

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

**DADOS DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
 $\text{TBP/VARSOL} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. OPTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS
PARA A SEPARAÇÃO DE $^{232}\text{Th} - ^{238}\text{U}$**

Ruth Luqueze Camilo

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

Orientador: Dra. Bertha Fioh de Araújo

São Paulo
1982

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

**DADOS DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
 $\text{TBP}/\text{VARSOOL} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. OPTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS
PARA A SEPARAÇÃO DE $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$**

Ruth Luqueze Camilo

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

Orientadora: Dra. Bertha Floh de Araújo

546.841
C183d

SÃO PAULO

1982

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

**DADOS DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
TBP/VARSOL - HNO_3 - H_2O . OPTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS
PARA A SEPARAÇÃO DE $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$**

Ruth Luqueze Camilo

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

Orientadora: Dra. Bertha Floh de Araújo

SÃO PAULO

1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

A Cecília

Ao José Carlos

INSTITUTO DE PESQUISA E ENSINO DE LINGUAGEM
I. P. E. N.

AGRADECIMENTOS

Bertha Floh de Araújo

José Adroaldo de Araújo

Harko Tamura Matsuda

Alcídio Abrão

Todos os colegas da Área de Reprocessamento e do
Centro de Engenharia Química.

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



SUMÁRIO

| | Página |
|--|--------|
| RESUMO..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| I. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| I.1. O reprocessamento de combustíveis de tório..... | 3 |
| I.2. Objetivo..... | 7 |
| II. CONSIDERAÇÕES SOBRE O REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO..... | 9 |
| II.1. Diferenças entre o reprocessamento de combustíveis de tório e de urânio..... | 9 |
| II.2. Período de resfriamento..... | 9 |
| II.3. Processos utilizados no reprocessamento de combustíveis de tório..... | 14 |
| II.3.1. Processo Hexona-23..... | 15 |
| II.3.2. Processo TBP-23 ou Interim-23..... | 16 |
| II.3.3. Processo Thorex nº 1..... | 17 |
| II.3.4. Processo TBP..... | 17 |
| II.3.5. Processo Thorex Convencional..... | 17 |
| II.3.6. Processo Thorex Ácido..... | 18 |
| II.3.7. Processo Thorex Dois Ciclos..... | 18 |
| III. ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NO REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO..... | 20 |
| III.1. Comportamento químico do urânio..... | 20 |
| III.2. Comportamento químico do tório..... | 21 |
| III.3. Revisão bibliográfica sumária..... | 23 |
| IV. EQUIPAMENTOS, REAGENTES, MÉTODOS ANALÍTICOS..... | 28 |
| IV.1. Equipamentos..... | 28 |
| IV.2. Reagentes..... | 29 |
| IV.2.1. Nitrato de urânio..... | 29 |
| IV.2.2. Nitrato de tório..... | 29 |
| IV.2.3. Fase orgânica..... | 29 |
| IV.2.4. Outros reagentes..... | 30 |

| | | |
|---------|---|----|
| IV.3. | Métodos analíticos..... | 30 |
| IV.3.1. | Determinação volumétrica do urânio por potenciometria..... | 30 |
| IV.3.2. | Determinação volumétrica do tório por potenciometria..... | 31 |
| IV.3.3. | Determinação da acidez livre por potenciometria..... | 31 |
| IV.3.4. | Determinação de urânio(VI) por espectrofotometria com DBM..... | 31 |
| IV.3.5. | Determinação de urânio(VI) por espectrofotometria com H_2O_2 | 32 |
| IV.3.6. | Determinação de tório por espectrometria de fluorescência de raios-X..... | 32 |
| IV.4. | Experimentos de extração..... | 33 |
| IV.5. | Abreviação dos termos utilizados neste trabalho | 33 |
| IV.6. | Grandezas utilizadas em sistemas de extração líquido-líquido..... | 34 |
| V. | DADOS EXPERIMENTAIS..... | 37 |
| V.1. | Estudo do comportamento de extração do nitrato de urânio com TBP-varsol..... | 38 |
| V.1.1. | Determinação do tempo de equilíbrio para a extração do $UO_2(NO_3)_2$ com TBP 30%-varsol..... | 38 |
| V.1.2. | Diagrama de equilíbrio na extração do nitrato de urânio com TBP 30%-varsol. | 40 |
| V.1.3. | Influência da velocidade de agitação na distribuição do urânio em TBP 30%-varsol | 44 |
| V.1.4. | Efeito da temperatura na distribuição do urânio em TBP 30%-varsol..... | 45 |
| V.1.5. | Influência da concentração de TBP no solvente na distribuição do nitrato de urânio em TBP/varsol..... | 45 |
| V.1.6. | Influência da relação volumétrica entre as fases na extração do nitrato de urânio com TBP/varsol..... | 48 |
| V.1.7. | Efeito da presença de tório na fase aquosa de alimentação sobre a distribuição do urânio..... | 51 |
| V.1.8. | Efeito do íon fluoreto na distribuição do nitrato de urânio em TBP 30%-varsol. | 51 |

