richland, Wash., Atlantic Richfield Hanford Co. 1971. (ARH-SA-100).
- 2 - BAUMGÄRTNER, F. - The chemistry of nuclear fuel reprocessing. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1977. (RFK-2434).
- 3 - BERTHELOT, M. & JUNGFLÉISH, J. - Ann.Chim.et Phys., 26:396-417, 1872.
- 4 - BEST, G.F.; MCKAY, H.A.C.; WOODGATE, P.R. - Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. III. The plutonium nitrates. J.inorg.nucl.Chem., 4:315-20, 1957.
- 5 - BETTS, R.H. & LEIGH, R.M. - Ionic species of tetravalent uranium in perchloric and sulphuric acids. Can.J.Research, B28:514-25, 1950.
- 6 - BLAUSTEIN, B.D. & GRyder, J.W. - An investigation of the species existing in nitric acid solutions containing cerium(III) and cerium(IV). J.Am.chem.Soc., Pa., 79:540-7, 1957.

- 7 - BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOLSER, S.; MADJAR, J.B.; RETHY, B. - Métodos analíticos para controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de pesquisas, 1961. (LPO-2).
- 8 - BRIL, K.J. & KRUMHOLTZ, P. - Developments in thorium production technology. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the third United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August - 9 September 1964, v. 12: Nuclear fuels - III Raw materials. New York, 1965. p. 167-76.
- 9 - BRODDA, B.G. - Alkalimetrische uranbestimmung bei potentiometrischer indizierung. Jülich, Kernforschungsanlage, 1973. [Relatório interno datilografado].
- 10 - BROWN, W.B.; STEINBACH, J.F.; WAGNER, W.F. - Extraction of the lanthanides with acetylacetone. J.inorg.nucl.Chem., 13:119-24, 1960.
- 11 - BUTLER, T.A. & KETCHEN, E.E. - Solvent extraction separation of cerium and yttrium from other rare earth fission products. Ind.Eng.Chem., 53:651-4, 1961.
- 12 - BUTLER, T.A.; LAMB, E.; RUPP, A.F. - Conf. on Use Radioisotopes in Phys. Sc. and Ind. RICC 204, C.A. 57. 5543. 1962.

- 13 - CARLESON, G. - Svensk. Kem. Tidskr., 70,2,55(1958) apud NIKOLAEV, A.V.; RYABININ, A.I.; AFANS'EV, A.Y. The mechanism of extraction of cerium(IV) nitrate from nitric acid solutions with tributyl phosphate(TBP). Translated from Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 150 n9 4, p. 820-2. June 1963.
- 14 - CONNICK, R.E & McKAY, W.H. - Disproportionation equilibria and rates in perchloric and hydrochloric acid solutions of plutonium: influence of  $\alpha$ -particles. J. Am. chem. Soc., Pa., 75:474-9, 1953.
- 15 - COTTON, F.A. & WILKINSON, G. - Advanced inorganic chemistry. New York, Interscience, 1972. p.1057-76.
- 16 - FLAGG, J.F. - ed. Chemical processing of reactor fuels . New York, Academic Press, 1961.
- 17 - FLANARY, R. - Solvent extraction separation of uranium and plutonium from fission products by means of tributyl phosphate. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of 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.

- 18 - 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 Che., 1: 195-211, 1956.
- 19 - 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.
- 20 - FORTUIN, J.M.H. - Method for determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Analytica chim. Acta, 24: 175-91, 1961.
- 21 - FURMAN, N.H. - Die chemische analyse (Böttger), vol. 33, Stuttgart, F. Euke (1935).
- 22 - HANFORD ATOMIC PRODUCTS OPERATION, Richland, Wash. - Purex technical manual. Richland, Wash., Mar. 1955. (HW - 31000).
- 23 - HARDWICK, T.J. & ROBERTSON, E. - Ionic species in ceric perchlorate solutions. Can.J.Chem., 29: 818-28, 1951.
- 24 - HEALY, T.V. & MCKAY, H.A.C. - The extraction of the nitrates by tri-n-butyl phosphate(TBP). Trans.Faraday Soc., 52: 633-42, 1956.

