

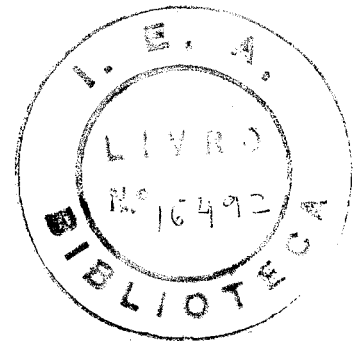
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE ThO_2 E
AJUSTE DE ALIMENTAÇÃO POR DESNITRAÇÃO.
APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO U-Th POR
EXTRAÇÃO COM TBP

SÉRGIO FORBICINI

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
1980

Ao meu pai (em memória),
a minha mãe e meus irmãos .

AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos professores e pesquisadores relacionados a seguir pela orientação, colaboração e incentivo recebidos na execução deste trabalho:

Hernani Augusto Lopes de Amorim

Alcídio Abrão

José Adroaldo de Araujo

Harko Tamura Matsuda

Bertha Floh de Araujo

Ludmila Federgrün

Colegas do Projeto Reprocessamento

R E S U M O

Estudou-se nesta dissertação as operações preliminares (Head-end) do processo Thorex Ácido, para a dissolução das pastilhas de óxido de tório e desnitração parcial das soluções de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ obtidas.

Visou-se, neste estudo, a obtenção das melhores condições para: (1) dissolução completa das pastilhas de óxido de tório e (2) ajuste de alimentação por desnitração das soluções, mantidas deficientes em ácido. Condição essencial para a alimentação do processo de separação tório-urânio-233 por extração com solventes orgânicos (TBP/diluyente).

Executaram-se os experimentos em equipamentos de laboratório. As variáveis estudadas nos experimentos de dissolução foram: concentração de ácido (HNO_3 e HF), tempo de digestão e relação molar $\text{HNO}_3/\text{ThO}_2$. Quanto aos experimentos de desnitração foram estudados duas técnicas: uma por intermédio de evaporação das soluções de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ e a outra, por meio de evaporação mais a adição de água, onde se verificou a influência da técnica de adição, assim como, a quantidade de água adicionada.

Fez-se a escolha das melhores condições para a dissolução das pastilhas de óxido de tório e conseguiu-se a obtenção de soluções de nitrato de tório deficientes em ácido.

Thorium oxide pellets dissolution and feed adjustment by denitration. Application to U-Th separation by TBP extraction.

A B S T R A C T

It was made a study about the Head-end operation of the Acid Thorex process, concerning thorium oxide pellets dissolution and partial denitration of the obtained $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solutions.

The primary purpose of the study was to determine the best conditions for: (1) complete thorium oxide pellets dissolution and (2) feed adjustment by denitration of the solution to acid deficient condition, what is required for the feed of the thorium-uranium-233 separation process by organic solvents extraction (TBP/diluent).

The experiments were carried out at laboratory scale. In the dissolution experiments were studied: acid concentration (HNO_3 , HF), digestion time and molar rate ($\text{HNO}_3/\text{ThO}_2$). Two techniques were investigated in the denitration experiments: simple evaporation of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solutions and evaporation followed by addition of water. The influence of the way of addition of water and the quantity of water added was investigated in the latter technique.

The best conditions of thorium oxide pellets dissolution were determined and solutions of thorium nitrate deficient in acid were obtained.

Í N D I C E

| | pág. |
|--|------|
| CAPÍTULO I | 1 |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 - O emprego do tório em reatores nucleares | 2 |
| 1.2 - Ciclo do combustível. Reprocessamento | 5 |
| 1.3 - Objetivo | 10 |
| | |
| CAPÍTULO II | 12 |
| CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO UTILIZADOS NO REPROCESSAMENTO | 12 |
| 11.1 - Desenvolvimento do reprocessamento de combustíveis de tório | 18 |
| 1 - Processo Hexona-23 | 20 |
| 1.1 - Descrição do processo | 20 |
| 1.2 - Desempenho do processo | 22 |
| 2 - Processo TBP-23 ou Interim-23 | 22 |
| 2.1 - Descrição do processo | 23 |
| 2.2 - Desempenho do processo | 24 |
| 3 - Processo Thorex nº 1 | 24 |
| 3.1 - Descrição do processo | 26 |
| 3.2 - Desempenho do processo | 28 |
| 4 - Processo Thorex e Processo Thorex Ácido | 28 |
| 4.1 - Descrição do processo | 30 |
| 4.2 - Desempenho do processo | 32 |
| 4.3 - Comparação entre o processo Thorex convencional e o processo Thorex ácido | 32 |
| 11.2 - Limitações verificadas no reprocessamento de combustíveis de tório | 35 |

| | pág. |
|---|--------|
| CAPÍTULO III | 43 |
| OPERAÇÕES PRELIMINARES NO CICLO DO COMBUSTÍVEL DE TÓRIO.. | 43 |
| III.1 - Desmantelamento | 43 |
| III.2 - Dissolução de combustível irradiado | 44 |
| III.2.1 - Dissolução de combustíveis de tório .. | 45 |
| III.2.1.1 - Tório metálico | 46 |
| III.2.1.2 - Óxido de tório | 52 |
| III.3 - Ajuste de alimentação | 54 |
| CAPÍTULO IV | 58 |
| EQUIPAMENTOS. REAGENTES. MÉTODOS ANALÍTICOS | 58 |
| IV.1 - Equipamentos | 58 |
| IV.2 - Reagentes | 61 |
| IV.2.1 - Pastilhas de óxido de tório | 61 |
| IV.2.2 - Outros reagentes | 61 |
| IV.3 - Métodos analíticos | 61 |
| IV.3.1 - Determinação volumétrica do tório | 61 |
| IV.3.2 - Determinação da acidez livre | 62 |
| IV.4 - Procedimento experimental | 62 |
| IV.4.1 - Dissolução de pastilhas de ThO_2 | 62 |
| IV.4.2 - Ajuste da alimentação - Desnitração ... | 62 |
| CAPÍTULO V | 63 |
| DADOS EXPERIMENTAIS | 63 |
| V.1 - Dissolução de pastilhas de ThO_2 | 63 |
| V.1.1 - Estudo da dissolução de pastilhas de ThO_2 com HNO_3 | 64 |
| V.1.1.1 - Influência da concentração de HNO_3 na dissolução de pastil- has de ThO_2 | 65 |

| | pág. |
|--|------|
| V.1.1.2 - Influência da relação $\text{HNO}_3/$ ThO_2 na dissolução de ThO_2 .. | 66 |
| V.1.1.3 - Variação do tempo de dissolu- ção | 66 |
| V.1.2 - Comportamento da dissolução de pastilhas de ThO_2 com HNO_3 em presença de íons fluo- reto | 69 |
| V.2 - Ajuste de alimentação | 71 |
| V.2.1 - Desnitração parcial por evaporação a 135°C seguido de adição de água à tempe- ratura de ebulição | 72 |
| V.2.2 - Desnitração parcial por evaporação a 165°C | 75 |
| CAPÍTULO VI | 77 |
| DISCUSSÃO E CONCLUSÕES | 77 |
| VI.1 - Dissolução de pastilhas de óxido de tório | 77 |
| VI.2 - Ajuste de alimentação - desnitração parcial | 79 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Como decorrência do imenso desenvolvimento tecnológico mundial, característica do século que atravessamos, vem sendo solicitadas novas fontes energéticas. Este fato decorre do aumento sempre crescente da demanda em energia elétrica e da exaustão das fontes energéticas primárias ou de mais fácil aproveitamento como, por exemplo, as fontes energéticas hidráulicas.

A fonte energética mais recente posta a serviço do homem é a energia nuclear. Esta já venceu a fase preliminar da experimentação, passando do estágio de simples fonte promissora para a fase realista da competitividade econômica com as demais fontes de geração elétrica. Esta afirmação é pertinente, considerando-se a experiência industrial já comprovada dos reatores refrigerados a água leve com combustível de urânio levemente enriquecido.

Tendo em vista o fato de que já existem reatores nucleares com tecnologia e economia provadas, o desenvolvimento de novos tipos de reatores pode somente ser justificado por uma das seguintes razões (26,31,45):

- maior eficiência na utilização das reservas de urânio a baixo custo;
- redução dos custos de energia;

- características especiais para melhorar a eficiência e segurança dos reatores nucleares para utilização em setores que não sejam o de geração elétrica.

A utilização de materiais férteis poderá vir a contribuir para que se consiga alcançar esses objetivos. De há muito, verificou-se que a produção de energia depende não somente do isótopo físsil ^{235}U , existente na natureza, mas também do uso de materiais férteis de ocorrência muito mais abundante, o ^{238}U e o ^{232}Th , os quais podem ser convertidos em isótopos físseis.

Os interesse despertado pelos nuclídeos férteis ^{238}U e ^{232}Th , decorre de fenômenos ocorridos durante reações nucleares onde participam estes isótopos. Por intermédio da reação de captura neutrônica e desintegrações beta, chega-se, respectivamente, aos nuclídios físseis ^{239}Pu e ^{233}U , conforme pode ser observado no esquema da figura 1 (25).

1.1 - O emprego do tório em reatores nucleares

O uso do tório em reatores nucleares irá depender de seu desempenho econômico, isto é, terá de produzir energia a um custo competitivo com os reatores abastecidos a urânio, de provada tecnologia e, com outras fontes convencionais de geração de energia elétrica, tais como as usinas que utilizam materiais combustíveis fósseis ou recursos hídricos.

A aplicabilidade do tório como combustível para reatores está diretamente relacionada com as propriedades neutrô-

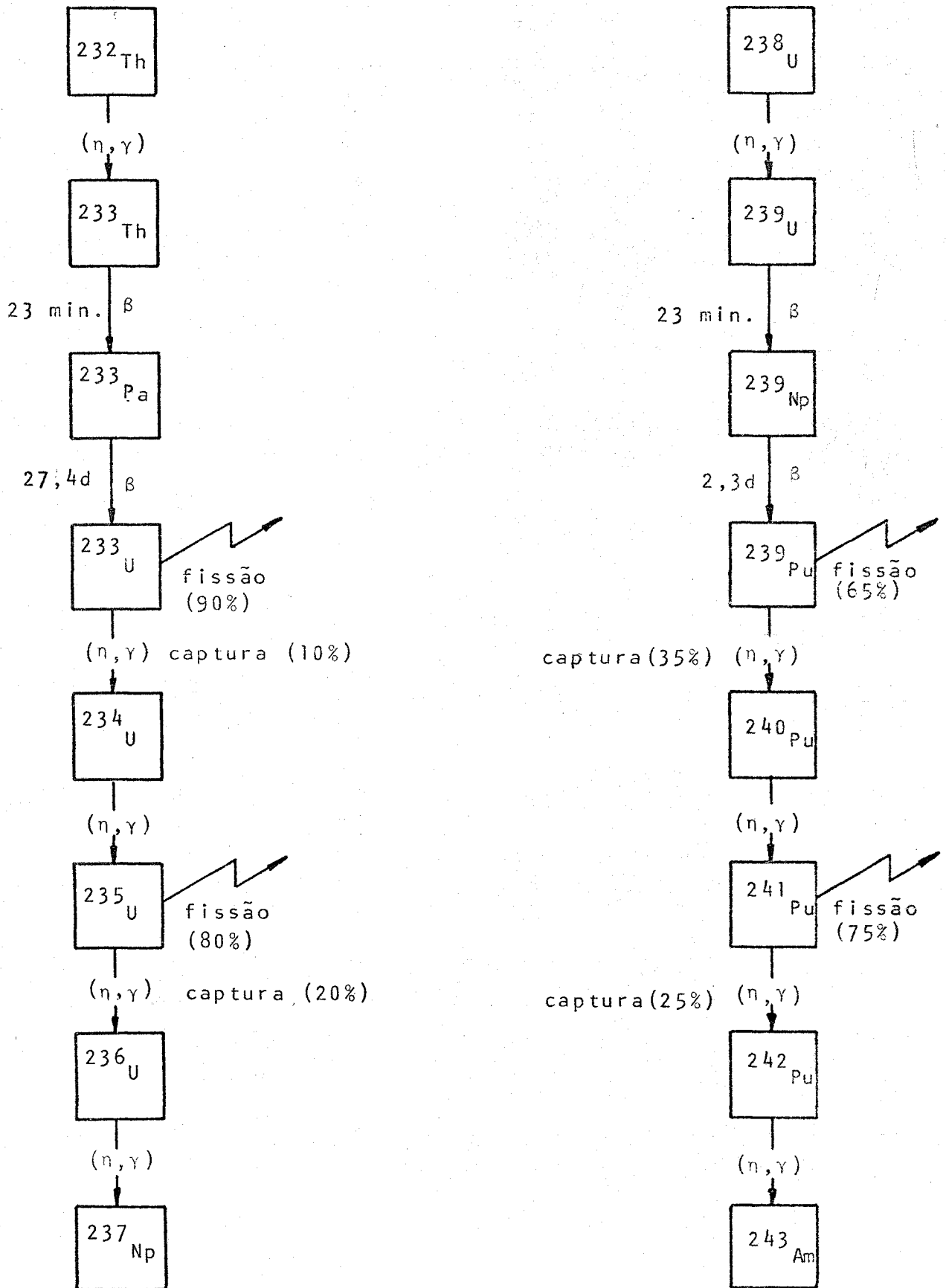


FIGURA 1 - Crescimento dos isótopos nos ciclos do Tório e Urânio

nicas vantajosas do ^{233}U no espectro de energia térmica, em relação aos outros combustíveis físséis (^{235}U , ^{239}Pu). Tais vantagens podem ser resumidas (48):

- o número médio de nêutrons emitidos por nêutron absorvido, "eta" (η), é maior para o ^{233}U do que para o ^{235}U em todo espectro de energia; abaixo de 40 KeV o valor de η para o ^{233}U é maior do que para o ^{239}Pu ;
- a produção de nêutrons provenientes do ^{233}U é relativamente insensível à mudança na temperatura, mas para o ^{235}U e para o ^{239}Pu , o η decresce com o aumento da temperatura. Assim a vantagem do ^{233}U sobre o ^{235}U e o ^{239}Pu é mais acentuada em um espectro térmico a altas temperaturas do que num espectro a baixa temperatura, conforme verifica-se na tabela I (48):

TABELA I - Valores médios de "eta" no espectro térmico

(Poder de moderação por átomo = $\xi \Sigma_s / N_{\text{comb.}} = 4\,000$ barns/átomo)

| Temperatura °C | Urânio-233 | Urânio-235 | Plutônio-239 |
|-------------------|------------|------------|--------------|
| 0 | 2,29 | 2,06 | 1,87 |
| 300 | 2,29 | 2,05 | 1,82 |
| 600 | 2,29 | 2,04 | 1,79 |
| 900 | 2,28 | 2,03 | 1,77 |

- em virtude do maior valor de " η " para o ^{233}U em sistemas térmicos, pode-se obter uma razão de conversão (relação entre a quantidade de combustível físsil produzido por unidade de combustível físsil destruído) maior com a utilização do tório em reatores do que com a utilização do urânio. Assim o consumo do combustível físsil no espectro térmico em reatores que utilizam tório pode ser menor de um fator de pelo menos 2, comparado aos reatores tipo LWR (Light Water Reactor) que utilizam urânio enriquecido.

- em reatores de nêutrons rápidos pode-se obter uma razão de conversão maior com o ^{239}Pu do que com o ^{233}U em um espectro de alta energia. Por outro lado, em uma faixa variando de 10 a 100 KeV do espectro de nêutrons rápidos, o ^{233}U e o ^{239}Pu apresentam praticamente a mesma razão de conversão.

Além das vantagens observadas, o tório como combustível possui propriedades físicas mais convenientes do que as do urânio, propiciando uma estabilidade maior frente à radiação e, como consequência imediata, pode-se obter períodos maiores de exposição dos combustíveis no reator (27,51).

1.2 - Ciclo do combustível. Reprocessamento

Devido a fenômenos inerentes à fissão, o combustível nuclear sofre modificações em sua estrutura física e, princi -

palmente, em sua composição química, acarretando com isso condições adversas para o seu funcionamento no reator. Durante a irradiação do combustível, os materiais físséis, por reação de fissão, desaparecem dando origem aos produtos de fissão; os nuclídios férteis, ^{238}U e ^{232}Th , transformam-se nos respectivos nuclídios físséis ^{239}Pu e ^{233}U , respectivamente.

O combustível nuclear, após a sua utilização no reator, ainda contém um teor de materiais físséis e férteis não desprezível e com um valor econômico significativo. Em certos casos o combustível queimado apresenta um valor econômico superior ao do não usado. Trata-se de combustíveis provenientes dos reatores super-regeneradores (breeders), os quais possuem uma razão de conversão maior que um, o que vem acarretar produção de material físsil (^{239}Pu , ^{233}U) superior ao consumido durante a operação do reator.

Com a possibilidade da reutilização do combustível nuclear forma-se um ciclo que engloba todas as fases percorridas pelo combustível, desde a mineração até a refabricação do combustível. De um modo geral, essas fases podem ser resumidas conforme o esquema da figura 2 ⁽²⁵⁾.

O conceito do ciclo de combustível equivale ao termo ciclo do urânio, que de acordo com a figura 2 indica que o ^{238}U é empregado para a produção de material físsil; do mesmo modo, o termo ciclo do tório indica que o ^{232}Th é usado para a produção de material físsil.

As expressões ciclo do urânio e ciclo do tório não especificam precisamente o combustível usado, mas somente o material fértil utilizado. Assim a notação utilizada para a definição de um ciclo costuma ser a seguinte ⁽⁴⁸⁾:

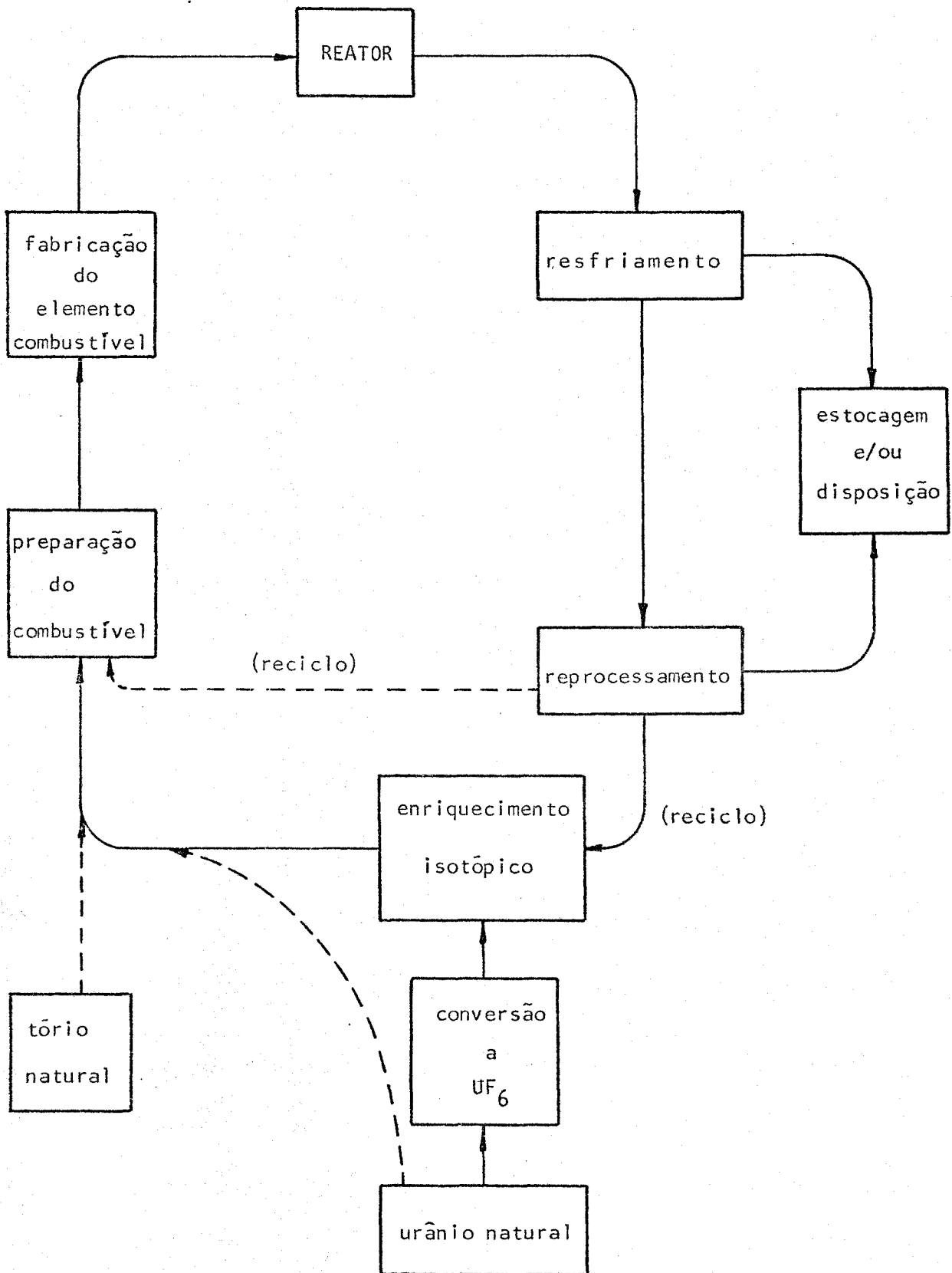


FIGURA 2 - Diagrama esquemático do ciclo do combustível

- $^{235}\text{U} (^{238}\text{U}) ^{239}\text{Pu}$ - ciclo do urânio
- $^{235}\text{U} (^{232}\text{Th}) ^{233}\text{U}$ - ciclo do tório

O primeiro isótopo, em cada trio, refere-se ao nuclídeo físsil de partida, o segundo ao material fértil predominante e o terceiro ao nuclídeo físsil criado predominantemente.