| | | |
|--------|--|----|
| V.1.9. | Efeito simultâneo do íon fluoreto e do íon alumínio na distribuição do nitrato de urânio em TBP 30%-varsol..... | 53 |
| V.2. | Estudo do comportamento de extração do nitrato de tório com TBP/varsol..... | 54 |
| V.2.1. | Determinação do tempo de equilíbrio para a extração do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ com TBP 30%-varsol..... | 54 |
| V.2.2. | Diagrama de equilíbrio na extração do nitrato de tório com TBP 30%-varsol... | 56 |
| V.2.3. | Influência da velocidade de agitação na distribuição do tório em TBP 30%-varsol. | 59 |
| V.2.4. | Efeito da temperatura sobre a distribuição do tório em TBP 30%-varsol..... | 61 |
| V.2.5. | Influência da concentração de TBP no solvente sobre a distribuição do nitrato de tório em TBP/varsol..... | 61 |
| V.2.6. | Influência da relação volumétrica entre as fases na extração do nitrato de tório com TBP/varsol..... | 65 |
| V.2.7. | Efeito do íon fluoreto na distribuição do nitrato de tório em TBP 30%-varsol. | 65 |
| V.2.8. | Efeito simultâneo do íon fluoreto e do íon alumínio na distribuição do nitrato de tório em TBP 30%-varsol..... | 67 |
| V.2.9. | Extração conjunta de urânio e de tório. Efeito da presença dos íons fluoreto e alumínio na fase aquosa de alimentação. | 67 |
| VI. | DISCUSSÃO E CONCLUSÕES..... | 71 |
| VI.1. | Esquema para a recuperação de urânio de combustíveis de tório irradiados..... | 71 |
| VI.2. | Esquema para a recuperação de urânio e tório de combustíveis de tório irradiados..... | 75 |
| VII. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 78 |

DADOS DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{TBP}/\text{VAR SOL} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. OPTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA A SEPARAÇÃO DE $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$.

RUTH LUQUEZE CAMILO

RESUMO

Estudou-se o comportamento de extração do tório e do urânio no sistema fosfato de tri-n-butila (TBP)/varsol, visando a elaboração de um esquema de separação de microquantidades de urânio em presença de microquantidades de tório.

A parte experimental consistiu da determinação das curvas de equilíbrio para o urânio e para o tório, a partir dos quais verificou-se a influência das demais variáveis, a saber: concentração de HNO_3 , concentração de urânio, concentração de tório, velocidade de agitação, temperatura, concentração de TBP, relação volumétrica entre as fases, influência do íon fluoreto, efeito simultâneo do íon fluoreto e do íon alumínio e, finalmente, o efeito da presença do tório na fase aquosa de alimentação.

Os resultados obtidos nos experimentos, juntamente com os dados fornecidos pela literatura, permitiram a indicação de um esquema para a recuperação de urânio, simulando-se as condições existentes nas soluções nítricas obtidas da dissolução do tório irradiado.

Como complementação propôs-se, também, um esquema global para a recuperação tanto do urânio quanto do tório de soluções provenientes da dissolução de tório e/ou de combustíveis de tório irradiados.

EQUILIBRIUM DATA IN $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{TBP/VERSOL} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM. PARAMETERS OPTIMIZATION FOR THE $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$ SEPARATION.

RUTH LUQUEZE CAMILO

ABSTRACT

The extraction behavior of thorium and uranium in TBP diluent systems was studied. The main purpose of this paper is to achieve the best separation conditions of macroquantities of uranium from thorium nitrate solutions.