- 25 - HIETANEN, S. - The hydrolysis of the uranium(IV) ion,  $U^{4+}$ . Acta Chem.Scand., 10:1531-46, 1956.
- 26 - HOWELLS, G.R.; HUGHES, T.G.; MACKEY, D.R.; SADDINGTON, K. - 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, v. 17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva. 1958. p.3-24.
- 27 - IRISH, E.R. & REAS, W.H. - The Purex process: a solvent extraction reprocessing method for irradiate uranium. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Apr. 1957. (HW-49483A).
- 28 - JOHNSON, D.A. - Third ionization potentials and sublimation energies of lanthanides. J.Chem.Soc., 1525-28, 1969.
- 29 - JOHNSON, D.A. - Variations in the relative stabilities of the di-tri-, and tetra positive oxidation states of the lanthanides and actinides. J.Chem.Soc., 1528-30, 1969.
- 30 - JOHNSON, D. - Role of f electrons in chemical binding. J. Chem.Educ., Pa., 47:431-2, 1970.
- 31 - KATZIN, L.I. & SULLIVAN, J.C. - The system uranyl nitrate-water-organic solvent. J.Phys.Chem., 55:346-74, 1951.

- 32 - KEENAN, T.K. & SUTTLE, J.F. - The chelation of praseodymium by tenoyltrifluoroacetone. J. Am. chem. Soc., 76:2184-5, 1954.
- 33 - KELLER, C. - The chemistry of the transuranium elements. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1971.
- 34 - KHOPKAR, S.M. & DE, A.K. - Simultaneous extraction and spectrophotometric determination of cerium with 2-tenoylfluoroacetone. Anal. Chem., 32:478-80, 1960.
- 35 - KOCH, G. - Solvent extraction and ion exchange in nuclear fuel reprocessing, Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1978.
- 36 - KRAUS, K.A. - Hydrolytic behavior of the heavy elements. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of first United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955, v. 7. New York, 1956. p. 245-57.
- 37 - KRAUS, K.A. & NELSON, F. - Hydrolytic behavior of metal ions. I. The acid constants of uranium(IV) and plutonium(IV). J. Am. chem. Soc., 72:3901-6, 1950.
- 38 - LONG, J.T. - Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967.
- 39 - LÓPEZ-MENCHERO, E.; SALOMÓN, L.; BARDONE, G. - Etude du nitrate uraneux comme réducteur du plutonium. 2a. Stabilité de l'U<sup>IV</sup> en solutions. Mol. Belgique, EUROCHEMIC, Mars 1966. (ETR-181).

- 40 - LUTZ, M.; METEVIER, H.; LANGLOIS, Y. - Hidrolisis of tetravalent plutonium: evidence for complexing by anions of biological interest. Paris, Commissariat à l'Energie Atomique, 1966. (CEA-3092).
- 41 - MCKAY, H.A.C. & STREETON, R.J.W. - Uranium(IV) nitrate as a reducing agent for uranium plutonium separation. In: SYMPOSIUM on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels, held at Brussels, April 23-26 1963. Relatório ENEA/OECD EUROCHEMIC, cópia xerox para apresentação no simpósio.
- 42 - MENDEL, J.E. - Laboratory studies on the use of uranium (IV) as a plutonium reductant in a Purex process. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, June 1965. (HW-82103).
- 43 - MERRIL, E.T. & STEVENSON, R.L. - Redox chemical flowsheet. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Aug. 1955. (HW-38684).
- 44 - MOELLER, T.; MARTIN, D.F.; THOMPSON, L.C.; FERRUS, R.; FREISTEL, G.R.; RANDALL, J. - The coordination chemistry of rare earth metal ions. Chem.Rev., 65:1-50, 1965.
- 45 - MOORE, F.L. & HUDGENS JR., J.E. - Separation and determination of plutonium by liquid-liquid extraction. Analyt.Chem., 29:1767-70, 1957.