Também são possíveis ciclos com a chamada "progênie cruzada", na qual o produto de um dos ciclos é usado como material físsil no outro, a saber:

- $^{233}\text{U} (^{238}\text{U}) ^{239}\text{Pu}$ e $^{239}\text{Pu} (^{232}\text{Th}) ^{233}\text{U}$

Nesses ciclos o urânio-233 é usado como material físsil inicial no ciclo do urânio e o plutônio como material físsil inicial no ciclo do tório.

Uma das principais fases do ciclo refere-se ao tratamento do combustível irradiado ou reprocessamento que tem como objetivo a recuperação dos materiais físséis e férteis não consumidos e os materiais físséis formados.

Em princípio, qualquer método químico de separação pode ser empregado para a recuperação e purificação dos produtos físséis e férteis dos combustíveis gastos. Entretanto, ao contrário de uma operação química normal, o processamento dos materiais irradiados apresenta um conjunto de fatores que o diferenciam dos processos químicos convencionais.

De uma maneira geral, em muitas operações químicas, o produto obtido é considerado puro mesmo na presença de impurezas ao nível de traços; nas operações de reprocessamento estas impurezas devem ser reduzidas ao nível de partes por mi-

lhão (ppm) ou de partes por bilhão (ppb).

Num processo para o tratamento de combustíveis irradiados, as perdas permissíveis de materiais físséis e férteis devem se situar em 0,1% e os fatores de descontaminação (F.D.) devem alcançar valores da ordem de 10^6 a 10^8 (39). Fator de descontaminação (F.D.) é a relação entre a atividade ou concentração das impurezas no combustível a ser tratado e nos produtos.

Normalmente, as peças acessórias e o revestimento dos elementos combustíveis dos reatores de potência são de materiais com alta resistência à corrosão tais como: aço inoxidável, zircônio e zircalloys; isto se faz necessário devido às condições severas a que são submetidos durante a operação do reator. Por outro lado, essa composição conduz a dificuldades no tratamento químico, pois exigem condições drásticas de tratamento, geralmente complexas e dispendiosas.

Outros fatores importantes e inerentes ao reprocessamento referem-se aos altos níveis de radiação envolvidos, à prevenção aos riscos de criticalidade, à redução dos volumes dos efluentes radioativos, à máxima segurança contra a possibilidade de acidentes e, naturalmente, aos custos operacionais. Estas grandezas conduzem a uma série de necessidades específicas ao tratamento de combustíveis irradiados inerentes ao projeto de uma planta de reprocessamento considerando-se requisitos como: uso de pesadas blindagens, operação por controle remoto, cuidados para se evitar acúmulo de materiais físséis em uma dada geometria a fim de se evitar criticalidade e escolha de reagentes que não sejam afetados pela radiação.

Considerando-se esses fatores, torna-se evidente que as tecnologias de processo e de projeto no reprocessamento exi

gem constante verificação e pesquisas de novas técnicas e materiais, a fim de se obter maior especificidade e segurança nas operações. É, portanto, de grande importância que se programem trabalhos de pesquisas e desenvolvimento neste setor da tecnologia nuclear, para que se disponha de um número de dados que permitam a instalação definitiva da tecnologia de reatores, especificamente de reatores de tório.

1.3 - Objetivo

O ciclo do combustível tório-urânio-233 é de especial interesse para o Brasil, possuidor de grandes reservas de minerais de tório. O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por intermédio do Projeto Reprocessamento do Centro de Engenharia Química, vem desenvolvendo esforços no sentido de dominar a tecnologia do ciclo do tório. Este trabalho é uma contribuição para o estabelecimento de um esquema de processo para o tratamento futuro de tório irradiado.

As operações preliminares do reprocessamento chamadas de "Head-end" e que compreendem o desmantelamento, dissolução e preparação das soluções, são de vital importância para as fases posteriores do reprocessamento. São elas que condicionam a viabilidade do processo de separação dos actinídeos dos combustíveis irradiados. Este trabalho visa estabelecer as condições operacionais dos processos preliminares no que concerne à dissolução do ThO_2 . Objetiva também obter as melhores condições para a preparação das soluções de alimentação para a separação tório-urânio-233 por extração com solventes orgânicos

(TBP-diluyente). Com os dados obtidos nos experimentos com soluções de tório não irradiadas, poder-se-á elaborar as fases para o tratamento de ThO_2 irradiado no reator IEA-R.1 .

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO UTILIZADOS NO REPROCESSAMENTO

Durante a segunda guerra mundial foi construído o primeiro reator de grande porte, cuja finalidade era a obtenção de ^{239}Pu para fins bélicos. O objetivo do reprocessamento era a recuperação do plutônio. Propuseram-se vários métodos de separação escolhendo-se o da precipitação como processo global. Essa escolha deveu-se ao fato de se julgar, na época, ser a precipitação a única técnica com possibilidade industrial, já que envolvia operações familiares aos engenheiros químicos, operando com equipamento simples, de fácil construção e bem conhecidos.

O processo de precipitação com o fosfato de bismuto, realizado em Hanford⁽³⁴⁾ (E.U.A.) em 1944, foi bem sucedido, já que o único objetivo era a recuperação do plutônio, mas mostrou-se completamente ineficiente em relação à recuperação do urânio. Durante esse período, pesquisaram-se outros métodos como por exemplo: adsorção⁽³⁴⁾, volatilização^(32,42) e extração^(2,15,47).

Os processos que utilizavam a extração líquido-líquido sofreram um grande avanço após a guerra, intensificando-se as pesquisas na busca de novos solventes, com maior especificidade para a separação de actinídeos e maior estabilidade frente

ã radiação. A base deste método reside na solubilidade preferencial e acentuada dos sais tetra- e hexavalentes dos metais actinídios em tipos particulares de solventes orgânicos. Por outro lado, os sais dos produtos de fissão devem ser, em geral, insolúveis nos agentes extratores.

A importância da extração com solventes para o tratamento do combustível irradiado reside nos seguintes fatos⁽¹⁵⁾:

- maior facilidade para se proceder ao controle remoto e blindagem durante o processamento do material irradiado;
- menor volume de rejeito produzido, reduzindo assim o alto custo da estocagem contendo grandes quantidades de materiais radioativos de meia vida longa;
- elevado grau de separação obtido para os materiais constituintes dos combustíveis irradiados.

A extração com solvente é apropriada a processos contínuos e o equipamento que exige é compacto, seguro e, mecanicamente simples. Estes fatores associados à existência de vários solventes com um alto grau de seletividade para os actinídios, torna a extração com solventes uma técnica especialmente adaptável ao processamento por controle remoto. A natureza do processo e a simplicidade do equipamento minimizam os problemas envolvidos na descontaminação e manutenção da planta por controle remoto.

A capacidade de vários sistemas de extração com solventes para recuperar e descontaminar os materiais físséis e férteis dos produtos de fissão sem o uso de "carregadores", permite uma grande redução no volume dos resíduos radioati -

vos em comparação com outras técnicas. Além do mais, os rejeitos são obtidos numa forma mais conveniente para o tratamento subsequente de disposição e/ou estocagem. O custo da estocagem de rejeitos altamente radioativos por períodos longos, de um modo seguro, acarreta em uma fração significativa do custo total do reprocessamento.

A adaptabilidade da extração com solventes às técnicas de contra-corrente permite que a seletividade do sistema seja ampliada e, em consequência, que se aumente a eficiência para a recuperação dos produtos.

O processo Redox⁽³³⁾, o primeiro processo de extração aplicado ao reprocessamento foi desenvolvido nos laboratórios de Argonne (E.U.A.), logo após a segunda guerra mundial, tendo como solvente a hexona e como agente salificador o nitrato de alumínio. Os testes em escala piloto foram realizados em 1948/49 em Oak Ridge (E.U.A.)⁽³⁴⁾ e, em 1952, foi levado à escala industrial em Hanford⁽³⁴⁾. Esse processo apresenta as seguintes vantagens sobre o processo de co-precipitação do plutônio com fosfato de bismuto⁽¹⁵⁾:

- é um processo contínuo;
- o volume de rejeitos líquidos é muito menor e;
- recupera-se tanto o plutônio quanto o urânio.

Com a utilização do fosfato de tri-n-butila (TBP), como agente extrator, conseguiu-se um desenvolvimento importante no processo de extração com solventes. O TBP foi primeiramente investigado, em 1945, no Ames Laboratory no Iowa State College (E.U.A.)⁽⁴⁹⁾, seguido de desenvolvimentos poste-

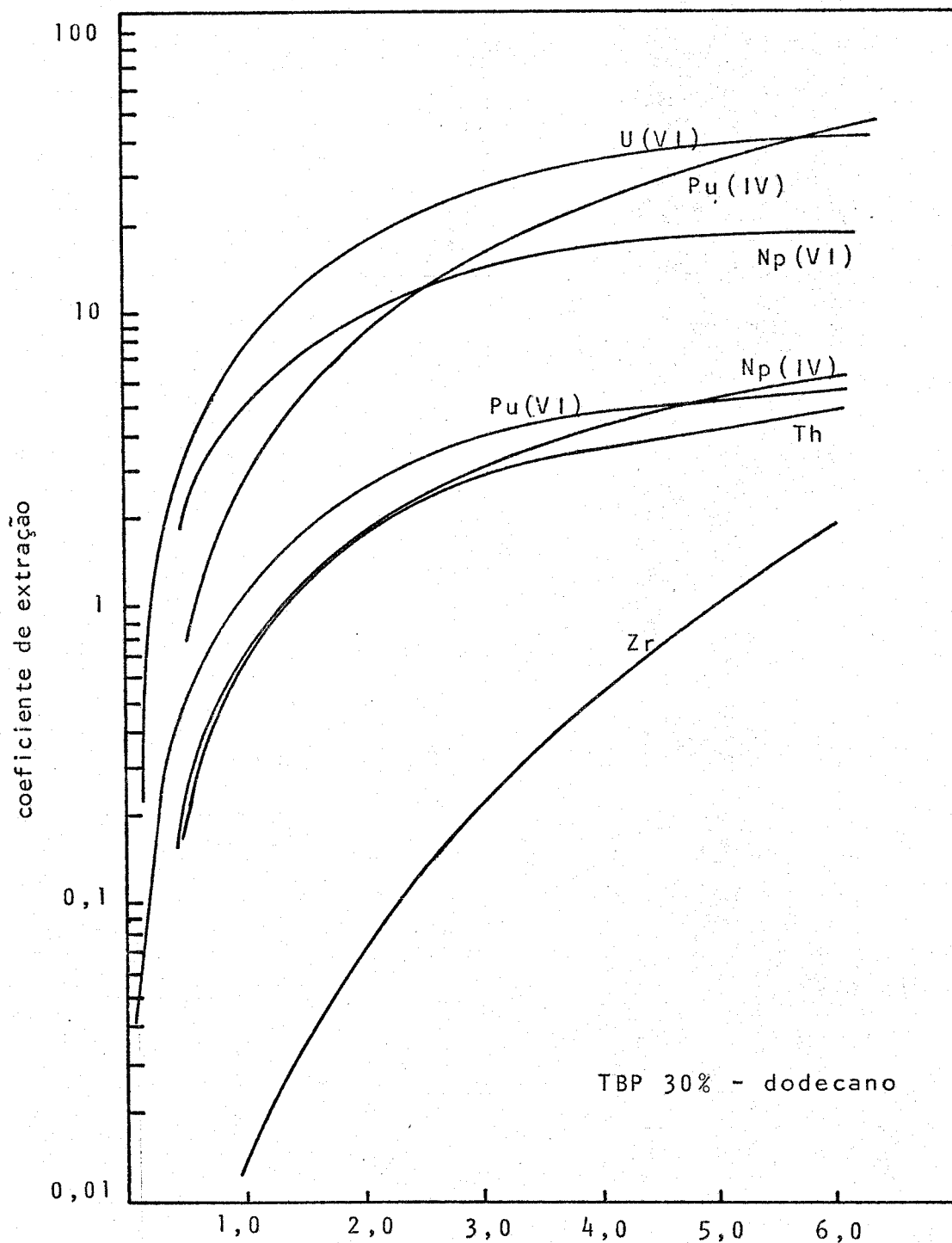
riores nos laboratórios Oak Ridge e outras instalações da Comissão de Energia dos Estados Unidos (13,16,36).

O tório, urânio(VI), neptúnio(IV), neptúnio(VI), plutônio(IV) e plutônio(VI) são todos extraídos pelo TBP de soluções aquosas de nitratos (49), conforme pode ser visto na figura 3.

Dentre os produtos de fissão, somente o zircônio, o nióbio e o rutênio são extraídos em quantidades suficientes para se tornarem um problema na descontaminação. Os materiais de ligas ou de revestimento, comumente usados nos elementos combustíveis, não são extraídos em quantidades suficientes para criarem problemas no processo de extração.

De um modo geral, o processo Purex (16,20,23) estudado no Knolls Atomic Power Laboratories (E.U.A.) e desenvolvido em escala piloto nos laboratórios de Oak Ridge, é o mais indicado nas instalações de reprocessamento. Na tabela II (37) tem-se as principais instalações que utilizam o processo Purex para a separação e descontaminação dos actinídeos. Nesse processo utiliza-se como agente extrator o TBP, que é um solvente muito eficaz em sistemas nítricos para a separação de actinídeos quadrivalentes e hexavalentes de quase todos os elementos restantes da tabela periódica. O TBP é muito empregado em operações industriais, devido à sua alta estabilidade química, resistência satisfatória à radiação, alto ponto de fulgor (145°C) e viabilidade comercial do produto com alta qualidade.

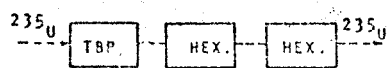
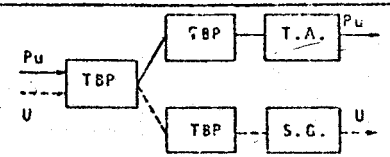
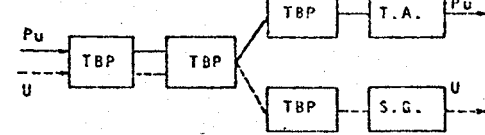
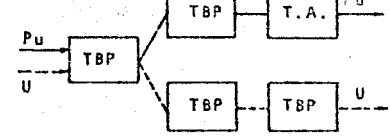
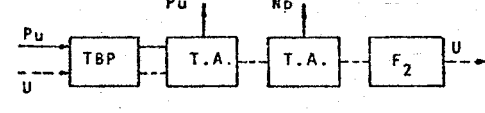
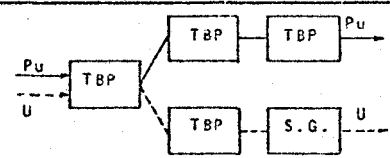
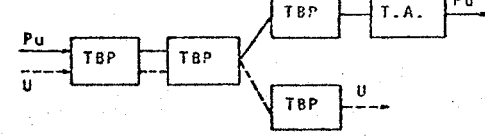
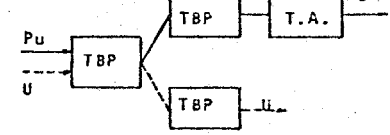
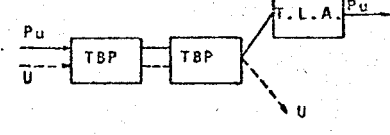
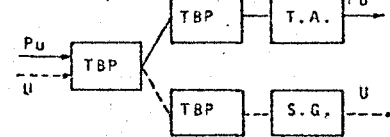
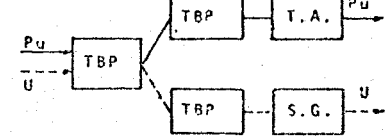
Basicamente, no processamento de combustíveis irradiados, existem duas possibilidades de aplicação para o TBP. Para o ciclo do urânio, tem-se o processo Purex, que permite a recuperação e descontaminação do urânio e plutônio e, para



Concentração de ácido nítrico na fase aquosa em equilíbrio (mol/litro) ⁽⁴⁹⁾

FIGURA 3 - Curvas de equilíbrio de Th, U, Np, Zr e Pu a nível de traços.

TABELA II - Principais instalações do processo Purex

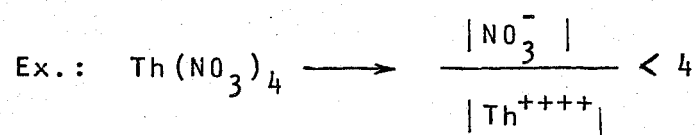
| PAÍS | LOCAL | NÚMERO DE CICLOS | CAPACIDADE toneladas/dia | INÍCIO DE OPERAÇÃO |
|-----------------------|----------------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| U.S.A. | Idaho Falls I.C.C.P. |  | 1,2 | 1953 |
| | Savannah River S.R.P. |  | 5 | 1954 |
| | Hanford Purex 200E |  | 10 | 1956 |
| | New York West Valley |  | 1 | 1966 |
| | Illinois M.F.R.P. |  | 1 | 1970/71 |
| | South Carolina B.N.F.P. |  | 5 | 1976/77 |
| INGLATERRA | Windscale II |  | > 5 | 1964 |
| FRANÇA | Marcoule UP-1 |  | 1-2 | 1958 |
| | La Hague UP-2 |  | 3-4 | 1966 |
| BÉLGICA | Mol Eurochemic |  | 0,4 | 1966 |
| ALEMANHA OCIDENTAL | Karlsruhe WAK |  | 0,175 | 1970 |

□ = CICLO; TBP = FOSFATO DE TRI-N-BUTILA; T.A. = TROCA ANIÔNICA; S.G. = SILICA-CEL

F₂ = VOLATILIZAÇÃO DE FLUORETOS; TLA = TRILAURILAMINA; HEX = HEXONA

o ciclo do tório, tem-se o processo Thorex^(1,10,18,19,22), onde se recuperam tório e urânio-233, nuclearmente puros.

Neste trabalho, os experimentos realizados visam, fundamentalmente, a obtenção de dados na fase preliminar do processo Thorex Ácido, no que concerne à dissolução das pastilhas de ThO₂ e ao ajuste de alimentação para as condições deficientes em ácido. Uma solução deficiente em ácido é aquela na qual a relação das concentrações do íon nitrato para o íon metálico é menor do que o valor estequiométrico.



11.1 - Desenvolvimento do reprocessamento de combustíveis de tório

Com a grande evolução do processo de extração obtido no reprocessamento de combustíveis de urânio, desenvolveram-se esforços no sentido de sua aplicação no reprocessamento de combustíveis de tório^(12,19,21).

Ferguson e colaboradores⁽¹²⁾ desenvolveram, em 1950, um processo de extração com solventes para a recuperação e descontaminação do urânio-233 do tório irradiado; o agente extrator escolhido para esse processo foi a hexona, dando origem ao nome do processo "Hexona-23".

Em 1953, Gresky e colaboradores⁽¹⁹⁾ desenvolveram no Laboratório Nacional de Oak Ridge (E.U.A.), três esquemas

para separar e descontaminar o tório, o urânio-233 e o protactínio-233 do tório irradiado após curto período de desativação. Este trabalho foi designado pelo nome de "Processo Thorex". A técnica escolhida foi basicamente a separação por extração com solventes, utilizando o TBP como agente extrator. O processo de extração escolhido envolveu a combinação das características essenciais dos processos "Redox" e "Purex", utilizados para a separação e descontaminação do urânio e plutônio, no ciclo do urânio. Os problemas envolvidos com o ^{233}Pa exigiram estudos adicionais com o uso de:

- a) outros solventes,
- b) adsorção em sílica gel,
- c) troca iônica.

O processo Thorex sofreu modificações e aperfeiçoamentos durante o seu desenvolvimento em escala de usina piloto, realizado por Bruce e colaboradores⁽¹⁰⁾, em 1955, nos laboratórios de Oak Ridge (E.U.A.). O projeto inicial de um único ciclo de extração foi expandido para um de múltiplos ciclos, conseguindo-se com isso experiência considerável na descontaminação e manutenção dos equipamentos. Com esse desenvolvimento o processo projetado para operar com 1 500 gramas de ^{233}U por tonelada de tório e resfriamento de 200 dias, foi ampliado para 4 000 gramas de ^{233}U por tonelada de tório com resfriamento de 30 dias e recuperação do ^{233}U isotopicamente puro após o decaimento do ^{233}Pa estocado.

Rainey e Moore⁽⁴¹⁾ desenvolveram uma variante do processo Thorex original, passando a usar ácido nítrico como agente salificador, ao invés do nitrato de alumínio (Processo Thorex Ácido). A principal vantagem desse processo sobre o original é a redução do volume de rejeitos líquidos, além de se con

seguir valores maiores para os fatores de descontaminação dos produtos.

Resumindo-se, tem-se para o reprocessamento do tório os seguintes processos desenvolvidos até a presente data:

- 1 - Processo Hexona-23
- 2 - Processo TBP-23 ou Interim-23
- 3 - Processo Thorex nº 1
- 4 - Processo Thorex e Processo Thorex Ácido

1 - Processo Hexona-23 (11,12)

O processo Hexona-23 foi desenvolvido somente para a recuperação e purificação do ^{233}U .