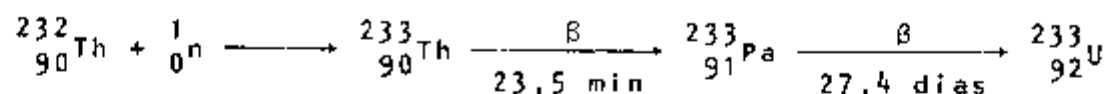
The experimental work was started with the determination of the equilibrium diagram for uranium and for thorium. The temperature effect, TBP concentration and organic/aqueous ratio were checked. Experiments with fluoride and aluminum ions in the feed solution were also carried out.

From the obtained data and the existing distribution data it was possible to elaborate the correspondent flow sheets for the uranium and thorium recovery from simulated spent thorium fuel solutions.

I. INTRODUÇÃO

A busca incessante por novas fontes energéticas tornou a energia nuclear uma alternativa promissora. Dentre os combustíveis nucleares, o estudo da utilização do tório tomou um grande impulso nesta última década, especialmente, devido a abundância desse elemento na crosta terrestre e, também, por suas propriedades nucleares.

O tório-232, apesar de ser um elemento fértil, pode ser considerado como uma fonte produtora de combustível pois é convertido em um isótopo físsil de urânio (^{233}U), por uma reação de captura neutrônica e desintegrações beta.



O parâmetro fundamental para o uso de tório em reatores é o valor de "eta" (η), que significa a relação entre o número médio de nêutrons emitidos por fissão e o número de nêutrons absorvidos.

O valor de η para nêutrons térmicos é que determina a possibilidade de obtenção de reatores conversores ou regeneradores ("breeders") nos quais os elementos férteis (^{238}U ou ^{232}Th) transformam-se em elementos físseis (^{239}Pu ou ^{233}U), fazendo com que a quantidade de elementos físseis seja superior àquela antes da irradiação.

O valor de n para o ^{233}U em todo espectro de nêutrons térmicos é superior ao do ^{235}U e ao do ^{239}Pu e a sua vantagem torna-se mais acentuada em altas temperaturas, conforme se verifica na Tabela 1⁵¹.

TABELA 1: Valores médios de " n " no espectro de nêutrons térmicos

| 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 |

O ciclo do combustível $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$ é o mais promissor, pois as razões de conversão dos reatores que utilizam este ciclo são mais elevadas que as baseadas somente no ciclo do urânio. Uma alta razão de conversão implica numa melhor utilização e maior tempo de vida para o combustível nuclear.

Além disso, o tório e seus óxidos têm alto ponto de fusão e o metal não sofre transformação de fase em baixas temperaturas. Outra propriedade vantajosa do tório como combustível de reator é que o tório metálico, em virtude de sua estrutura cristalina simples, e o ThO_2 por razão de sua estequiometria simples, resistem a altas doses de radiação, resultando em maiores períodos de exposição dos combustíveis no reator.

Na atualidade, o tório é tido como uma fonte reserva de material para a indústria nuclear, no entanto, muitos estudos deverão ser desenvolvidos até que seja possível a sua utilização

em reatores comerciais. O ciclo do combustível de tório tem grande significado para países como o Brasil, a Índia, a Austrália, a África do Sul e outros, que possuem grandes reservas de tório.

I.1. O Reprocessamento de Combustíveis de Tório

O combustível nuclear tem sua vida útil limitada, devido às modificações que sofre em sua estrutura física e na sua composição química durante o tempo de permanência no reator.

O combustível nuclear é composto de elementos férteis e físséis. O ^{232}Th (fértil), por meio de reações de captura neutrônica, transforma-se no elemento físsil ^{233}U (nêutrons térmicos), ou em outros nuclídios, tais como: ^{232}U , ^{228}Th , ^{234}U (nêutrons rápidos). O ^{233}U , por sua vez, sofre fissão com nêutrons térmicos, ocasionando: a) liberação de energia, b) emissão de nêutrons (2 a 3) e c) formação de produtos de fissão.

O reprocessamento de combustíveis de tório é considerado parte integrante da economia para a implantação do ciclo completo. Tem por objetivo a recuperação do ^{232}Th não convertido e do ^{233}U produzido, ambos descontaminados dos produtos de fissão, que reduzem gradativamente a eficiência do reator. Essa fase do ciclo permite a refabricação e reutilização do elemento combustível.

O ciclo do combustível de tório (Figura 1)²³ compreende as fases percorridas pelo combustível, desde a mineração até a refabricação do combustível.