- 46 - MAIN, A.R. - Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Analyt.Chem., 26:1507-9, 1954.
- 47 - NAYLOR, A. - Plutonium-uranium separation techniques in TBP systems use of ferrous sulphamate, uranium(IV) and aqueous soluble complexing agents, UKAEA, Windscale & Calder Works, Sellafield, U.K.
- 48 - NIKOLAEV, A.V.; RYABININ, A.I. & AFANS'EV, A.Y. - The mechanism of extraction of cerium(IV) nitrate from nitric acid solutions with tributyl phosphate(TBP). Translated from Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 150, n° 4 p. 820-2, June 1963.
- 49 - NOYES, A.A. & GARNER, S.C. - Strong oxidizing agents in nitric acid solution. I. Oxidation potential of cerous ceric salts. J.Am.chem.Soc., 58:1265-8, 1936.
- 50 - OCHESENFELD, W.; SHMIEDER, H.; THEISS, S. - Wässrige wiederaufarbeitung der brennelement schneller brüter. Die gemeinsame extraktion und trennung von makromengen plutonium und uran in Purex-prozeß KFK-911, Oktober 1970.
- 51 - PAGÈS, M. - Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium. Saclay, Fr., CEA, Centre d'Études Nucleaires, 1960. (CEA-1420).

- 52 - PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; MAIER, J.L. - Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium, and zirconium in certain tributyl phosphates-mineral acid systems. J.inorg.nucl.Chem., 3:215-28, 1956.
- 53 - PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; MOLINE, S.W. - The use of dioctyl-phosphoric acid extraction in the isolation of carrier free  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Pr}$ , and  $^{144}\text{Pr}$ . J.inorg.nucl.Chem., 5:141-6, 1957.
- 54 - SALOMÓN, L.; MANTEROLA, J.L.; LOPES-MENCHERO, E. - Problèmes particuliers sur la stabilité du nitrate d'uranium (IV) et du nitrate d'hydrazine (Complement a l'ETR-181). Mol, Belgique, EUROCHEMIE, Juil. 1968. (ETR-227).
- 55 - SCARGILL, D.; ALCOCK, K.; FLETCHER, J.M.; HESFORD, E.; MCKAY, H.A.C. - Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. II - Yttrium and the lower lanthanides nitrates. J.inorg.nucl.Chem., 4:304-14, 1957.
- 56 - SCARGILL, D. & MCKAY, H.A.C. - Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. 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. 7. New York, 1956. p.314-7.

- 57 - SCHLEA, C.S.; CAVERLY, M.R.; HENRY, H.E.; JENKINS, W.J. - Uranium(IV) nitrate as a reducing agent for plutonium (IV) in Purex process. Aiken, S.C., E.I. Du Pont de Nemours & Co., Apr. 1963. (DP-808).
- 58 - SMITH, G.W. & MOORE, F.L. - Separation and determination of radiocerium by liquid-liquid extraction. Anal.Chem., 29: 448-51, 1957.
- 59 - SOUSSELIER, Y. - Cout de transport des combustibles irradiés et cout d'entretien d'une usine de traitement chimique des combustibles irradiés, Paris, Commissariat à l'Energie Atomique, 1964. (CEA-R-2669).
- 60 - STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B., - eds. Reactor handbook, v.2: Fuel reprocessing. 2.ed. New York, Interscience, 1961.
- 61 - SWAUSON, J.L. - Destruction of nitrous acid and hidrazoic acid in Purex systems, Richland, Wash, August 1971, (BNWL-8-121).
- 62 - WADSWORTH, E.; DUKE, F.R.; GOETZ, C.A. - Present status of cerium(III) - cerium(IV) potentials. Anal.Chem., 29: 1824-5, 1957.
- 63 - WARF, J.C. - Extraction of cerium(IV) nitrate by butyl phosphate. J.Am.chem.Soc., 71:3257-8, 1949.

- 64 - WILLARD, H.H. & YOUNG, P. - Ceric sulfate as a volumetric oxidizing agent. VI. The volumetric determination of cerium. J.Am.chem.Soc., 50:1379-85, 1928.
- 65 - WOYSKI, M.M. & HARRIS, R.E. - In: Treatise on analytical chemistry. Interscience, New York, part II section A, v. 8 pl-146, 1963.
- 66 - WYLIE, A.W. - Extraction of ceric nitrates by solvents. J. Chem.Soc., 1474-9, 1951.