Esse processo baseia-se na solubilidade do nitrato de urânio em hexona (metil-isobutil-cetona) e na relativa insolubilidade do nitrato de tório e dos contaminantes radioativos sob as mesmas condições. O nitrato de tório atua na fase de extração como agente salificador primário, enquanto que na fase de lavagem usa-se o nitrato de alumínio deficiente em ácido como salificador.

Como o processo não permite a recuperação do ^{233}Pa , precursor do ^{233}U , há a necessidade de um longo período de desativação (200 dias ou mais), antes do processamento, para se obter uma recuperação de 99,5% de ^{233}U .

1.1 - Descrição do processo

De acordo com o esquema da figura 4, o combustível irradiado, após a dissolução e posterior ajuste da alimenta -

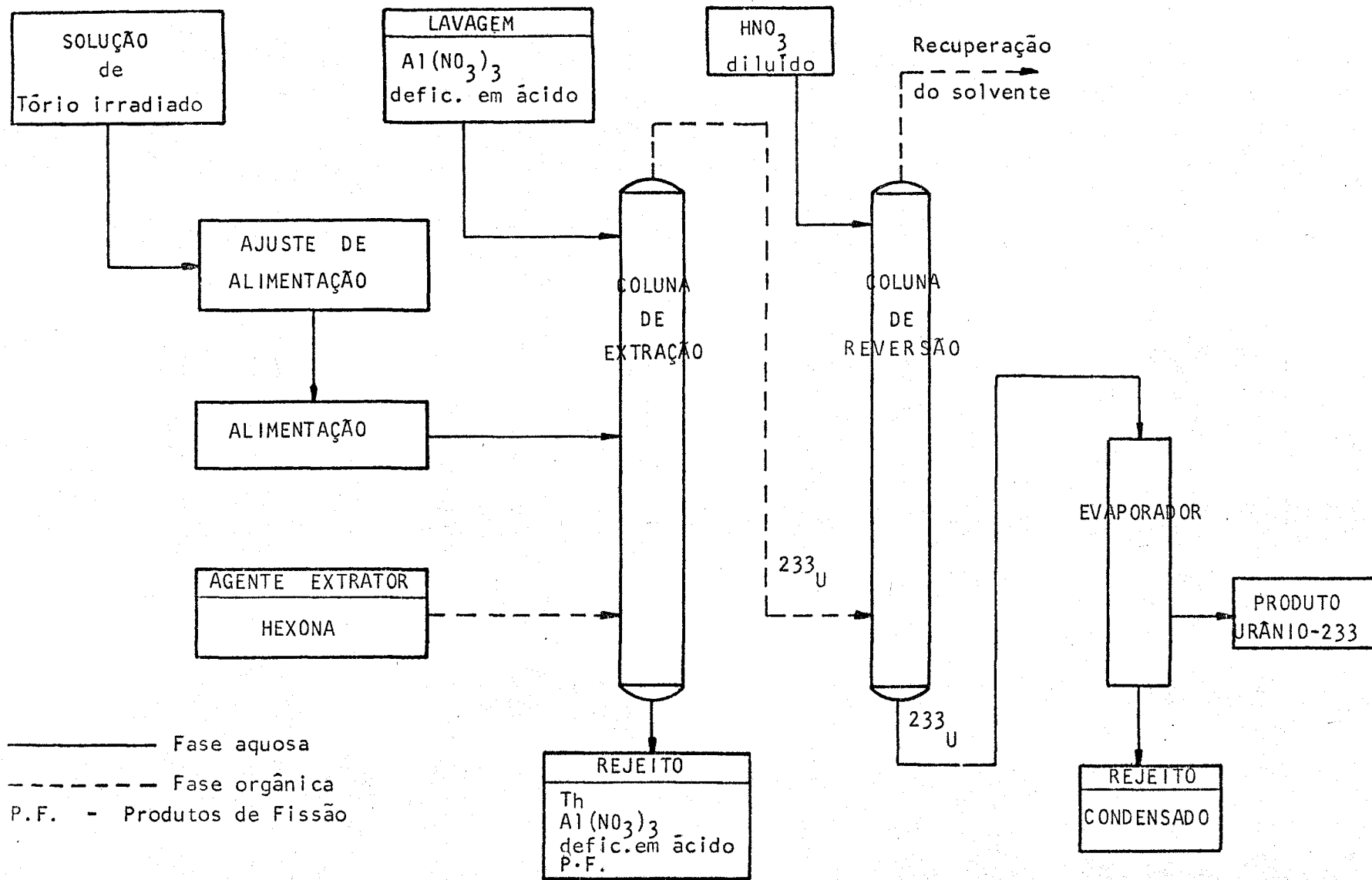


FIGURA 4 - Esquema do Processo Hexona-23⁽¹¹⁾

ção às condições do processo, é introduzido na parte central da coluna de extração. Nesta coluna, o ^{233}U é seletivamente extraído pela hexona enquanto que o ^{233}Pa , o tório e os produtos de fissão permanecem na fase aquosa. O nitrato de tório, presente na alimentação, atua como agente salificador primário. Uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ deficiente em ácido é introduzida no topo da coluna para reverter traços de tório e de produtos de fissão extraídos juntamente com o urânio. A fase orgânica, contendo 99,9% de ^{233}U é introduzida na parte inferior da coluna de reversão, onde é contactada com uma fase aquosa levemente ácida (HNO_3 0,04 M) para a reversão do ^{233}U para a fase aquosa. Como o processo foi projetado para combustíveis irradiados com longos períodos de desativação, a fase aquosa residual pode ser lançada diretamente no resíduo radioativo.

1.2 - Desempenho do processo (12,19)

Perda máxima de ^{233}U por ciclo: 0,1%.

Fator de descontaminação em tório: cerca de 10^6 , obtidos em dois ciclos de extração. Isto conduz a uma contaminação menor do que 0,2% de tório no urânio.

Fator de descontaminação: os valores obtidos por esse processo encontram-se na Tabela III.

2 - Processo TBP-23 ou Interim-23 (19,22)

O processo Interim-23, da mesma forma que o processo Hexona-23, foi desenvolvido somente para a recuperação do

TABELA III - Fatores de descontaminação no 1º ciclo para o Processo Hexona -23⁽¹²⁾

| | |
|-------------------|-----------------|
| beta | 2×10^4 |
| gama | 2×10^4 |
| rutênio | 2×10^3 |
| zircônio | 1×10^5 |
| cério | 5×10^5 |
| protactínio | 5×10^5 |
| tório | 1×10^4 |

urânio-233. O agente extrator usado é o TBP 1,5% diluído em um hidrocarboneto alifático.

Esse processo é indicado para o reprocessamento de combustível com curto período de desativação, ou seja, com elevada atividade. Com esse processo obtém-se bons resultados na recuperação e descontaminação do ^{233}U ; o nome inglês "interim-23" origina-se da característica de haver um intervalo entre a descarga do combustível do reator e o processamento propriamente dito.

2.1 - Descrição do processo

A solução proveniente da dissolução do combustível irradiado, após sofrer o ajuste da alimentação para as condições do processo, é alimentada na primeira coluna onde o ^{233}U é extraído pelo TBP. Os produtos de fissão, o protactínio e o tório não são extraídos sob tais condições e permanecem no resíduo aquoso. A fase orgânica carregada é lavada com uma

solução de nitrato de alumínio para a remoção de traços de produtos de fissão e de tório. A fase orgânica enriquecida em ^{233}U deixa a coluna pelo topo e é introduzida na base da coluna de reversão, onde o urânio é revertido à fase aquosa, com uma solução diluída de ácido nítrico. O produto pode sofrer descontaminação adicional num segundo ciclo de extração ou passar diretamente aos ciclos de purificação final, onde se usam tanto a técnica de adsorção em sílica gel quanto resina trocadora de íons. O solvente é purificado e reciclado à coluna de extração (Figura 5).

2.2 - Desempenho do processo

Operações do processo em escala piloto apresentaram os seguintes resultados ⁽¹⁹⁾:

- perda total de ^{233}U < 0,5%;
- fator de separação do tório > 10^5 (< 0,003% Th no produto final);
- fatores de descontaminação totais β e γ foram de $10^{5,5}$ com os ciclos de extração com solventes, $10^{7,5}$ na purificação com sílica gel e, $>10^{7,5}$ durante a purificação e concentração em resinas iônicas.

3 - Processo Thorex nº 1 (19,47)

Este processo utiliza três solventes para separar e purificar o urânio-233, o protactínio-233 e o tório. Os sol

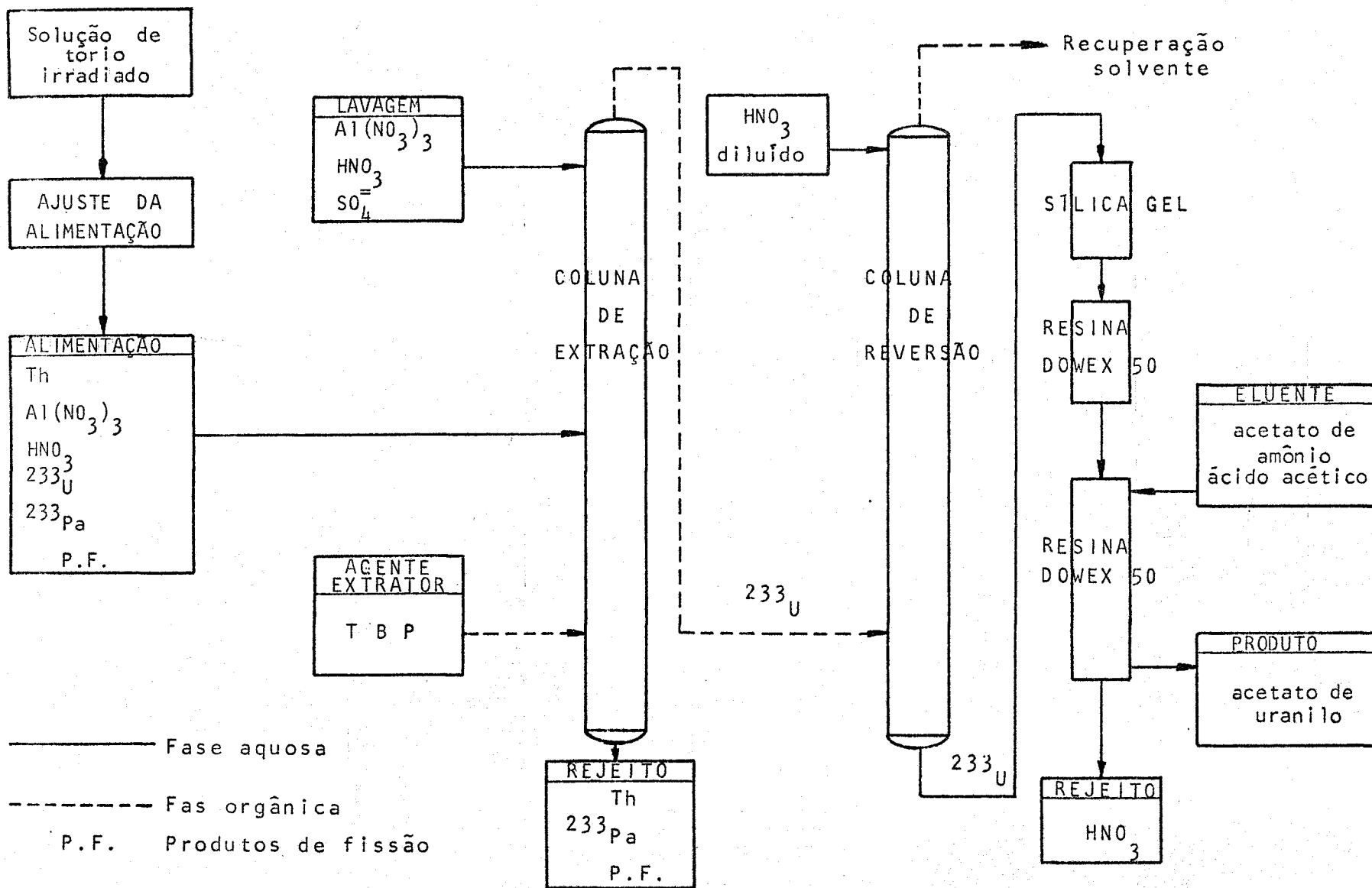


FIGURA 5 - Esquema do Processo Interim-23 (11)

ventes utilizados são os seguintes: diisobutil-carbinol, TBP 5% - querosene e TBP 45% - benzeno 15% - querosene 40%.

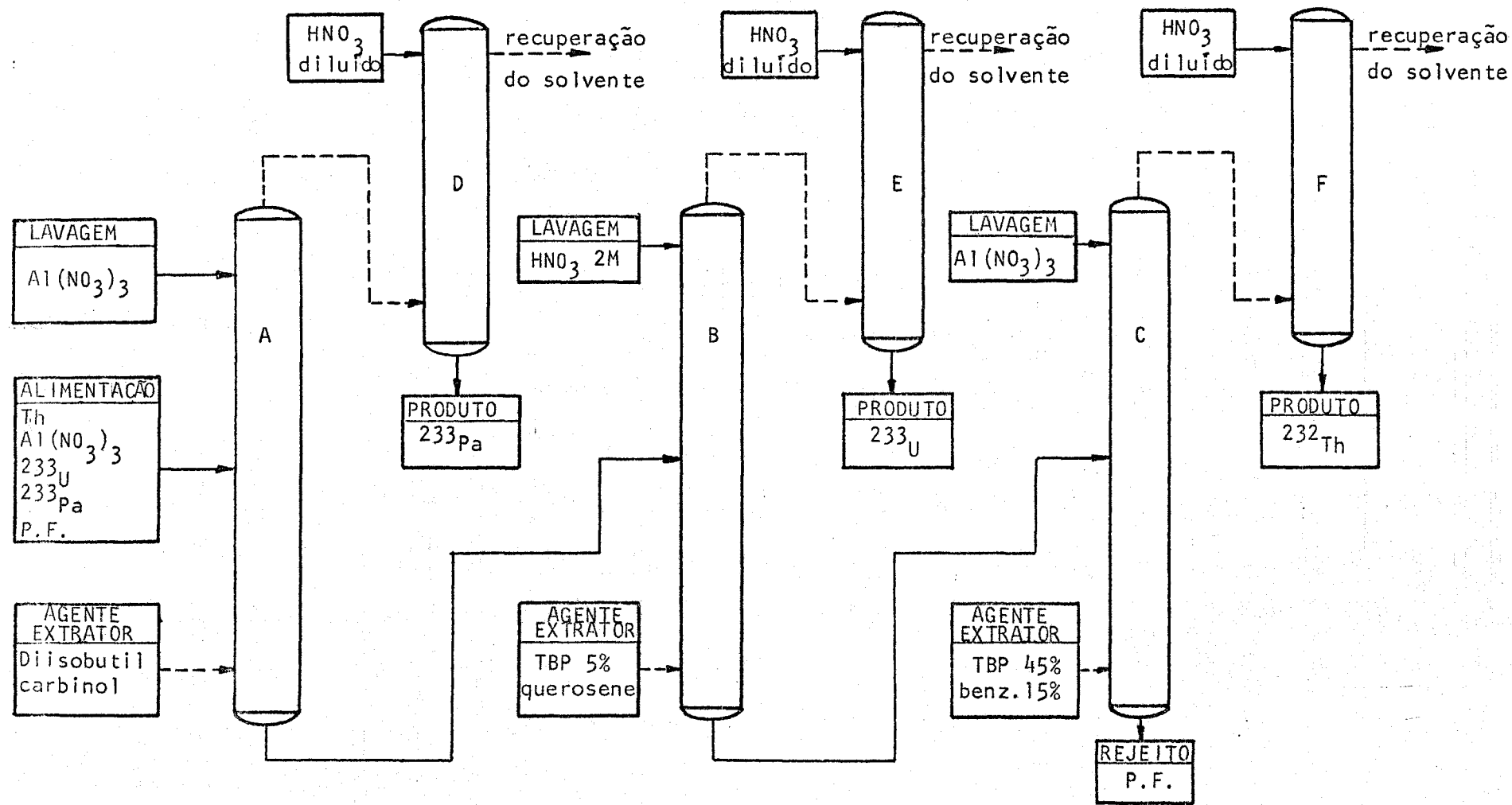
3.1 - Descrição do processo

De acordo com o esquema da figura 6, após a dissolução do combustível, a solução é ajustada às condições do processo e, em seguida é introduzida no meio da coluna A para a extração do protactínio. Nesta fase utiliza-se diisobutil carbonil como agente extrator. Pequenas quantidades de ^{233}U , tório e produtos de fissão também são extraídos, mas são revertidos do agente extrator por meio de uma solução de lavagem contendo nitrato de alumínio 0,5 M, introduzida no topo da coluna.

A solução orgânica contendo o protactínio é enviada para a coluna D (reverção), onde é contactada com uma solução levemente ácida. O solvente é purificado e reciclado enquanto a fase aquosa contendo o protactínio é estocada, para decaimento e posterior recuperação do ^{233}U .

A fase aquosa, que sai da coluna A, contendo o ^{233}U , o tório e os produtos de fissão, é introduzida na coluna B onde ocorre a extração do ^{233}U e posterior lavagem com HNO_3 2M. Nesta fase usa-se como agente extrator o TBP 5%/diluyente. A fase orgânica é então introduzida na coluna E (reversão), onde o ^{233}U é revertido à fase aquosa com uma solução fracamente ácida. O solvente tratado é reciclado para a coluna B.

A fase aquosa residual da coluna B, contendo o tório e os produtos de fissão é conduzida à coluna C, procedendo-se à extração de tório com TBP 45% - benzeno 15% - querosene 40%.



———— Fase aquosa

----- Fase orgânica

P.F. - Produtos de fissão

FIGURA 6 - Esquema do Processo Thorex nº 1 (47)

O resíduo aquoso é estocado para tratamento e disposição. A fase orgânica contendo o tório é enviada para reversão com solução de HNO_3 0,05 M.

Dependendo do grau de pureza requerido para os produtos, fazem-se tantos ciclos de extração e reversão, quantos necessários.

3.2 - Desempenho do processo⁽¹⁹⁾

Na primeira fase do processo recupera-se o protactínio com uma descontaminação da ordem de 10^4 e fatores de separação $>10^5$ para o tório e urânio. Cerca de 85% do nióbio, 5% do zircônio, 1% do rutênio e 0,0% do total de terras raras e produtos de fissão são extraídos com o protactínio.

Na segunda fase do processo, ou seja, durante a recuperação de urânio as perdas de ^{233}U situam-se em 0,1% com um fator de separação tório/urânio superior a 10^4 e fatores de descontaminação $\beta - \gamma > 10^5$.

Durante a recuperação de tório os fatores de descontaminação $\beta - \gamma$ são elevados.

O interesse desse processo é apenas acadêmico pois, sua operação é muito complexa devido aos diferentes solventes utilizados.

4 - Processo Thorex e Processo Thorex Ácido^(19,40,41,46,47)

O processo Thorex foi desenvolvido para a recuperação do urânio-233 e do tório de soluções de combustíveis irra

diados. Utiliza-se como agente extrator o TBP 30 a 45% em volume diluído em hidrocarboneto alifático.

No processo Thorex utiliza-se o ácido nítrico como agente salificador, porém é necessário o uso de nitrato de alumínio no ciclo inicial de separação para complexar o íon fluoreto, usado como catalisador na dissolução do tório. Caso contrário, o fluoreto complexa o tório, interferindo na sua extração.

Desenvolveu-se uma variante desse processo (Processo Thorex Ácido), no qual usam-se como agentes salificadores o nitrato de tório e o ácido nítrico. Pela não utilização do nitrato de alumínio como agente salificador primário, consegue-se uma redução de cerca de 1/10 nos volumes de rejeitos líquidos, além de melhores condições de operação do processo. Obtem-se também um fator de descontaminação ligeiramente superior ao processo Thorex convencional.

A escolha da ordem de separação dos produtos no processo Thorex conduz a uma diminuição nos custos, pois pode-se reduzir a exposição à radiação e consequentemente a espessura das blindagens. A remoção do protactínio nas primeiras fases do processo evita a manipulação de atividades elevadas, pois este elemento e os produtos de fissão são os de maior contribuição na atividade total durante o processamento de tório. Assim, no processo Thorex é a seguinte a ordem de separação:

- 1 - separação de ^{233}Pa e produtos de fissão,
 - 2 - separação do tório do ^{233}U ,
 - 3 - purificação do ^{233}U .
- O ^{233}U formado por decaimento do ^{233}Pa deve ser recuperado das

soluções aquosas resultantes da 1ª. fase do processo.

O processo Thorex, de uma maneira geral, é suficientemente flexível, para permitir o processamento de tório irradiado com períodos longos e curtos de resfriamento.

4.1 - Descrição do processo

De acordo com o esquema da figura 7, após a dissolução do combustível, procede-se ao acerto das condições de forma a se obter, na primeira coluna, a extração conjunta de tório e urânio com TBP/diluyente, enquanto que o protactínio-233 e os produtos de fissão permanecem na fase aquosa residual. Esta fase, contendo o ^{233}Pa e os produtos de fissão, é evaporada para posterior recuperação do ^{233}U formado pelo decaimento do protactínio-233.

A fase orgânica contendo o tório e o urânio-233 vai para a segunda coluna (reversão) onde o tório é revertido à fase aquosa com HNO_3 diluído.

A fase orgânica carregada com urânio-233 entra na base da terceira coluna onde o urânio é revertido com uma solução aquosa levemente ácida. Em seguida, o urânio sofre purificação adicional passando por uma coluna de resina iônica, sendo em seguida concentrado.