O reprocessamento visa a recuperação dos elementos férteis e físséis com elevado grau de pureza, exigindo que as impurezas sejam reduzidas a níveis de parte por milhão (ppm) ou de par-

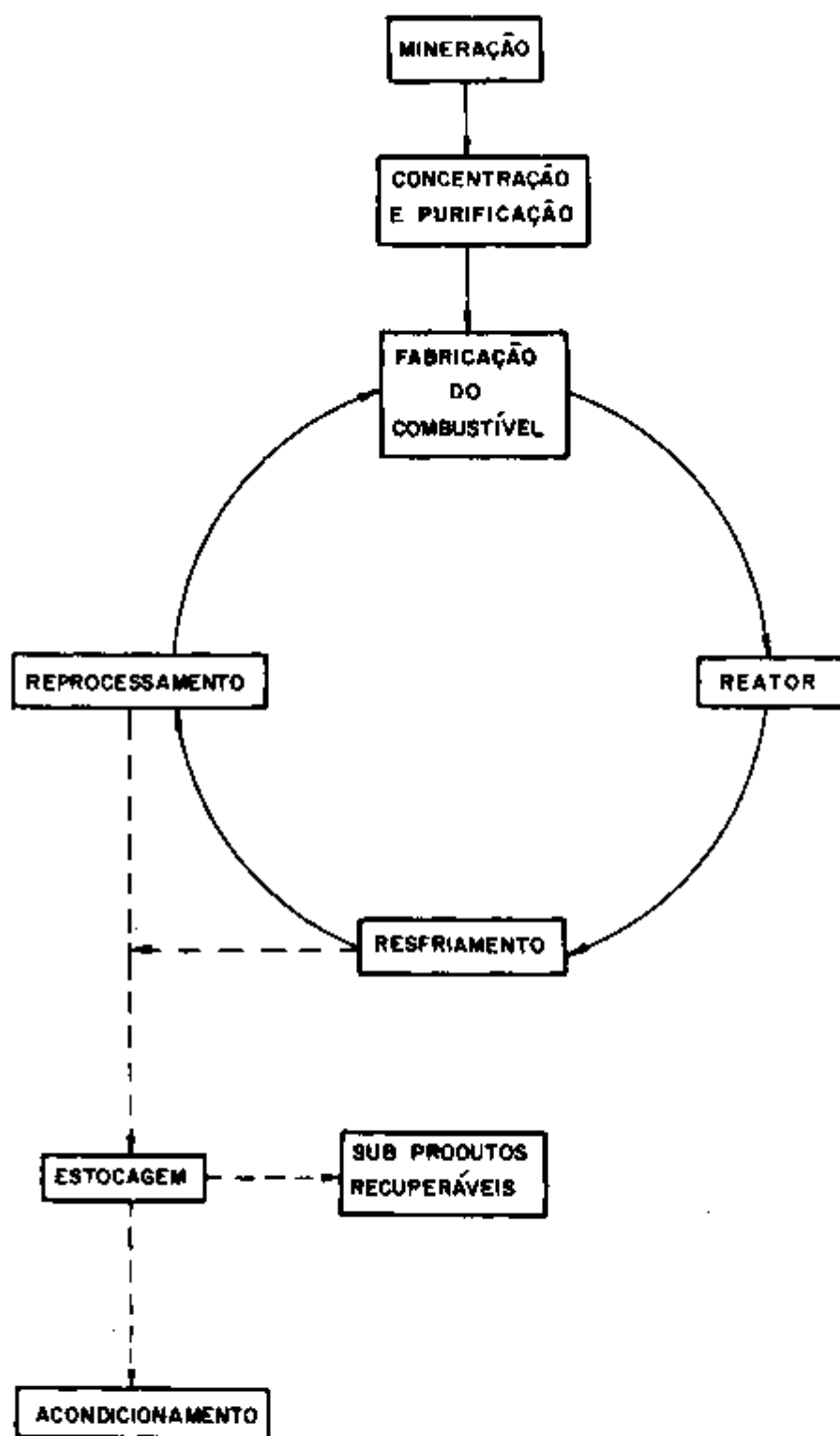


FIGURA 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO CICLO DO COMBUSTÍVEL DE TÓRIO

te por bilhão (ppb). As impurezas que estão presentes nas soluções de processo são os produtos de fissão de elevada radioatividade e os materiais estruturais, geralmente, provenientes do revestimento do elemento combustível.

A separação do ^{232}Th e do ^{233}U pode ser conseguida utilizando-se métodos químicos, apesar da semelhança entre suas propriedades químicas.