A fase orgânica é finalmente encaminhada a um sistema de recuperação do solvente, onde os produtos de decomposição ácida do TBP são removidos pela lavagem com solução diluída de carbonato de sódio. O solvente recuperado é reciclado ao processo.

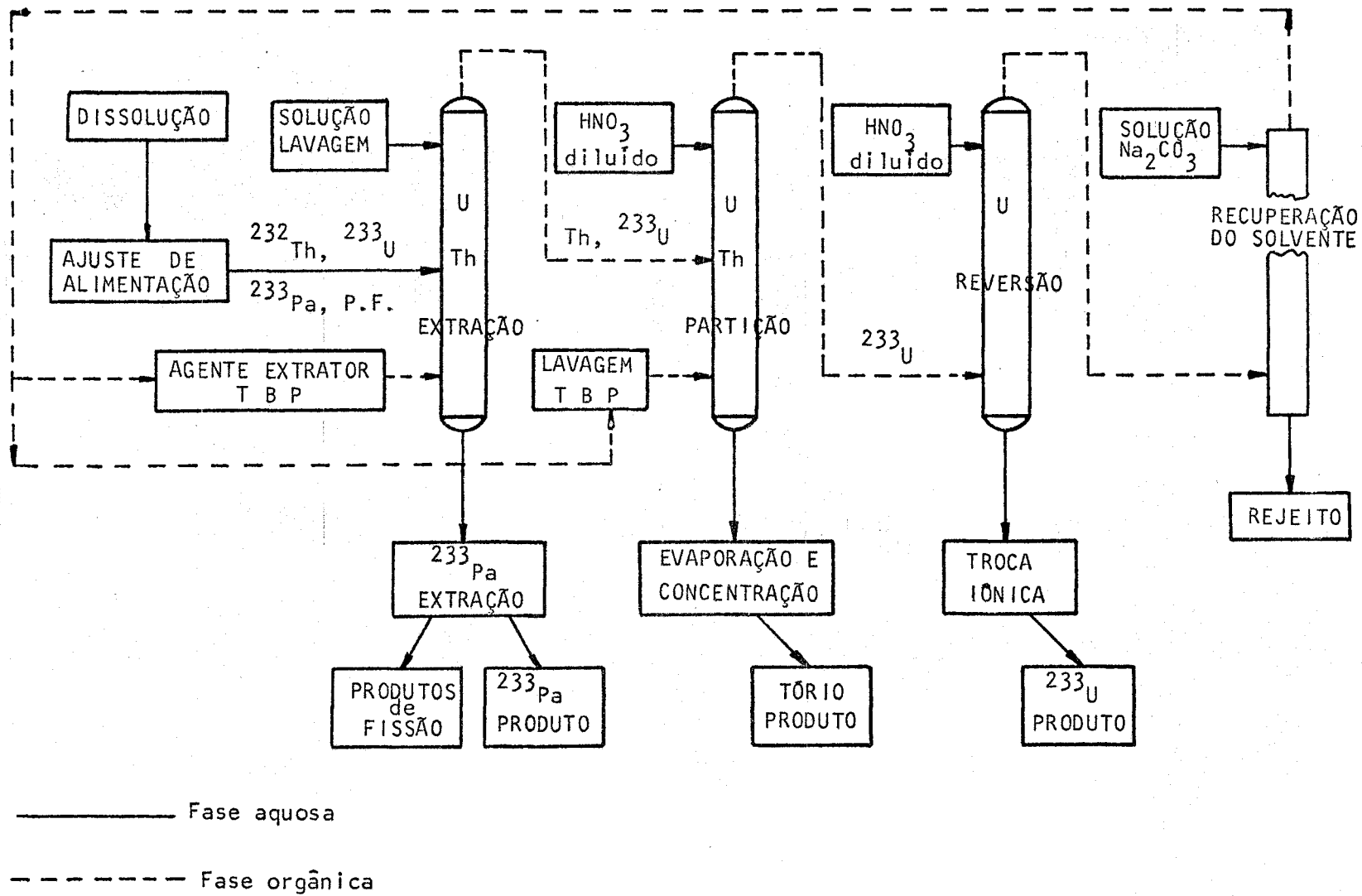


FIGURA 7 - Esquema do Processo Thorex (18)

4.2 - Desempenho do processo⁽¹⁹⁾

Perdas de tório e/ou urânio na primeira fase do processo: $<0,1\%$; fatores de descontaminação $\beta - \gamma$: $\sim 10^4$; fator de descontaminação do ^{233}Pa : $\sim 10^5$.

Fator de separação Th/U obtido na 2a. fase do processo: $>10^4$.

Perdas de ^{233}U durante a terceira fase do processo: $<0,1\%$.

Apesar dos níveis de atividade dos produtos de fissão no tório irradiado serem relativamente baixos, geralmente não se obtêm fatores de descontaminação considerados satisfatórios com um único ciclo de extração com solvente. Bruce e colaboradores⁽¹⁰⁾ desenvolveram um esquema do processo Thorex, que apresenta dois ciclos de extração. De acordo com o esquema da figura 8, no primeiro ciclo o tório e o urânio são processados conjuntamente e no segundo são separados. Nesse processo usam-se cinco contactores, dois no primeiro e três no segundo ciclo. Nas tabelas IV e V tem-se os fatores de descontaminação obtidos, respectivamente, com um ciclo e dois ciclos do processo Thorex.

4.3 - Comparação entre o processo Thorex convencional e o processo Thorex ácido

Rainey e Moore⁽⁴⁰⁾ utilizando uma solução sintética do combustível "Consolidate Edson Thorium Reactor", obtiveram os seguintes fatores de descontaminação para o processo Thorex e Thorex Ácido:

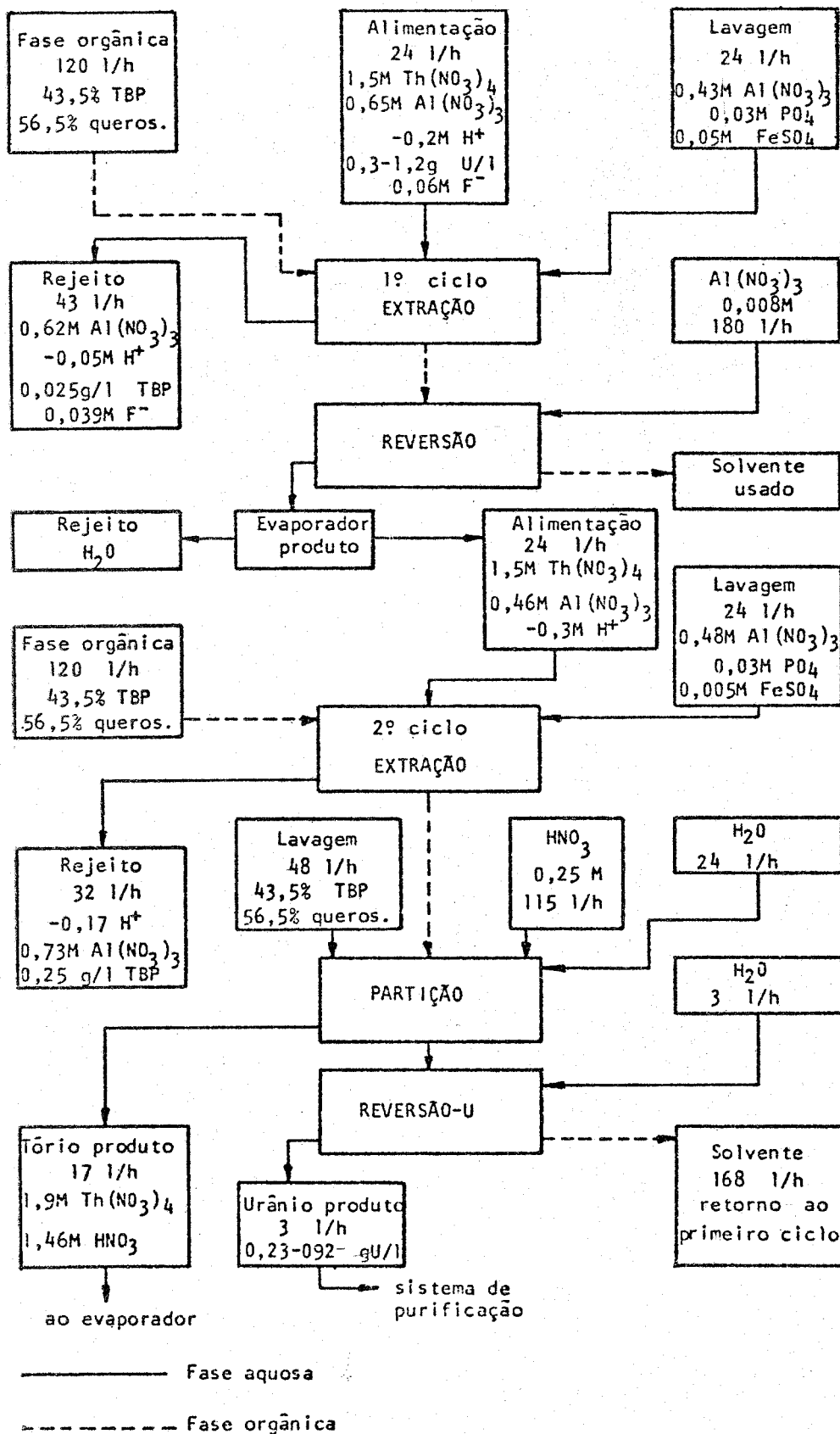


FIGURA 8 - Processo Thorex dois ciclos (15)

TABELA IV - Fatores de descontaminação obtidos com o processo Thorex - 1 ciclo⁽¹⁵⁾

| Contaminante | Fator de descontaminação | | | | | |
|------------------------------|--|-----------------|--|-----------------|--------------------------|-----------------|
| | Operação intermi- tente - 250 dias de decaimento | | Operação contí- nua 250 dias de decaimento | | 30 dias de decaimento | |
| | Th | U | Th | U | Th | U |
| gama total | 8×10^3 | 3×10^5 | 3×10^3 | 3×10^4 | 400 | 4×10^4 |
| Pa (gama) | 9×10^3 | 2×10^5 | 3×10^3 | 2×10^5 | 1×10^4 | 1×10^6 |
| Ru (gama) | 3×10^3 | 9×10^5 | 580 | 4×10^3 | 2 | 300 |
| Zr-Nb (gama) | 9×10^3 | 4×10^5 | 3×10^3 | 5×10^4 | 1×10^3 | 5×10^4 |
| Terras Raras (beta total) | 8×10^3 | 7×10^6 | 2×10^5 | 2×10^7 | 1×10^3 | 3×10^7 |

TABELA V - Fatores de descontaminação obtidos com o processo Thorex - 2 ciclos⁽¹⁵⁾

| Contaminante | gama total | | Pa | | Ru | | Zr-Nb | | T.R. | |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|--------|--------|
| | Th | U | Th | U | Th | U | Th | U | Th | U |
| Primeiro ciclo | 500 | | 2000 | | 50 | | 500 | | 10^4 | |
| Segundo ciclo | 100 | 600 | 10 | 100 | 400 | 2000 | 150 | 600 | 100 | 1000 |
| Total | 5×10^4 | 3×10^5 | 2×10^4 | 2×10^5 | 2×10^4 | 10^5 | 7×10^4 | 3×10^5 | 10^6 | 10^7 |

| Processo | Ru | Zr-Nb | Pa | T. R. | Volume de rejeito (l/Kg Th processado) |
|--------------|-------|--------|--------|-----------------|---|
| Thorex-ácido | 2 000 | 30 000 | 10^3 | 10^5 | 0,2 |
| Thorex | 600 | 3 000 | 3 000 | 2×10^5 | 2,0 |

11.2 - Limitações verificadas no reprocessamento de combustíveis de tório

Os valores de distribuição do tório em TBP são menores do que os do urânio e plutônio⁽²¹⁾, o que conduz a uma maior dificuldade na descontaminação do tório frente aos demais actinídeos. Consegue-se, entretanto, uma melhora substancial na descontaminação do tório, usando-se soluções de alimentação deficientes em ácido no processo Thorex⁽¹⁵⁾.

O tório, além de não apresentar coeficiente de distribuição tão elevado quanto ao do urânio, exige mais moléculas de TBP por átomo-grama de metal extraído. Isto, evidentemente, torna necessário o emprego de vazões maiores de solventes, o que por seu turno, acarreta a necessidade de maior vazão dos outros fluxos do processo. O uso de uma vazão maior de solvente no processo Thorex é reforçado pelo fato de que o nitrato de tório, em concentração altas, forma uma segunda fase orgânica com o TBP diluído em hidrocarbonetos, como resultado, verifica-se que com equipamento de mesma dimensão, a capacidade do reprocessamento de combustíveis de tório equivale à metade do reprocessamento de combustíveis de urânio.

A partição do tório(IV) e urânio(VI) é mais difícil do que a partição de urânio(VI) e plutônio(IV) pois, não se pode contar com a mudança no estado de oxidação do tório para o estado trivalente, de menor extratibilidade, como no caso do plutônio. Por esse motivo, a separação requer um cuidadoso ajuste nas relações de fases e nas concentrações de ácido nítrico.

Os limites operacionais das razões de vazões no contactor de partição para os fluxos de alimentação orgânica: lavagem orgânica: reversão, são os seguintes ⁽⁴³⁾ 10 : 1 : 4 e 5 : 1 : 5. O primeiro limite corresponde a um número infinito de estágios na secção de reversão do tório e o segundo limite corresponde a um número infinito de estágios na secção de lavagem orgânica. Na tabela VI tem-se uma complementação das condições requeridas para um melhor desempenho do processo.

Outro problema que se verifica no processo Thorex refere-se ao protactínio-233, precursor do urânio-233, o qual possui uma meia vida relativamente longa, 27 dias. Sendo o objetivo do processamento do tório irradiado a recuperação do ^{233}U com perdas mínimas, torna-se necessário a estocagem do combustível, após a descarga do reator, por um período superior a 200 dias, para que todo o protactínio decaia a ^{233}U . De outra maneira, o ^{233}Pa deve ser recuperado dos resíduos do processo ou deve-se incluir uma fase adicional para a separação do protactínio.

Normalmente, preferem-se longos períodos de resfriamento não só para se recuperar o ^{233}U , mas também devido à alta atividade beta-gama do ^{233}Pa . Em combustíveis com curtos períodos de desativação o protactínio contribui com mais atividade beta-gama do que todos os produtos de fissão juntos.

TABELA VI - Número de estágios necessários calculados para a partição do urânio e tório⁽⁴³⁾

| Razão de fluxo | | | Número de estágios necessários | | Perdas avaliadas para as vazões de saída | | | |
|------------------------------|---------------------|----------|--------------------------------|-------------|--|--------|---------------|------|
| Alimenta- ção orgânica | lavagem orgânica | reversão | | | URÂNIO-produto | | TÓRIO-produto | |
| | | | lavagem-U | reversão-Th | U | Th | U | Th |
| 1,0 | 0,1 | 0,4 | - | ∞ | 0,0076 | 0,0014 | 0,000020 | 0,39 |
| 1,0 | 0,1 | 0,5 | 7 | 4 | 0,0076 | 0,0014 | 0,000016 | 0,31 |
| 1,0 | 0,1 | 0,6 | 18 | 3 | 0,0076 | 0,0014 | 0,000013 | 0,26 |
| 1,0 | 0,2 | 0,5 | 4 | 5 | 0,0070 | 0,0013 | 0,000016 | 0,31 |
| 1,0 | 0,2 | 0,6 | 5 | 3 | 0,0070 | 0,0013 | 0,000013 | 0,26 |
| 1,0 | 0,2 | 1,0 | ∞ | 2 | 0,0070 | 0,0013 | 0,000008 | 0,16 |

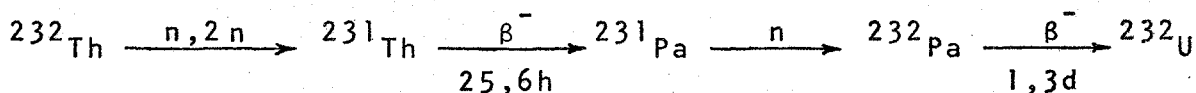
Baseado numa composição de alimentação de urânio 0,0084M, tório 0,158M e HNO₃ 0,05M

A formação do tório-234 (UX_1), conforme o esquema da figura 9⁽¹⁸⁾, durante a irradiação do tório, também reforça a necessidade de longos períodos de desativação, já que sua meia-vida é de 24 dias.

Apesar de as fases do ciclo do combustível de tório serem similares às do ciclo do combustível de urânio, surgem certos problemas no reprocessamento e refabricação dos elementos combustíveis de tório, os quais não aparecem ou são de menor importância no reprocessamento dos combustíveis de urânio.

O problema principal que surge no ciclo do tório é a presença de contaminantes isotópicos (^{232}U e ^{228}Th) nos combustíveis irradiados^(24,52).

O ^{232}U se forma durante a irradiação do ^{232}Th , em reações paralelas às da cadeia principal de formação do urânio-233, quando se tem um fluxo neutrônico rápido elevado⁽²⁴⁾. A principal fonte de formação do ^{232}U (95%) é decorrente das seguintes reações:



A figura 9 mostra as reações que ocorrem durante a irradiação do tório. O urânio-232 decai por emissão alfa dando origem a nuclídeos de meias-vidas curtas, emissores gama como o ^{212}Bi e o ^{208}Tl , conforme figura 10⁽⁵²⁾.

Os produtos urânio e tório são inevitavelmente contaminados pelos produtos de decaimento do ^{232}U , aumentando as suas atividades. O urânio-233 e o tório-232 podem ser purificados dos produtos de decaimento do ^{232}U , durante o processamento químico no processo Thorex, porém o ^{232}U e o ^{228}Th pre-

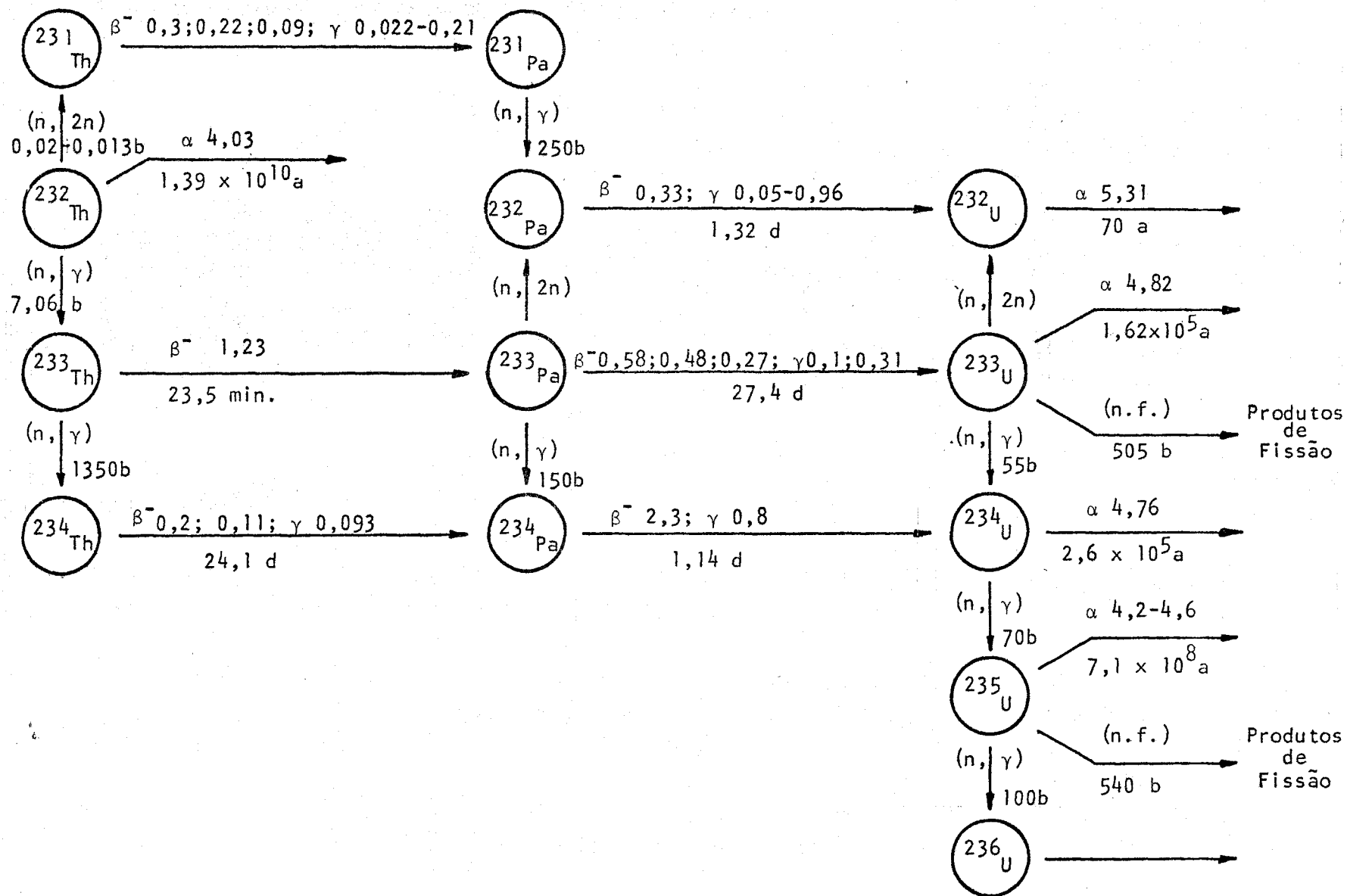


FIGURA 9 - Reações que ocorrem na irradiação do tório

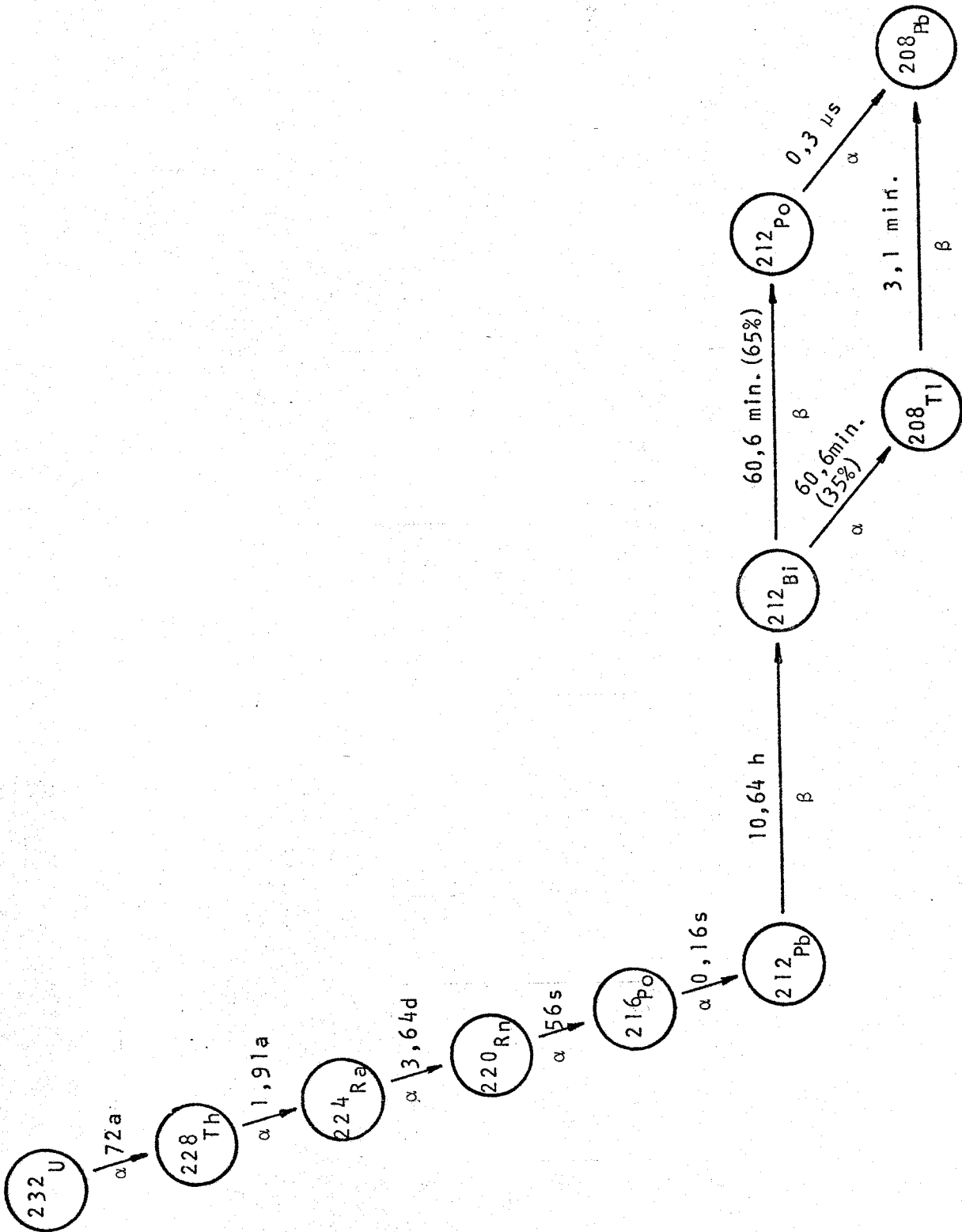


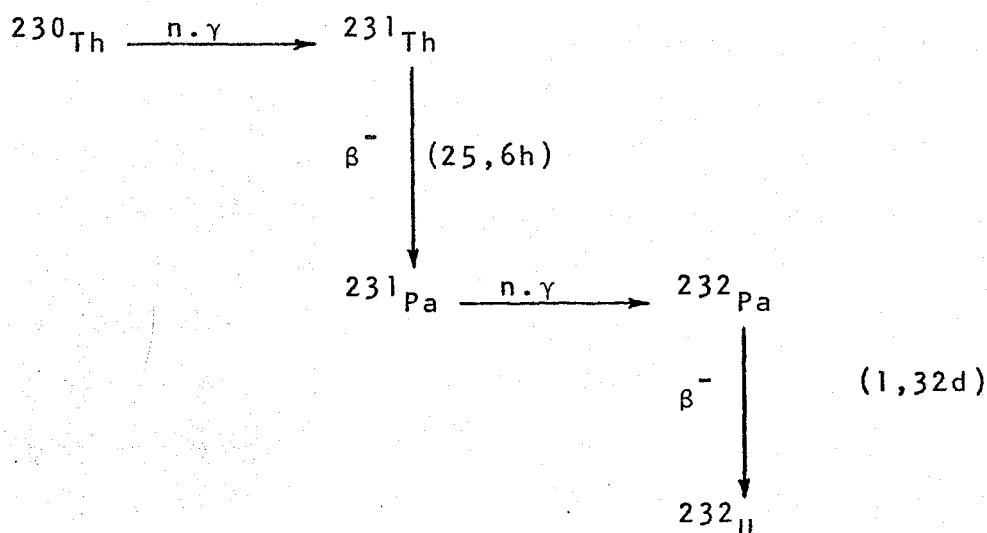
FIGURA 10 - Cadeia de decaimento do ^{232}U

sentas continuam a decair. E como resultado, em poucas semanas de estocagem os níveis de atividade nos produtos atingem valores significativos, impedindo o manuseio direto dos combustíveis (35,50).

Uma das maneiras de se evitar o problema com o ^{232}U no reprocessamento de tório, seria a produção de ^{233}U isento de ^{232}U . Embora o urânio-233 não possa ser produzido completamente sem a contaminação do ^{232}U , vários pesquisadores desenvolveram métodos para diminuir a contaminação de urânio-232 (6,52).

Basicamente, são os seguintes os processos desenvolvidos:

- Irradiação de ^{232}Th provenientes de fontes com baixo teor em tório-230, evitando-se a seguinte reação:



- ^{232}U se forma por reação n,2n em ^{232}Th . Para que esta reação ocorra é necessário que haja nêutrons com energia suficiente para deslocar dois nêutrons do ^{232}Th . Portanto, pode-se evitar a formação do urânio-232 colocando

do-se o ^{232}Th fora do alcance dos nêutrons de alta energia ou atenuá-los mediante o uso de moderadores.

- Além dos nêutrons rápidos provenientes da fissão do urânio-235, usados na irradiação do tório-232, deve-se considerar aqueles formados na fissão do urânio-233. Assim, uma outra maneira para se diminuir a formação do ^{232}U seria a utilização de curtos períodos de irradiação, prevenindo-se a formação de ^{232}U .

Desde que se deseja evitar os contaminantes ^{232}U e ^{228}Th nos produtos finais, deve-se optar pelo reprocessamento do combustível após um curto período de resfriamento. A objeção a este procedimento, no entanto, refere-se aos elevados níveis de atividade a que o processo é submetido e a necessidade de fases adicionais para a recuperação do ^{233}U .

Se o objetivo do processamento do combustível for a recuperação total do urânio-233, deve-se então reprocessar o combustível após períodos longos de desativação, o que como já foi visto, acarreta o aparecimento dos contaminantes ^{232}U e ^{228}Th .

Praticamente até a presente data não se chegou à conclusão quanto ao estabelecimento do melhor período de resfriamento, existindo vários estudos a respeito (24,38). Na realidade a alternativa mais viável depende, além dos problemas inerentes ao processamento químico do ^{232}Th , do fator economia. Desta forma, as alternativas vem sendo sugeridas de acordo com a forma desejada para os produtos.

CAPÍTULO III

OPERAÇÕES PRELIMINARES NO CICLO DO COMBUSTÍVEL DE TÓRIO

As operações preliminares, denominadas de "Head-end", destinam-se à preparação do combustível irradiado para os processos de separação dos actinídeos. Trata-se de uma fase importante do reprocessamento, pois o tratamento preliminar tem grande influência sobre a operação de extração e determina até a viabilidade ou não do processo de extração.

Basicamente as operações preliminares compreendem o desmantelamento, a dissolução e o ajuste das soluções de alimentação.

III.1 - Desmantelamento

A separação do revestimento do corpo do combustível é a primeira fase das operações preliminares. Pode-se efetuar mecânica e/ou quimicamente.

As operações de desmantelamento químico eram muito usadas no passado, pois a maioria dos combustíveis eram a base de liga Al-U, com revestimento de alumínio, tornando vantajoso

o processo químico. Atualmente, o desmantelamento mecânico é o preferido devido a grande variedade de tipos de combustíveis, com revestimentos, pinos e acessórios construídos com materiais com alta resistência à corrosão e às condições drásticas durante a operação do reator. O desmantelamento mecânico além de ser mais seguro, acarreta uma separação prévia destes materiais estruturais que, sem dúvida alguma, caso presentes nas fases seguintes trariam problemas de separação.

O procedimento da separação mecânica varia em função do tipo de combustível gasto, isto é, geometria, composição e queima do mesmo.

Para os combustíveis à base de óxidos, tanto de reatores a água quanto super-regeneradores, faz-se a desmontagem das peças e acessórios e corta-se as barras em segmentos de 1 a 10 cm de comprimento. O corte pode ser executado de barra em barra ou de conjunto em conjunto, por meio de máquinas automáticas de grande capacidade. Em seguida, esses segmentos são enviados à fase seguinte do processo, a dissolução do combustível.

III.2 - Dissolução de combustível irradiado

A operação de extração com solventes, que vem logo a seguir às fases de dissolução do combustível e ajuste de alimentação, necessita de uma alimentação em emio nítrico, portanto a dissolução dos elementos combustíveis normalmente é realizada com ácido nítrico. Devido a grande variação na forma e composição química dos elementos combustíveis, assim como dos

materiais utilizados no revestimento e estrutura dos mesmos , muitas vezes são necessários reagentes mais enérgicos. Nesse caso, após a fase de dissolução, deve-se proceder a troca do meio utilizado na dissolução, para o meio nítrico.

A dissolução dos elementos combustíveis se processa de maneira total ou seletiva. Na dissolução total o material de revestimento e o material combustível são dissolvidos conjuntamente. A dissolução seletiva pode ser realizada de duas maneiras:

- a) por desmantelamento, na qual o material de revestimento e o material combustível são dissolvidos em reagentes diferentes,
- b) por lixiviação, na qual o material de revestimento é removido mecanicamente, dissolvendo-se apenas o material combustível⁽³⁴⁾.

A escolha entre a dissolução total, o desmantelamento e a lixiviação irá depender da química do processo de separação escolhido e da forma e quantidade dos rejeitos finais produzidos.

III.2.1 - Dissolução de combustíveis de tório

O tório metálico é facilmente dissolvido em ácido nítrico na presença do íon fluoreto como catalisador⁽³⁾. Na ausência do fluoreto, forma-se um filme de óxido sobre a superfície do tório metálico, impedindo ou dificultando o ataque do ácido nítrico.

Os combustíveis de tório com revestimento de alumínio são dissolvidos em ácido nítrico pois a presença do alumínio é desejável na dissolução. O alumínio na forma de seu nitrato complexa o íon fluoreto, diminuindo o efeito corrosivo do reagente, além de servir como agente salificador no processo de extração com solventes que segue à dissolução.

Vários trabalhos foram realizados a respeito da dissolução do tório metálico e do óxido de tório (3,4,5,17,44). No Laboratório Nacional de Oak Ridge (E.U.A.) (44) foi investigado o uso do íon fluoreto (HF, NaF, KHF₂) em HNO₃ 13 molar como agente de dissolução para o tório metálico.

Em trabalhos realizados em Hanford (E.U.A.) (17), estudou-se os efeitos da concentração do íon fluoreto, tório e alumínio sobre o rendimento de dissolução do tório metálico e do óxido de tório.

III.2.1.1 - Tório metálico

- a) Efeito da concentração do fluoreto:- a velocidade de dissolução do tório metálico aumenta com o acréscimo da concentração do fluoreto até uma concentração de HF 0,1M, conforme figura 11. Um aumento na concentração de HF de 0,03M para 0,1M em HNO₃ 13M resulta numa elevação de rendimento de 1 000 mg/h/cm² para 10 000 mg/h/cm². O óxido de tório mostra uma melhor fração de dissolução quando ao HNO₃ 13M adiciona-se F⁻ para se ter uma concentração de 0,04 a 0,07M.

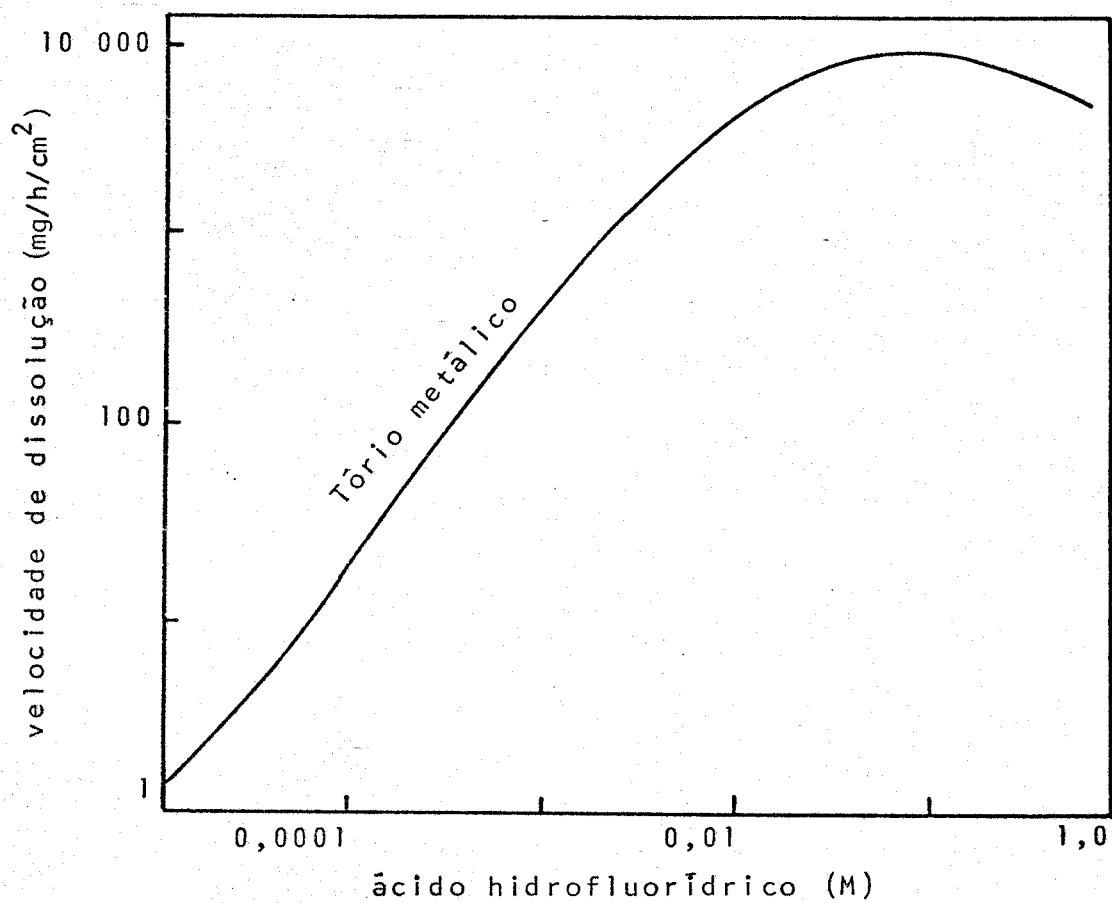


FIGURA 11 - Velocidade de dissolução do tório metálico em HNO₃ 13M, catalisado com ácido fluorídrico. Ref. nº 17

- b) Efeito da concentração do ácido nítrico: - a velocidade de dissolução do tório metálico e do óxido de tório passa por um máximo com uma concentração de ácido nítrico 13M e cai rapidamente com o aumento da concentração do tório, conforme se observa na figura 12.
- c) Efeito da concentração do tório: - à medida que aumenta a concentração do tório, sua velocidade de dissolução decresce. De acordo com a figura 13, em ácido nítrico 13M e HF 0,05M, a velocidade de dissolução decai de 8 000 mg/h/cm² para 2 000 mg/h/cm² com o aumento na concentração do tório em cerca de 1 molar. O efeito combinado das concentrações de tório e de ácido nítrico sobre a dissolução em batelada do tório metálico na presença de HF 0,05M pode ser visto na figura 14.
- d) Efeito da concentração do alumínio: - os combustíveis de tório com revestimento de alumínio são dissolvidos conjuntamente em ácido nítrico, a fim de fornecer o agente salificador $Al(NO_3)_3$ para o processo de extração com solventes. O combustível dissolvido apresenta uma concentração de nitrato de alumínio em torno de 0,5 molar⁽¹⁷⁾. A velocidade de dissolução do tório metálico e do óxido de tório diminui com o acréscimo da concentração de alumínio. Na tabela VII tem-se uma comparação entre os tempos decorridos para a dissolução do tório metálico, com concentrações de alumínio de zero e 0,5 molar.

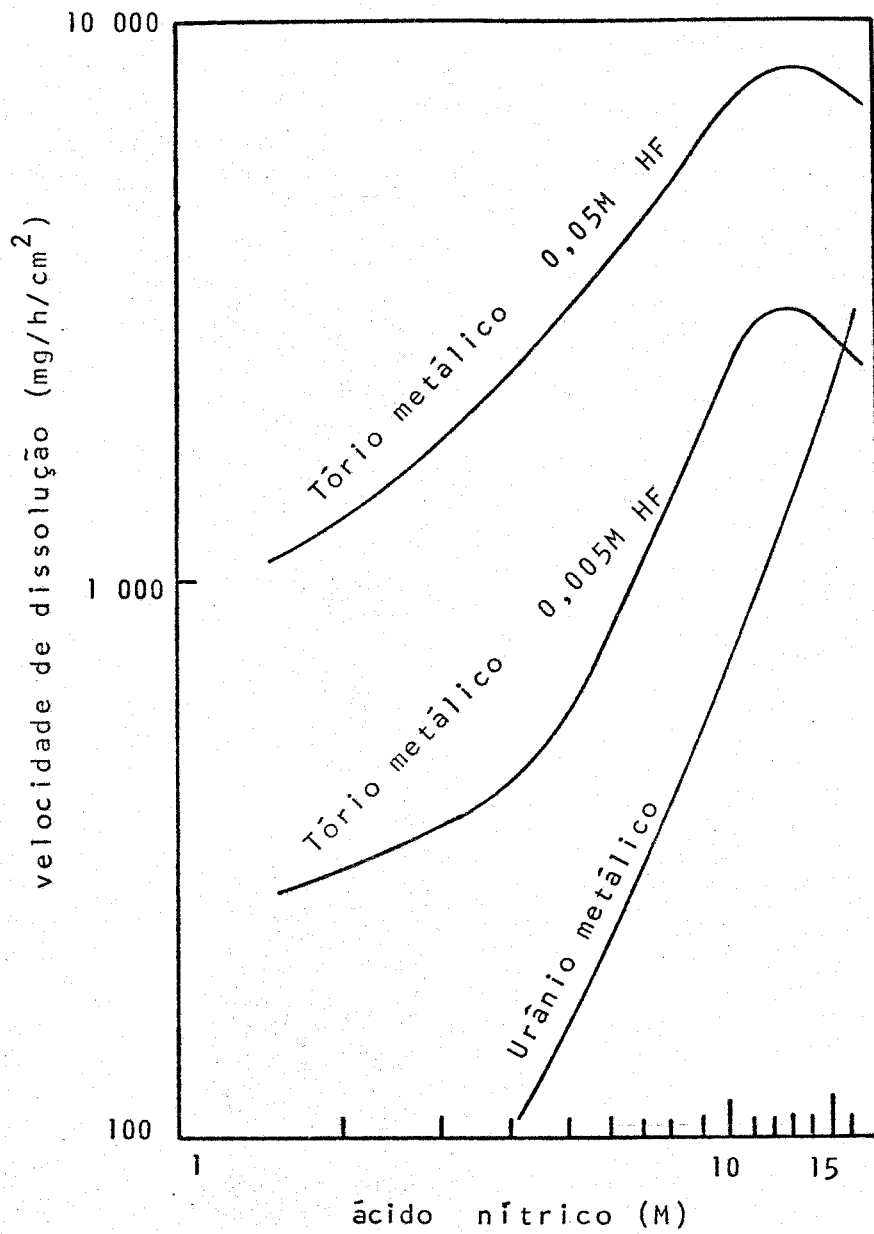


FIGURA 12 - Velocidade de dissolução do tório e do urânio metálicos em função da concentração do ácido nítrico. Ref. nº 17

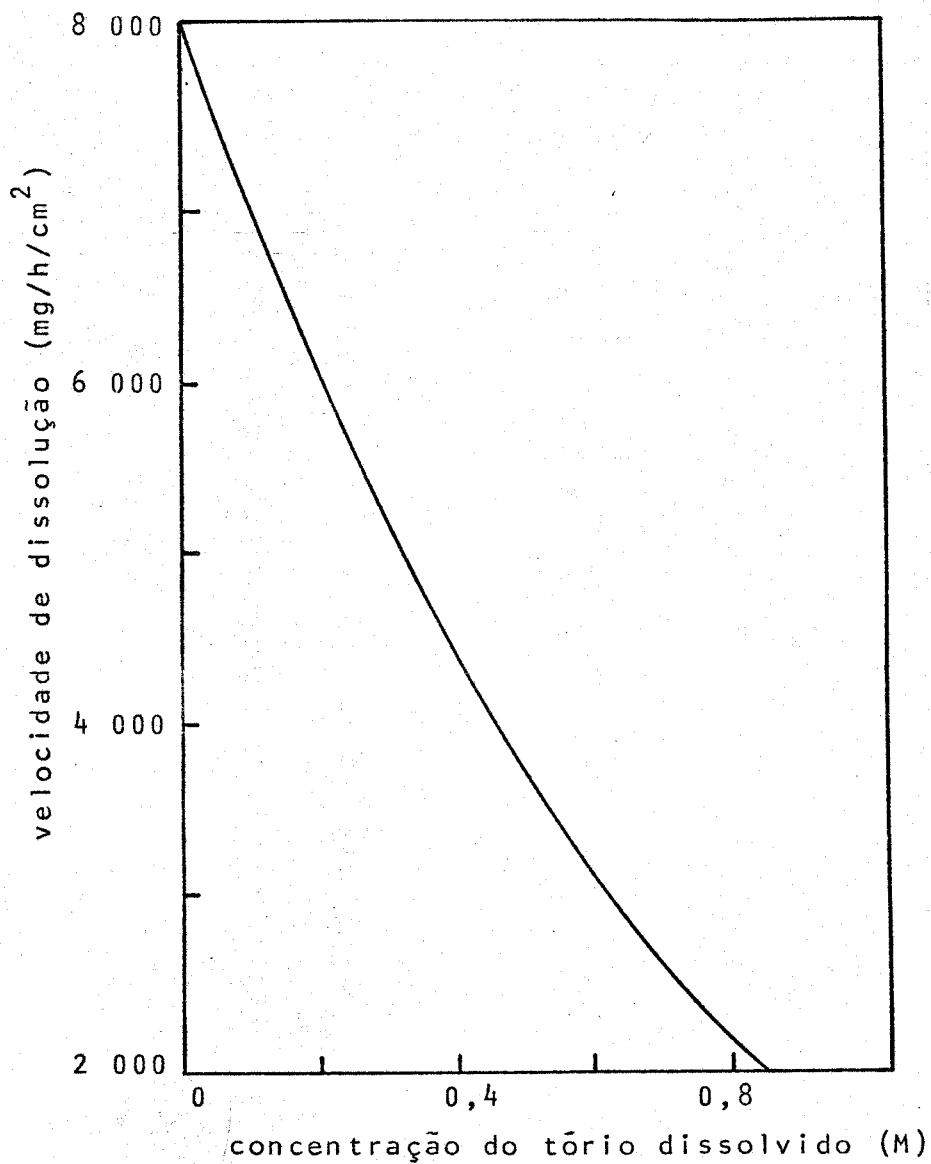


FIGURA 13 - Efeito do tório dissolvido sobre a velocidade inicial de dissolução do tório em: HNO_3 -13M; HF - 0,05M. Ref. nº 17.

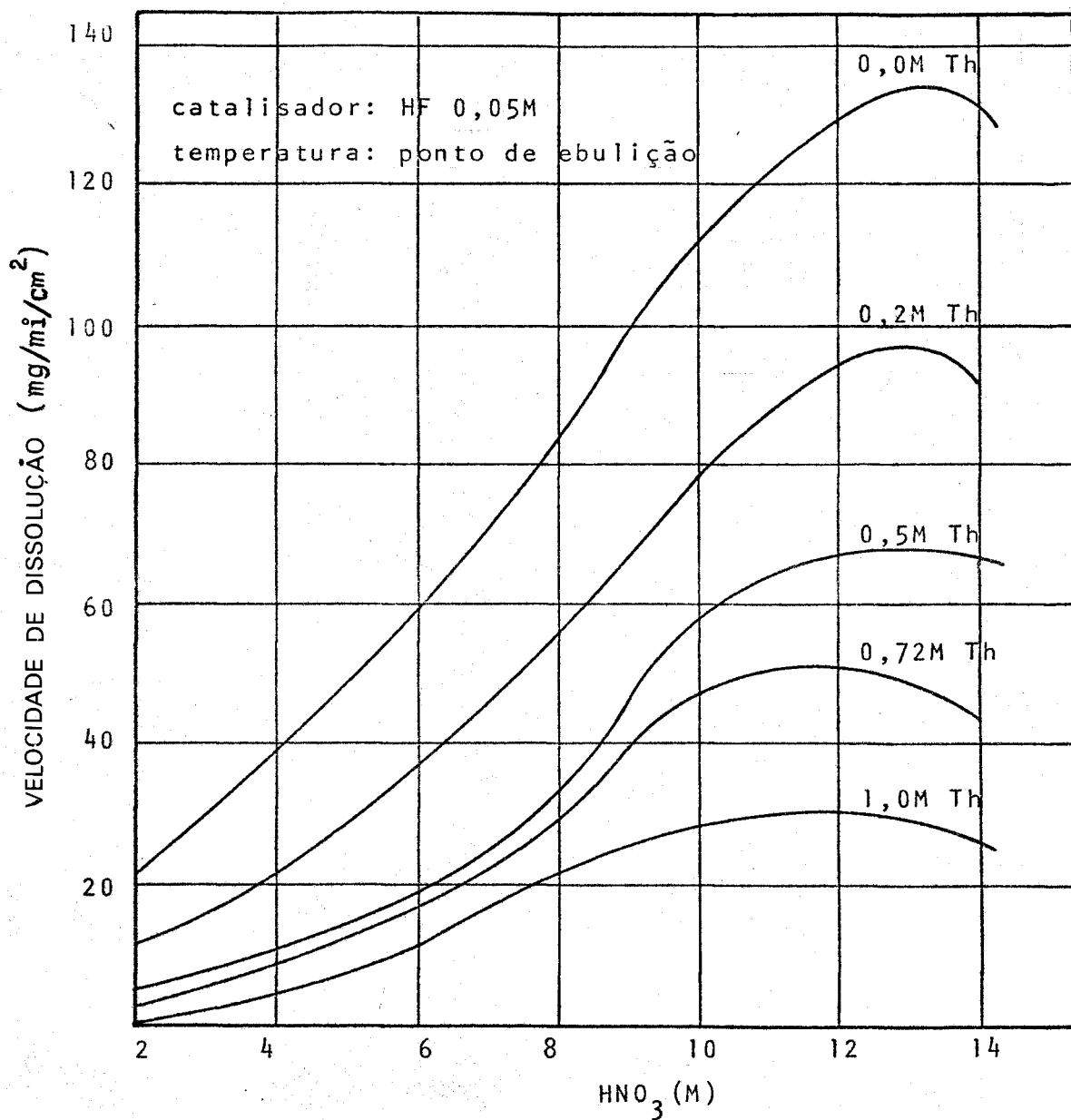


FIGURA 14 - Velocidade de dissolução do tório em ácido nítrico, catalisado com ácido fluorídrico 0,05 M em função das concentrações de nitrato de tório e ácido nítrico. Ref. nº 17.

TABELA VII - Efeito da concentração do alumínio sobre a dissolução do tório metálico (17).

| Concentração de tório | Tempo (horas) | | |
|-----------------------|---------------|-------------|-------|
| | Al (0,5M) | Al (zero M) | Razão |
| 1 M | 1,3 | 0,33 | 4,0 |
| 2 M | 4,0 | 0,93 | 4,3 |
| 200% excesso | 9,0 | 2,4 | 3,8 |

Verifica-se pela tabela acima que os experimentos realizados com concentração de alumínio de 0,5 M tiveram um acréscimo no tempo de dissolução de um fator de 4.

III.2.1.2 - Óxido de tório

- a) Efeito da densidade das pastilhas de ThO_2 :- a variável que possui grande influência sobre a velocidade de dissolução é a densidade do combustível de óxido de tório; a velocidade de dissolução é inversamente proporcional à densidade. Pastilha de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ dissolvidas com HNO_3 13M, NaF 0,04M e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M com um excesso de 200% sobre o estequiométrico, mostraram uma variação na razão de dissolução de 16 para 2 $\text{mg}/\text{min}/\text{cm}^2$, com o aumento da densidade teórica das pastilhas de 60 para 94% (14) conforme se observa na figura 15. Pastilhas de combus-

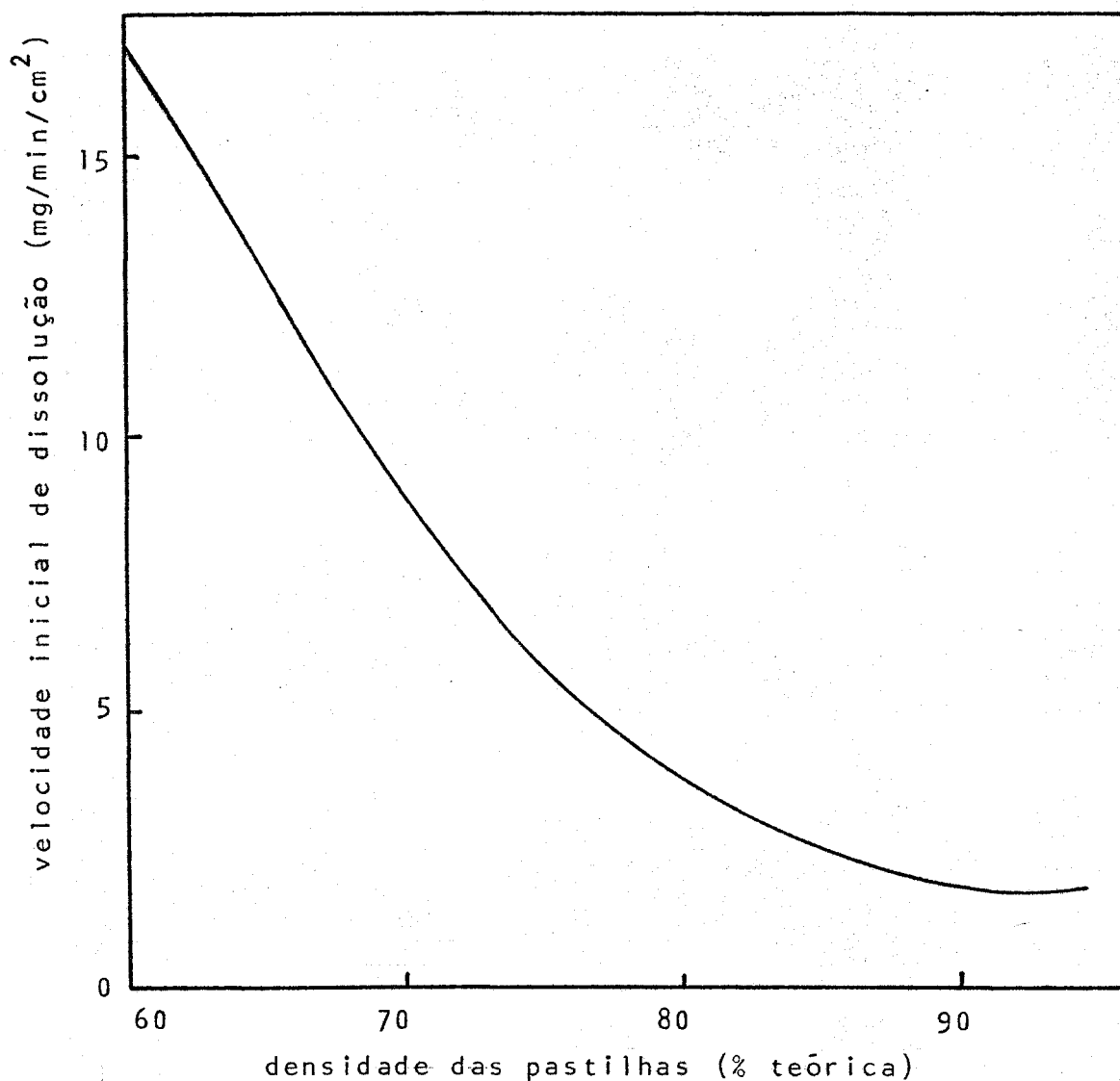


FIGURA 15 - Velocidade inicial de dissolução de pastilhas de $(Th-U)O_2$ com HNO_3 13M + NaF 0,04M + $Al(NO_3)_3$ 0,1M com 200% de excesso sobre o estequiométrico em função da densidade ⁽⁴⁷⁾.

tíveis de óxido de tório-urânio com alta densidade, irradiadas a 20 000 Mwd/t, foram dissolvidas com um rendimento de 90 a 95% em 5 horas e o restante foi completamente dissolvido em 3 horas com a renovação do reagente⁽⁴⁷⁾. Os mesmos experimentos, realizados com pastilhas não irradiadas, não mostraram uma diferença significativa na razão de dissolução.

III.3 - Ajuste de alimentação^(8,28,30,40,41)

As soluções resultantes da fase de dissolução de combustíveis irradiados devem ser tratadas química ou fisicamente para obter-se uma pré-descontaminação dos produtos de fissão e para a remoção de sólidos indesejáveis, antes da introdução das soluções nos ciclos de extração com solventes.

O tratamento mais comum envolve uma ou mais das seguintes operações:

- a) remoção de partículas sólidas,
- b) ajuste da concentração do agente salificador,
- c) acerto do estado de oxidação do urânio ou do plutônio,
- d) arraste de produtos de fissão indesejáveis,
- e) ajuste da acidez⁽¹⁵⁾.

Tratar-se-ão neste capítulo somente das operações mais diretamente relacionadas ao processo Thorex.

a) Remoção de partículas sólidas: é um tratamento para se remover partículas sólidas ou sílica que ocasionam certos obstáculos ao bom funcionamento de bombas, válvulas, orifícios ou rotâmetros e também para evitar o aparecimento de emulsões que provocam aglomerados nas colunas de extração. Estes sólidos em suspensão adsorvem produtos de fissão reduzindo drasticamente os fatores de descontaminação. Bruce⁽⁹⁾ verificou que em determinados casos, 2/3 da atividade devida ao par Zr/Nb são adsorvidos pela suspensão sólida que contém urânio, fosfato, gotículas de solvente, ferro, manganês, crômio, titânio e alumínio. No processo Thorex, as partículas coloidais de SiO_2 podem ser convertidas numa forma estável de não emulsão, por intermédio de uma digestão à temperatura de ebulição durante uma hora. Após este tratamento as soluções clarificadas podem ser alimentadas nas colunas de extração.

b) Ajuste de acidez: por intermédio do ajuste da acidez da alimentação, pode-se: (1) evitar reações com o solvente, (2) obter condições para a redução e oxidação de vários íons, (3) estabelecer condições adequadas para a salificação dos componentes, (4) evitar o excesso de ácido na coluna de reversão, (5) desidratar a sílica ácida e, (7) fornecer o agente salificador (no caso do HNO_3 com TBP).

O ajuste de acidez, no ciclo do tório, é de vital importância para a operação de extração com solventes. Com o ajuste do conteúdo ácido da alimentação no processo de extração, obtém-se substancial melhora nos fatores de descontamina-

ção e conseguem-se condições operacionais favoráveis no esquema do processo de extração⁽⁸⁾.

O tratamento preliminar de ajuste de acidez ou a desnitração apresenta dificuldades em sua operação. Tais dificuldades se devem a duas exigências conflitantes no reprocessamento de tório:

- 1 - necessidade de alta concentração de ácido nítrico (13M) na dissolução dos combustíveis;
- 2 - necessidade de usar-se soluções de alimentação deficientes em ácido no processo de extração.

A desnitração pode ser realizada em processo contínuo ou em batelada; no processo Thorex convencional o ajuste da alimentação é efetuado pelo acerto da concentração da solução de dissolução à temperatura de 165°C⁽¹⁴⁾, seguida da diluição com água a uma concentração conveniente. Com este procedimento o produto resultante apresenta-se com uma deficiência 0,3M em ácido. No processo Thorex com dois ciclos de extração com solventes, desenvolvido por Bruce e colaboradores⁽¹⁰⁾, essa operação é efetuada para as alimentações dos dois ciclos.

Esse método de desnitração tem o inconveniente de apresentar altas razões de corrosão, devido às altas temperaturas necessárias para se obter a concentração desejada.

Juntamente com o desenvolvimento do processo Thorex Ácido, modificou-se também o ajuste da alimentação^(40,41). O método consiste em se concentrar a solução de dissolução à temperatura de 135°C procedendo-se, em seguida, a adição de água quente ou vapor para a remoção do ácido residual, obtendo-se assim uma solução ácido deficiente.

Os experimentos realizados em Oak Ridge (E.U.A.) para o desenvolvimento do processo Thorex Ácido utilizaram somente combustíveis com baixo teor em produtos de fissão. Experimentos desenvolvidos na Alemanha⁽²⁸⁾, em escala de laboratório, mostraram que durante o ajuste de alimentação às condições deficientes em ácido com combustíveis de alta taxa de queima (100 000 Mwd/t), ocorria precipitação devido a hidrólise dos produtos de fissão, principalmente o zircônio. O uso de alimentação ácida para a extração com TBP evita a precipitação dos produtos de fissão. Desenvolveu-se então, um esquema com dois ciclos de extração com solventes⁽³⁰⁾, no qual utilizam-se duas alimentações. A alimentação do primeiro ciclo de extração é ligeiramente ácida, 0,7 a 1,1 M HNO_3 e a alimentação do segundo ciclo é 0,15 M deficiente em ácido.

Como se pode verificar, a desnitração é uma operação fundamental para o desenvolvimento do processo de extração. Assim procurou-se, neste trabalho, a obtenção das melhores condições para os tratamentos preliminares do processo Thorex, no que concerne à dissolução das pastilhas de óxido de tório e ao ajuste de alimentação para as condições ácido deficientes, operações indispensáveis para a realização das fases de separação Th-U por extração com TBP-diluyente.

CAPÍTULO IV

EQUIPAMENTOS. REAGENTES. MÉTODOS ANALÍTICOS

IV.1 - Equipamentos

- Conjunto de dissolução de vidro Pyrex constituído por um balão de 3 bocas de 500 ml acoplado a dois condensadores, um do tipo serpentina, outro do tipo parede interna rugosa, conforme o esquema da figura 16.
- Conjunto de desnitração de vidro Pyrex constituído por um balão volumétrico de 3 bocas de 500 ml acoplado a um condensador tipo reto e um kitassato, conforme o esquema da figura 17.
- Potenciôgrafo, tipo Titroprint, modelo E 475, com "dosimat" E 535 e agitador magnético E 549, marca Metrohm, Herisau, Suíça.
- pHmetro modelo E 516, marca Metrohm, Suíça.
- Balança analítica modelo H 64, marca Mettler, Suíça.
- Manta aquecedora modelo 52, marca Fisatom, Brasil

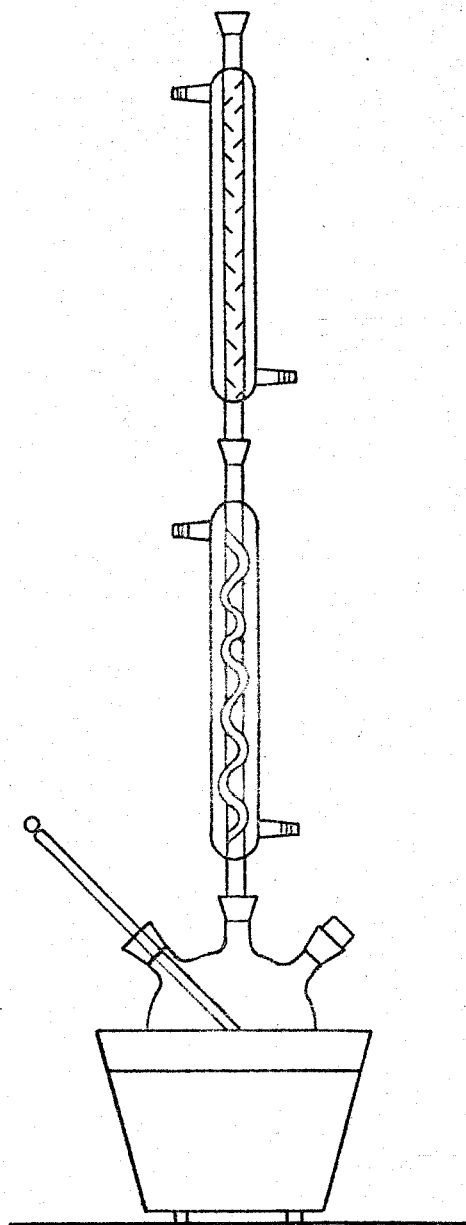


FIGURA 16 - Esquema da montagem utilizada nos experimentos de dissolução de ThO_2 .

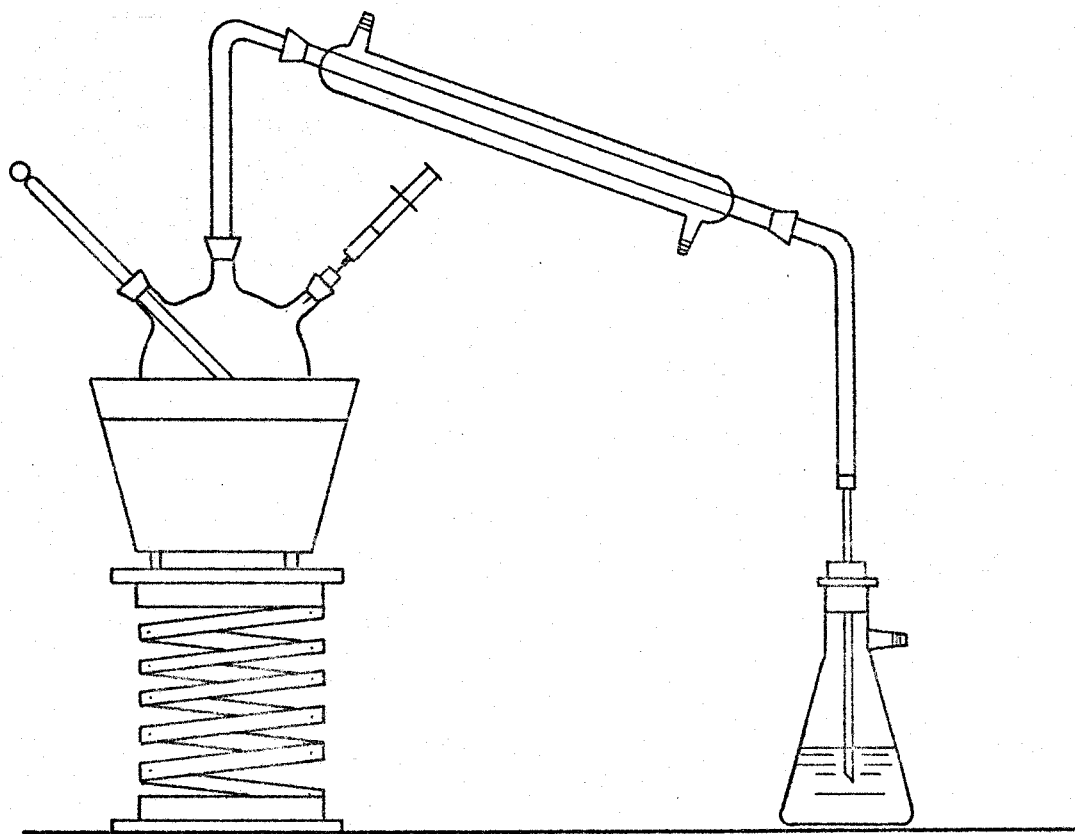


FIGURA 17 - Esquema de montagem utilizada nos experimentos de desnitração.

IV.2 - Reagentes

IV.2.1 - Pastilhas de óxido de tório

Pastilhas de óxido de tório confeccionadas pelo Centro de Metalurgia Nuclear (I.P.E.N.); pastilhas compactadas em prensa manual, matriz 11,8 mm, pressão 1,5 toneladas, tempo 2 horas. O óxido de tório em pó foi preparado a partir da calcinação do oxalato de tório, de pureza nuclear, obtido nas instalações do Centro de Engenharia Química (I.P.E.N.).

IV.2.2 - Outros reagentes

Todos de grau analítico

IV.3 - Métodos analíticos

IV.3.1 - Determinação volumétrica do tório

O método baseia-se na formação de complexo com ácido etileno-diaminotetraacético (EDTA). O tório é titulado em pH 2,8 e à temperatura ambiente com uma solução padrão de EDTA, usando alizarina vermelha S como indicador do ponto de equivalência⁽⁷⁾.

IV.3.2 - Determinação da acidez livre

Determinou-se a acidez livre por titulação direta com solução de NaOH, após a complexação do tório com solução de oxalato de potássio⁽⁷⁾.

IV.4 - Procedimento experimental

IV.4.1 - Dissolução de pastilhas de ThO₂

Efetuar-se os experimentos de dissolução utilizando-se o arranjo experimental mencionado na seção IV.1. Colocou-se a pastilha de ThO₂ (5,0g) no balão de 3 bocas, seguindo-se a introdução do reagente para a dissolução. Procedeu-se ao aquecimento em refluxo na presença e ausência de catalisador (HF).

IV.4.2 - Ajuste da alimentação - Desnitração

Os experimentos foram realizados utilizando-se o arranjo experimental mencionado na seção IV.1. O procedimento básico consistiu em se evaporar a solução de nitrato de tório, previamente preparada, com e sem adição de água quente para a remoção de ácido residual.

CAPÍTULO V

DADOS EXPERIMENTAIS

Conforme mencionado no capítulo III, o trabalho experimental teve por objetivo o estudo das variáveis envolvidas nas operações de dissolução das pastilhas de ThO_2 e desnitração das soluções de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ obtidas, para utilização na fase de separação Th/U por extração.

A operação de desnitração refere-se a um processo de remoção do excesso de ácido presente na solução de nitrato de tório obtida da dissolução das pastilhas de ThO_2 . Essa operação é normalmente denominada de desnitração parcial.

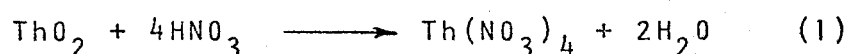
No estudo da dissolução das pastilhas de ThO_2 , procurou-se obter as melhores condições para a dissolução completa. Por outro lado, na desnitração parcial o objetivo foi o estudo das variáveis envolvidas para a obtenção de soluções de nitrato de tório deficientes em ácido.

V.1 - Dissolução de pastilhas de ThO_2

Os experimentos de dissolução foram divididos em duas partes: dissolução somente com ácido nítrico e dissolução com ácido nítrico em presença de íons fluoreto.

Estudaram-se, conforme os experimentos, os seguintes parâmetros:

- concentração de HNO_3 : 5; 10; 12; 13 e 14,5M
- concentração de HF : 0,005; 0,01; 0,05 e 0,1M
- relação molar (volume de HNO_3 /massa de ThO_2):- com e sem excesso, de acordo com a estequiometria de reação:



- tempo de dissolução: 5; 10 e 15 horas

A temperatura de ebulição dos experimentos realizados oscilou em torno de 118°C .

V.1.1 - Estudo da dissolução de pastilha de ThO_2 com HNO_3

Estudou-se a influência das seguintes variáveis na dissolução das pastilhas de ThO_2 : concentração de ácido (HNO_3 e HF); tempo e relação molar $\text{HNO}_3/\text{ThO}_2$ (massa média das pastilhas igual a 5 gramas de ThO_2).

Para o cálculo do rendimento de dissolução utilizou-se a seguinte relação:

$$R = \frac{\text{ThO}_2 \text{ (s)}}{\text{ThO}_2 \text{ (p)}} \times 100$$

onde: R - rendimento de dissolução (%).

ThO_2 (p) - massa de óxido de tório na pastilha (g)

ThO_2 (s) - massa de óxido de tório na solução (g)

V.1.1.1 - Influência da concentração de HNO_3 na dissolução de pastilhas de ThO_2

Nestes ensaios fixou-se o tempo de dissolução em 5 horas e o volume de HNO_3 foi sempre constante e estequiométrico conforme a reação (1), ou seja, a relação molar - $(\text{HNO}_3/\text{Th}) = 4$.

Obtiveram-se os seguintes resultados, mostrados na tabela VIII.

TABELA VIII - Influência da concentração de HNO_3 na dissolução de pastilhas de ThO_2 . $(\text{HNO}_3/\text{ThO}_2) = 4$; tempo = 5 horas; temperatura de ebulição = 118°C .

| Concentração HNO_3 (M) | Rendimento de dissolução* (% ThO_2) |
|------------------------------------|--|
| 5 | 24 |
| 10 | 52 |
| 12 | 58 |
| 13 | 63 |
| 14,5 | 53 |

* Média de duas dissoluções

De acordo com os resultados da tabela observa-se que com HNO_3 13M a quantidade de ThO_2 dissolvido é maior, apesar de não ocorrer uma dissolução completa. Não se procurou um mecanismo para explicar a diminuição da dissolução para os experimentos com HNO_3 14,5M.

V.1.1.2 - Influência da relação $\text{HNO}_3/\text{ThO}_2$ na dissolução de ThO_2

Para que se obtivesse uma maior fração de ThO_2 dissolvido, passou-se à verificação da influência da relação molar $\text{HNO}_3/\text{ThO}_2$ para ácido nítrico de mesmas concentrações do experimento anterior, mantendo-se constante o tempo de dissolução em 5 horas. Assim, pelos gráficos da figura 18, nota-se que os maiores valores de dissolução são obtidos a partir de um excesso de 100% de HNO_3 ($\text{HNO}_3/\text{ThO}_2 \doteq 8$), para quaisquer concentrações de ácido nítrico.

V.1.1.3 - Variação do tempo de dissolução

Com o objetivo de melhorar o rendimento de dissolução das pastilhas de ThO_2 procurou-se verificar se um aumento no tempo de dissolução conduziria ao efeito desejado. Nos experimentos anteriores o tempo foi mantido constante (5 horas) passando-se então, a ensaios de verificação da influência de tempos superiores (10 e 15 horas) no rendimento de dissolução das pastilhas. Usou-se um volume de ácido nítrico correspondente à relação molar $\text{HNO}_3/\text{ThO}_2 = 12$, ou seja, com um excesso de 200% (figura 19).

Observando-se os gráficos da figura 19 nota-se que há um acréscimo sensível na massa de ThO_2 dissolvida, à medida em que se aumenta o tempo de dissolução. Por outro lado, observa-se também, que para se obter uma dissolução completa, qualquer que seja a concentração de HNO_3 , o tempo requerido tende praticamente ao infinito, fato observado pelo sentido as

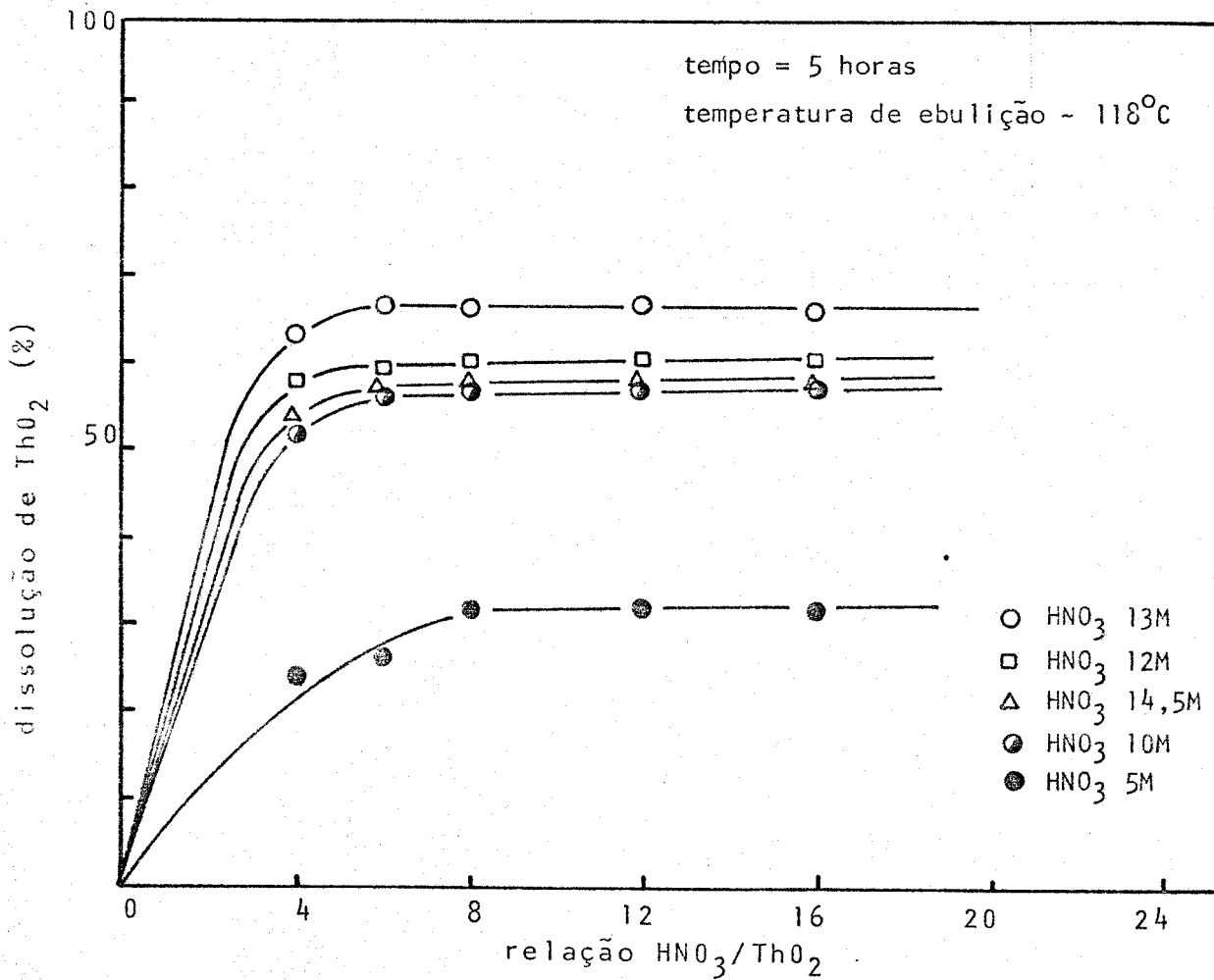


FIGURA 18 - Influência da relação molar HNO₃/ThO₂ na dissolução de pastilhas.

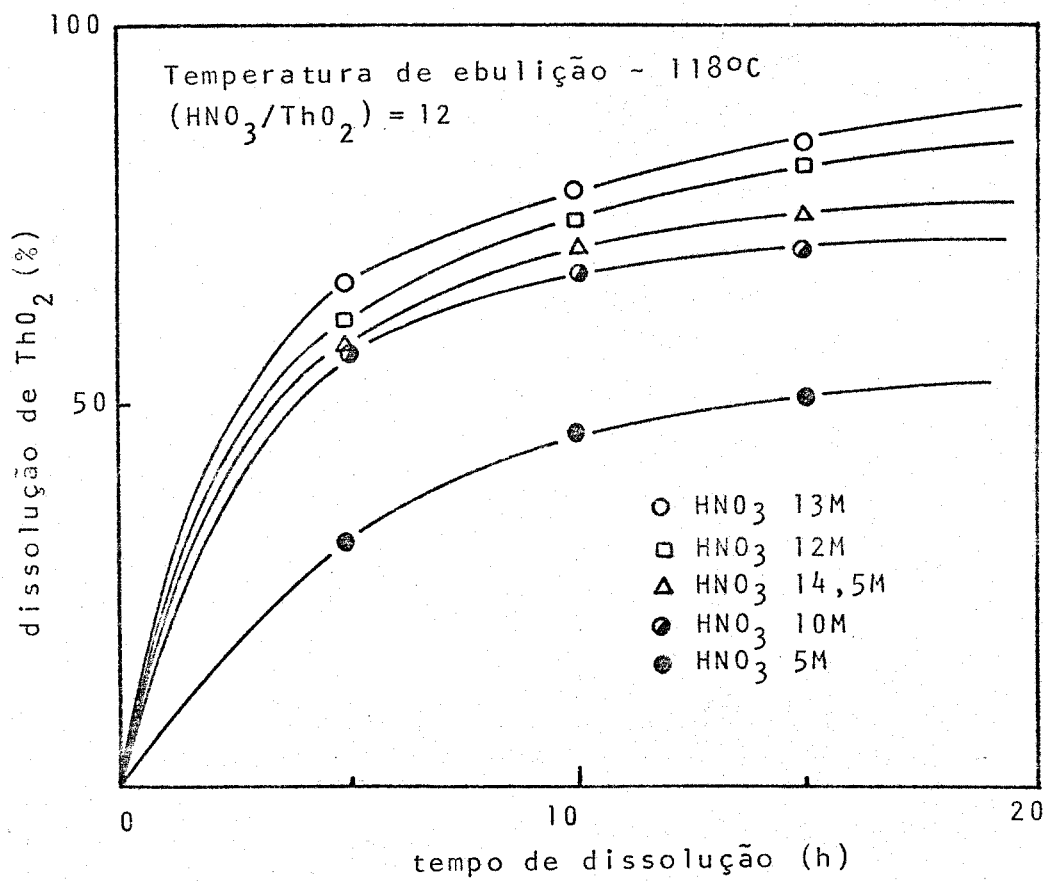


FIGURA 19 - Influência do tempo na dissolução de pastilhas de ThO₂ com HNO₃.

sintótico das curvas. Desta forma, e de acordo com os dados da literatura especializada (5,17), passou-se à realização de experimentos utilizando-se ácido nítrico 13M em presença de íons fluoreto. A concentração de HNO_3 foi mantida sempre fixa em 13M, pois este valor foi o que sempre conduziu aos melhores rendimentos de dissolução.

V.1.2 - Comportamento da dissolução de pastilhas de ThO_2 com HNO_3 em presença de íons fluoreto

Informações obtidas da pesquisa bibliográfica indicaram que íons fluoreto adicionados às soluções de HNO_3 conduzem a valores de dissolução praticamente de 100% para o ThO_2 (5,17) e em tempos relativamente curtos. Entretanto, a adição de fluoretos implica na presença de um agente complexante como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, de forma a minimizar os efeitos corrosivos do íon F^- . Portanto, em todos os experimentos descritos a seguir, juntou-se $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para se ter uma concentração final de 0,1 M. Foi escolhida essa concentração, por se tratar de um valor estabelecido e concordante em todos os trabalhos pesquisados (3, 5,17,44).

Os resultados encontram-se na figura 20. Observa-se pelos gráficos que se obtém melhor rendimento de dissolução com as concentrações de HF 0,05 e 0,1M, atingindo uma porcentagem superior a 99% com HF 0,05M para um tempo de dissolução de 15 minutos.

Nota-se também que para concentrações de HF menores que 0,05M o rendimento de dissolução diminui mesmo com um tem

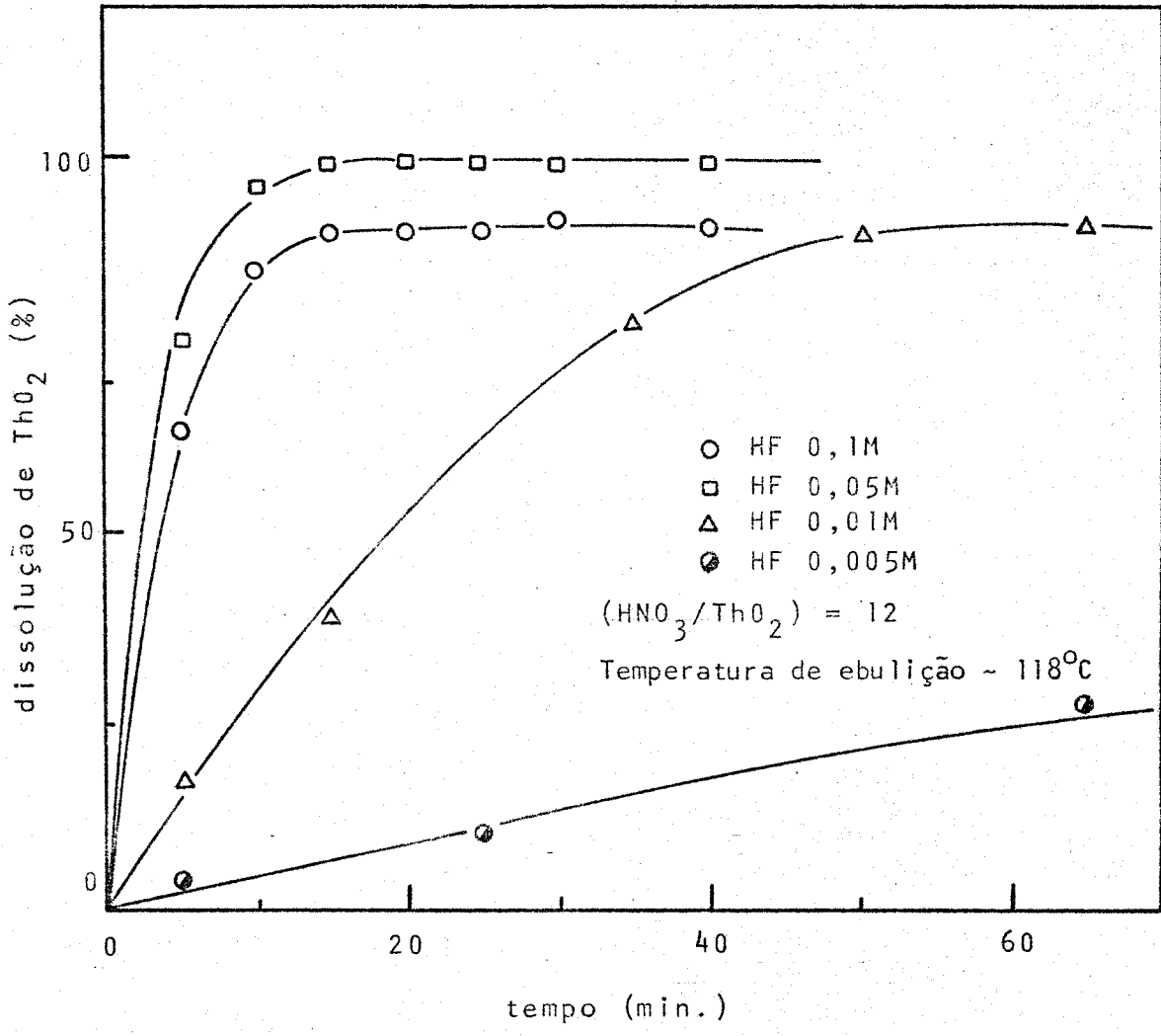


FIGURA 20 - Influência da concentração do HF na dissolução de pastilhas de ThO₂.

po de dissolução mais longo.

V.2 - Ajuste de alimentação

Com estes experimentos objetivou-se a obtenção de uma solução com características convenientes para permitir a separação de Th do U pelo processo de extração com solventes designado Thorex Ácido, descrito no capítulo II. Este processo vem se mostrando o de melhores condições operacionais e o de maior eficiência para a recuperação de ^{233}U e de combustíveis irradiados de reatores a alta temperatura.

Segundo esse processo, a solução de alimentação para o primeiro ciclo de extração deve apresentar uma acidez de 0,7 a 1,1M HNO_3 sendo que para o segundo ciclo de purificação a acidez da solução é ajustada a 0,15M deficiente em ácido. Desta forma, necessita-se remover o ácido proveniente da fase de dissolução para que seja possível o desenvolvimento dos ciclos de separação e purificação.

Para se atingir este objetivo, as técnicas mais utilizadas são:

- evaporação a 135°C seguido de remoção do ácido residual com vapor d'água ou água à temperatura de ebulição (8,29, 30,40).
- evaporação a 165°C (8,41).

Neste trabalho, desenvolveram-se estudos preliminares de desnitração parcial, seguindo as técnicas mencionadas

anteriormente. Para tanto, utilizaram-se soluções de nitrato de tório provenientes dos experimentos de dissolução de ThO_2 com reagente Thorex. Desenvolveram-se os experimentos utilizando-se o arranjo experimental descrito na seção IV.1.

V.2.1 - Desnitração parcial por evaporação a 135°C seguido de adição de água à temperatura de ebulição

Este procedimento consistiu em colocar um determinado volume da solução de nitrato de tório, com concentrações variadas de tório e de acidez livre, em um balão de destilação. A solução é inicialmente aquecida até atingir a temperatura de ebulição de 135°C . Após este período, inicia-se a adição parcelada de água fervente, por intermédio de uma seringa (vide figura 17), procurando-se manter sempre a temperatura estabelecida. Procurou-se, em todos os experimentos, adicionar nova parcela de água sempre que a solução atingisse a temperatura de 135°C , pois após cada parcela, a temperatura decai de alguns graus centígrados. Esta variação é função da quantidade de água adicionada e de sua temperatura. Verificaram-se a influência da quantidade de água adicionada bem como a técnica de adição de água, para se obter ao final uma solução de nitrato de tório ácido deficiente.

As condições de desnitração parcial dos experimentos realizados encontram-se na tabela IX, enquanto que na tabela X tem-se as características iniciais das soluções de nitrato de tório e as finais obtidas após a desnitração.

TABELA IX - Condições para a desnitração parcial das soluções de nitrato de tório por evaporação e adição de água à temperatura de ebulição.

| Experimento Nº | Volume inicial das soluções de nitrato de tório (ml) | Ponto de ebulição (°C) | | Adição parce- lada de água (ml) | Volume total de H ₂ O adiciona- da / Volume inicial da solução de alimentação |
|-------------------|--|---------------------------|-------|---------------------------------------|--|
| | | inicial | final | | |
| 1 | 130 | 116 | 135 | 10 | 1,5 |
| 2 | 140 | 120 | 135 | 1 | 1,5 |
| 3 | 150 | 116 | 135 | 20 | 1,5 |
| 4 | 130 | 117 | 135 | 10 | 1,5 |
| 5 | 130 | 118 | 135 | 10 | 2,0 |
| 6 | 130 | 118 | 135 | 20 | 1,5 |

TABELA X - Resultados da desnitração parcial de soluções de nitrato de tório por evaporação a 135°C e adição de água.

| Experimento nº | Características das soluções de nitrato de tório | | | | | | |
|-------------------|--|-------------|---------------------|--------------------|-------------|--------------------------|--------------------|
| | ANTES | | | APÓS A DESNITRAÇÃO | | | |
| | Volume (ml) | Th (g/l) | Acidez livre (M) | Volume (ml) | Th (g/l) | (H ⁺) (M) | Aspecto da solução |
| 1 | 130 | 158 | 5,48 | 200 | 98 | -0,039 | ligeiramente turva |
| 2 | 140 | 350 | 3,77 | 200 | 242 | -0,045 | límpida |
| 3 | 150 | 161 | 7,15 | 200 | 120 | -0,029 | precipitação |
| 4 | 130 | 164 | 4,94 | 200 | 106 | -0,027 | turva |
| 5 | 130 | 231 | 6,13 | 200 | 147 | -0,027 | turva |
| 6 | 130 | 231 | 6,13 | 200 | 148 | -0,030 | precipitação |

V.2.2 - Desnitração parcial por evaporação a 165°C

Este procedimento consistiu somente na destilação do ácido nítrico de uma solução de nitrato de tório até atingir a temperatura de aproximadamente 165°C. Na tabela XI encontram-se os dados operacionais dos experimentos e os resultados obtidos.

TABELA XI - Resultados da desnitração parcial de soluções de nitrato de tório por evaporação a 165°C.

| Experimento | Características das soluções de nitrato de tório | | | | | | | | |
|-------------|--|-------------|------------|------------------|------------------------------|-------------|------------|-----------------------|--------------------|
| | ANTES | | | | APÓS A DESNITRAÇÃO | | | | |
| Nº | Ponto de ebulição inicial (°C) | Volume (ml) | (Th) (g/l) | Acidez livre (M) | Ponto de ebulição final (°C) | Volume (ml) | (Th) (g/l) | (H ⁺) (M) | Aspecto da solução |
| 1 | 118 | 130 | 231 | 6,13 | 165 | 200 | 147 | -0,016 | límpida |
| 2 | 118 | 132 | 231 | 6,13 | 165 | 200 | 149 | -0,013 | límpida |

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

VI.1 - Dissolução de pastilhas de óxido de tório

Com relação aos dados de dissolução de pastilhas de ThO_2 obtidos neste trabalho, observou-se que os mesmos são concordantes com aqueles mencionados na literatura (4,5,17).

Como era de se esperar, a dissolução com ácido nítrico, na ausência de qualquer catalisador, é sempre incompleta. Os estudos realizados variando-se a concentração de HNO_3 (Tabela VIII) mostraram que o melhor rendimento de dissolução é obtido com HNO_3 13M, utilizando-se sempre um excesso de 100% (figura 18). Por outro lado, o aumento do tempo de aquecimento aumenta também o rendimento de dissolução. Porém, nota-se pelos gráficos da figura 19, que esse tempo de dissolução tende ao infinito, de acordo com o sentido assintótico das curvas. O rendimento máximo de dissolução não foi superior a 85%, com HNO_3 13M, com um excesso de 100% em relação ao volume estequiométrico e com um tempo de dissolução de cerca de 15 horas.

Tais resultados estão de acordo com os dados obtidos por Goodall e colaboradores (17) que verificaram a impossi

bilidade de qualquer reagente dissolver totalmente o tório metálico e o óxido de tório, sem a presença de um catalisador como íons F^- . A propriedade catalisadora desses íons na reação de dissolução de tório já é conhecida desde há muito tempo e estudados por Schuler, Steahly e Stoughton⁽⁴⁴⁾.

Com o objetivo de se obter uma dissolução completa das pastilhas de ThO_2 , passou-se a estudar a influência do íon F^- adicionando-se quantidades variáveis desse íon em HNO_3 13M, considerada a melhor concentração nos experimentos anteriores. Por outro lado, a introdução dos íons F^- como catalisador da reação requer a utilização de um agente complexante, como nitrato de alumínio para diminuir-se a ação corrosiva do fluoreto. Nos experimentos realizados fixou-se a concentração de $Al(NO_3)_3$ em 0,1M. Nesta condição obtiveram-se os melhores resultados de dissolução (figura 20) com a adição de HF para se ter uma concentração final de 0,05M e um tempo de dissolução de 15 minutos.

Observou-se que com a presença de íons fluoreto conseguiu-se a dissolução completa de ThO_2 , em um tempo relativamente pequeno, comparado à dissolução na ausência de catalisador.

Assim, as melhores condições obtidas neste trabalho, para a dissolução completa de pastilhas de ThO_2 foram:

- HNO_3 13M, 100% em excesso ($NHO_3/ThO_2 = 8$)
- Concentração de HF durante a dissolução : 0,05M
- Concentração de $Al(NO_3)_3$ na dissolução : 0,1M

VI.2 - Ajuste de alimentação - desnitração parcial

Conforme mencionado no capítulo V, seguiram-se dois procedimentos básicos para desnitração parcial das soluções ácidas de nitrato de tório:

- a) evaporação a 135°C seguido de remoção do ácido residual com água à temperatura de ebulição e,
- b) evaporação a 165°C ,

para a obtenção de solução deficiente em ácido, condição essencial para a separação Th-U por extração, utilizando como agente extrator o fosfato de tri-n-butila (Processo Thorex Ácido).

Nos procedimentos realizados seguindo o procedimento (a), verificou-se que a adição de água durante a evaporação é importante para as características finais da solução ácido deficiente resultante. Assim, pelos dados das tabelas IX e X verificou-se que com a adição de água em parcelas de 10 e 20 ml, obtêm-se, no final, solução deficiente em ácido ao redor de 0,03M, porém turva ou mesmo ocorrendo precipitação de tório. Esta precipitação ocorreu, justamente, nos experimentos em que a adição de água foi feita em parcelas de 20 ml, o que implicava numa diminuição da temperatura de ebulição de cerca de 25°C .

Já no experimento em que a adição de água foi efetuada em parcelas de 1 ml, a variação da temperatura de ebulição foi de cerca de 5°C , resultando uma solução límpida e

0,04M deficiente em ácido.

Desses experimentos, pode-se verificar que a temperatura de 135°C é um fator importante na qualidade da solução resultante. A adição parcelada de água deve ser realizada de tal forma a não provocar variações bruscas da temperatura estabelecida.

Realizaram-se ainda ensaios, variando-se o volume total da água adicionada. Considerando-se as condições experimentais indicadas na tabela IX e os resultados da tabela X, pode-se verificar que a variação de 1,5 a 2 vezes o volume da solução de alimentação, conduziu a uma desnitração eficiente, porém, os valores da acidez livre final são virtualmente os mesmos para cada experimento.

Já com os experimentos realizados segundo o procedimento (b), isto é, evaporação direta a 165°C, sem adição de água, obtiveram-se soluções límpidas e 0,015M deficientes em ácido não se observando hidrólise aparente do tório. A objeção, entretanto, a esse procedimento, refere-se à presença de HF na solução de alimentação que associada à alta temperatura exigida nesse processo, provoca sérios problemas de corrosão dos equipamentos.

Optou-se dessa forma, pelo procedimento (a), para se obter uma solução de nitrato de tório deficiente em ácido, condição necessária para o processo de separação U-Th por extração com solvente (Thorex ácido).

Os experimentos realizados neste trabalho, entretanto, não permitiram a obtenção de uma solução 0,15M deficiente em ácido. Este fato deve-se provavelmente ao equipamento utilizado, com uma geometria não muito favorável a uma evaporação perfeita e também devido a dificuldade encontrada para se

proceder a uma adição de água de maneira lenta e gradual.

Os estudos deverão prosseguir, otimizando-se os sistemas de aquecimento e de adição de água, visando a obtenção de uma solução com características necessárias para a fase de separação U-Th.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BALASUBRAMANIAM, G.R.; CHITNIS, R.T.; RAMANUJAM, A.; VENKATESAN, M. - Laboratory studies on the recovery of uranium-233 from irradiated thorium by solvent extraction using 5% TBP shell Sol-T as solvent. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1977. (BARC-940).
- 2 - BENEDICT, M. & PIGFORD, T.H. - Nuclear chemical engineering. New York, McGraw-Hill, 1957.
- 3 - BLANCO, R.E. - Dissolution and feed adjustment. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. The reprocessing of irradiated fuels: symposium on ... , held at Brussels, Belgium, May, 20-25, 1957. V.1, p.22-44. (TID-7534).
- 4 - BODEWIG, F.G. & KAISER, G. - Dissolution of HTGR fuel particles in nitric acid solutions. Julich, Kernforschungsanstalt, G.m.b.H., Institut für Chemische Technologie. Feb. 1971. (JUL-733-CT).
- 5 - BOND, W.D. - Dissolution of sintered thorium-uranium oxide fuel in nitric acid-fluoride solutions. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1958. (ORNL-2519).
- 6 - BOSWELL, J.M.; McCROSKY, R.D.; AIKEN, S.C.; STRINGER, J.J.; WOODS, W.K. - Production of ^{233}U with low ^{232}U content. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge. Thorium fuel cycle: proceedings of second international symposium, Gatlinburg, Tenn., May. 3-6, 1966. Oak Ridge, 1968. p. 745-63 (CONF-660524).

- 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. (LP0-2).
- 8 - BROWN, C.A. - Solvent extraction feed preparation for HTGR fuel reprocessing. San Diego, Calif., General Atomic, April 1976. (GA-A-13858).
- 9 - BRUCE, F.R. - Tail end treatment for zirconium-niobium removal. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION . The reprocessing of irradiated fuels, symposium on..., held at Brussels, Belgium, May 20-25, 1957. V.1, p. 277-85. (TID-7534).
- 10 - BRUCE, F.R.; SHANK, E.M.; BROOKSBANK, R.E.; PARROT, J.R.; SADOWSKI, G.S. - Operating experience with two radiochemical processing pilot plants. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second United Nations international conference on..., held in Geneva, 1 Sept.-13, 1958, V.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.49-72.
- 11 - CULLER, F.L. - Reprocessing of reactor fuel and blanket materials by solvent extraction. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of the atomic energy: proceedings of the first United Nations international conference on..., held in Geneva, 8 Aug. 20, 1955, V.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956 . p.464-83.
- 12 - FERGUSON, D.E. & NICHOLSON, E.L. - Summary report for the 23 pilot plant program. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1953. (ORNL-715).
- 13 - FERGUSON, D.E. & RUNION, T.C. - Tributyl phosphate solvent extraction of uranium from metal waste. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Oct. 1949. (ORNL-260).

- 14 - FERRIS, L.M. & KIBBEY, A.H. - Sulfex-thorex and darex-thorex processes for the dissolution of Consolidated Edison Power Reactor fuel. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1960. (ORNL-2934).
- 15 - FLAGG, J.F. - ed. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961.
- 16 - FLANARY, J.R. - A solvent extraction process for the separation of uranium and plutonium from fission products by tributyl phosphate. In: Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:195-211, 1956.
- 17 - GOODALL, C.A.; HEPWORTH, J.L.; MOORE, R.L.; WATTS JR, R. A. - A kinetic study of the fluoride catalyzed nitric acid dissolution of thorium metal. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Nov. 1955. (HW-40250).
- 18 - GRESKY, A.T. - The separation of ^{233}U and thorium from fission products by solvent extraction. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:212-22, 1956.
- 19 - GRESKY, A.T.; BENNETT, M.R.; BRANDT, S.S.; McDUFFEE, W. T.; SAVOLAINEN, J.E. - Laboratory development of the thorex process: progress report. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., 1957. (ORNL-1367, rev.).
- 20 - HANFORD ATOMIC PRODUCTS OPERATION, Richland. Purex technical manual. Richland, Washi., Mar. 1955. (HW-310000).
- 21 - HESFORD, E.; MCKAY, H.A.C.; SCARGILL, D. - Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. IV. Thorium nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem., 4:321-5, 1957.
- 22 - HYLTON, C.D. - Separation of ^{233}U in the ORNL pilot plant. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Dec. 1952. (ORNL-1425).

- 23 - 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-49483A).
- 24 - JODRA, L.G.; PEREZ, B.L.; NOGUEIRA, E.D. - Aspectos tecnicos y economico del tratamiento de los combustibles irradiados. Energ.Nucl. (Madrid), 10(41):205-16.
- 25 - KASTEN, P.R. - The role of thorium in power-reactor development. At.Energy Rev., 8(3):473-534, 1970.
- 26 - KASTEN, P.R.; ALEXANDER, L.G.; CARLSMITH, R.; VAN WINKE, R. - Economics of thorium fuel cycles. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 1961. (CF-61-6-83).
- 27 - KATZIN, L.I. - Recent development in the chemistry of thorium. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first United Nations international conference on ..., held in Geneva, 8 Aug. 20, 1955, V.9: Nuclear chemistry and effects of irradiation. New York, 1955. p.407-13.
- 28 - KÜCHLER, L.; SCHÄFER, L.; WOJTECH, B. - Laboratory and hot-cell experiments on the applicability of the acid thorex process for recovery of thorium reactor fuel with high burnup. Kerntechnik, 12(8): 327-33, 1970.
- 29 - KÜCHLER, L.; SCHÄFER, L.; WOJTECH, B. - Laboratory and hot-cell experiments on the applicability of the acid interim-23 process for recovery of thorium reactor fuel with high burnup. Kerntechnik, 13(5):225-9, 1971.
- 30 - KÜCHLER, L.; SCHÄFER, L.; WOJTECH, B. - The thorex two-stage process for reprocessing thorium reactor fuel with high burnup. Kerntechnik, 13(7/8):319-22, 1971.

- 31 - LANE, J.H. - ORNL studies of thorium utilization economics. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Thorium fuel cycle: proceedings for the symposium on..., Gatlinburg, Tenn., Dec., 5-7, 1962. Oak Ridge, same data. V.2, p. 738-61. (TID-7650).
- 32 - LAWROSKI, S. & BURRIS JR., L. - Processing of reactor fuel materials by pyrometallurgical methods. At. Energy Rev., 2(3):3-69, 1964.
- 33 - LAWROSKI, S. & LEVENSON, M. - Redox process: a solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Reprocessing of irradiated fuels: symposium on ..., held at Brussels, Belgium, May 20-25, 1957. V.1, p.45-68 (TID-7534).
- 34 - LONG, J.T. - Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967.
- 35 - LOTTS, A.L. & WYMER, R.G. - Economics and technology of HTGR recycle. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Oct. 1968. (ORNL-TM-2377).
- 36 - MCKAY, H.A.C. - Tributyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:122-9, 1956.
- 37 - MERZ, E. - Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen: Technologie verschiedener Verfahren. Jülich, Kernforschungsanlage, G.m.B.H., Institut für Chemische Technologie, same data.
- 38 - MONCRIEF, E.C. & SCHILED, G. - Recycle of thorium fuel for heavy-water moderated organic-cooled reactors. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Thorium fuel cycle: proceedings of second international symposium on ..., held in Gatlinburg, 3-6 May 1966. Gatlinburg, Tenn., 1968. p.157-84.

- 39 - NICHOLLS, C.M. - Criteria for the selection of separation process. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first United Nations international conference on ..., held in Geneva, Aug. 20, 1955, V.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.453-8.
- 40 - RAINEY, R.H. & MOORE, J.G. - Laboratory development of the acid thorex process for recovery of thorium reactor fuel. Nucl.Sci.Eng., 10(4):367-71, 1961.
- 41 - RAINEY, R.H. & MOORE, J.G. - Laboratory development of the acid thorex process for recovery of Consolidado Edson Thorium Reactor fuel. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., May 1962. (ORNL-3155).
- 42 - REILLY, J.J.; REGAN, W.H.; WIRSING, E.; HATH, L.P. - Uranium recovery from unirradiated reactor fuel elements: volatile separation in inert fluidized beds. Ind.Eng. Chem., Process Des.Dev., 2:127-33, 1963.
- 43 - RYON, A.D. - McCabe-Thiele graphical solution of uranium-thorium partitioning from 30% TBP-AMBCO solvent. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1961. (ORNL-3045).
- 44 - SCHULER, F.W.; STEAHLY, F.L.; STOUGHTON, R.W. - The dissolution of thorium metal and thorium dioxide in $\text{HNO}_3\text{-HF}$ and $\text{HNO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{Sif}_6$ mixtures. Chicago, University of Chicago, Metallurgical Laboratory, Aug. 1946. (CC-3576).
- 45 - SHANSTROM, R.T. - An economics comparison between the $\text{Th-}^{235}\text{U}$ and ^{238}U ^{235}U fuel cycles for various reactor types. apud JODRA, L.G.; PEREZ, B.L.; NOGUEIRA, E.D. - Aspectos tecnicos y economico del tratamiento de los combustibles irradiados. Energ.Nucl.(Madrid), 10(41) : 205-16, May. Jun. 1966.

- 46 - SRINIVASAN, N.; BALASUBRAMANIAN, G.R.; CHITNIS, R.T.; VERKATESWARAN, S.; KULKARNI, R.T. - Laboratory studies on acid thorex process. Bombay, Bahabha Atomic Research Centre, 1973. (BARC-681).
- 47 - STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B., eds. - Reactor handbook, V.2: fuel reprocessing. 2. ed. New York, Interscience, 1961.
- 48 - UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. DIVISION OF REACTOR DEVELOPMENT AND TECHNOLOGY. The use of thorium in nuclear power reactors. Washington, D.C., Jun. 1969. (WASH-1097).
- 49 - WARF, J.C. - Extraction of cerium (IV) nitrate by butyl phosphate. J. Am. Chem. Soc., 71:3257-8, 1949.
- 50 - WEISSERT, L.R. & SCHILEO, G. - Fabrication of thorium fuel elements. sem local e editora, 1968. (Monography series on metallurgy in nuclear technology).
- 51 - WILHELM, H.A. - ed. The metal thorium. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Thorium: proceedings of the conference on ..., held at Cleveland, Ohio, October 11, 1956.
- 52 - WOODS, W.K. - Clean uranium-233. Richland, Wash., General Electric, Feb. 1965. (RL-SA-16).