Para a produção de reatores de potência de ^{232}Th - ^{233}U , economicamente viáveis, são importantes que no reprocessamento, o processo químico promova a recuperação de mais de 99% de ^{233}U e ^{232}Th , que a descontaminação do urânio-233 e do tório-232 dos produtos de fissão seja elevada e que a operação, com curtos períodos de decaimento, seja desenvolvida com o máximo de segurança e confiabilidade.

Alguns dos fatores que definem a escolha dos fluxogramas e dos solventes mais convenientes para o processamento químico são: o nível de radiação, a importância na recuperação do ^{233}U , o tempo de resfriamento e o processo de fabricação do combustível.

A escolha da tecnologia de extração com solventes, para o processo global de tratamento do tório irradiado, baseia-se na possibilidade do desenvolvimento das operações por controle remoto com o mínimo de intervenções para a manutenção, além da grande eficiência demonstrada pelos contactores de múltiplos estágios com elevado rendimento de separação.

A escolha do solvente é baseada nos seguintes critérios:

- a) baixa afinidade do solvente com os produtos de fissão e demais contaminantes,
- b) alta afinidade do solvente com os elementos de interesse (U, Pu e Th),

- c) baixa solubilidade em soluções aquosas,
- d) baixa pressão de vapor e alto ponto de fulgor,
- e) alta estabilidade química e resistência as radiações,
- f) densidade, viscosidade e tensão interfacial compatíveis com o sistema,
- g) baixa capacidade de corrosão,
- h) baixa toxicidade,
- i) facilidade de purificação para reutilização,
- j) disponibilidade no mercado a preço razoável.

Dentre os vários solventes orgânicos, o fosfato de tri-n-butila (TBP) é o que mais se aproxima dos critérios mencionados. É, portanto, o agente extrator mais eficaz na recuperação dos actinídeos dos combustíveis irradiados, tanto na recuperação de urânio quanto na recuperação de tório.

O reprocessamento de combustíveis de tório compreende as seguintes operações:

1) Transporte: o conjunto de elementos combustíveis após sua retirada do reator é imediatamente transportado para uma piscina de desativação em castelos de chumbo e, posteriormente, é enviado para a instalação de reprocessamento.

2) Período de desativação: ou resfriamento compreende o período entre a descarga do reator e o tratamento químico e/ou mecânico. Este período permite a redução das atividades dos produtos de fissão e a transformação do protactínio-233 (produto de irradiação) em urânio-233 (produto de decaimento).

3) Operações preliminares ("head end"): o "head end" compreende o dismantelamento químico e/ou mecânico, a dissolução dos elementos combustíveis com reagente Thorex (HNO_3 13M, HF 0,05M e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M), os pré-tratamentos químicos adicionais termi-

nando com o ajuste da alimentação em relação à concentração dos actinídeos e a acidez livre da solução. Esta solução seguirá para o primeiro ciclo de descontaminação, primeira fase do processo de separação por extração com solventes.

4) Ciclos de separação e purificação: no primeiro ciclo de extração, ocorre a extração do tório-232 e/ou do urânio-233, a reversão seletiva do tório e a reversão do urânio. Normalmente, existem mais dois ciclos (um para o urânio e outro para o tório) que permitem a descontaminação requerida para cada produto. Operações finais ("tail end") fornecem a descontaminação adicional, permitindo o manuseio direto dos produtos. Na Figura 2 tem-se um esquema geral com as principais fases envolvidas no tratamento de combustíveis nucleares.

I.2. Objetivo

Com a finalidade de se obter novas fontes de energia e em vista do fato de que o Brasil possui grandes reservas de tório, o Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), vem se esforçando no sentido de desenvolver no Brasil a tecnologia do ciclo do tório. O Projeto Re-processamento, por sua vez, vem absorvendo e implantando a tecnologia do tratamento de combustíveis irradiados. Assim sendo, este trabalho faz parte dos objetivos do Projeto, já que leva ao estabelecimento das melhores condições para a elaboração de um fluxograma para a separação de microquantidades de urânio em soluções de tório. Este fluxograma pode ser adaptado de modo a permitir a recuperação de urânio-233 de combustíveis de tório irradiado.

O objetivo imediato deste trabalho é, portanto, verificar o comportamento de extração do urânio e do tório no sistema fosfato de tri-n-butila/varsol, a fim de se estabelecer as melhores condições para a separação U/Th.

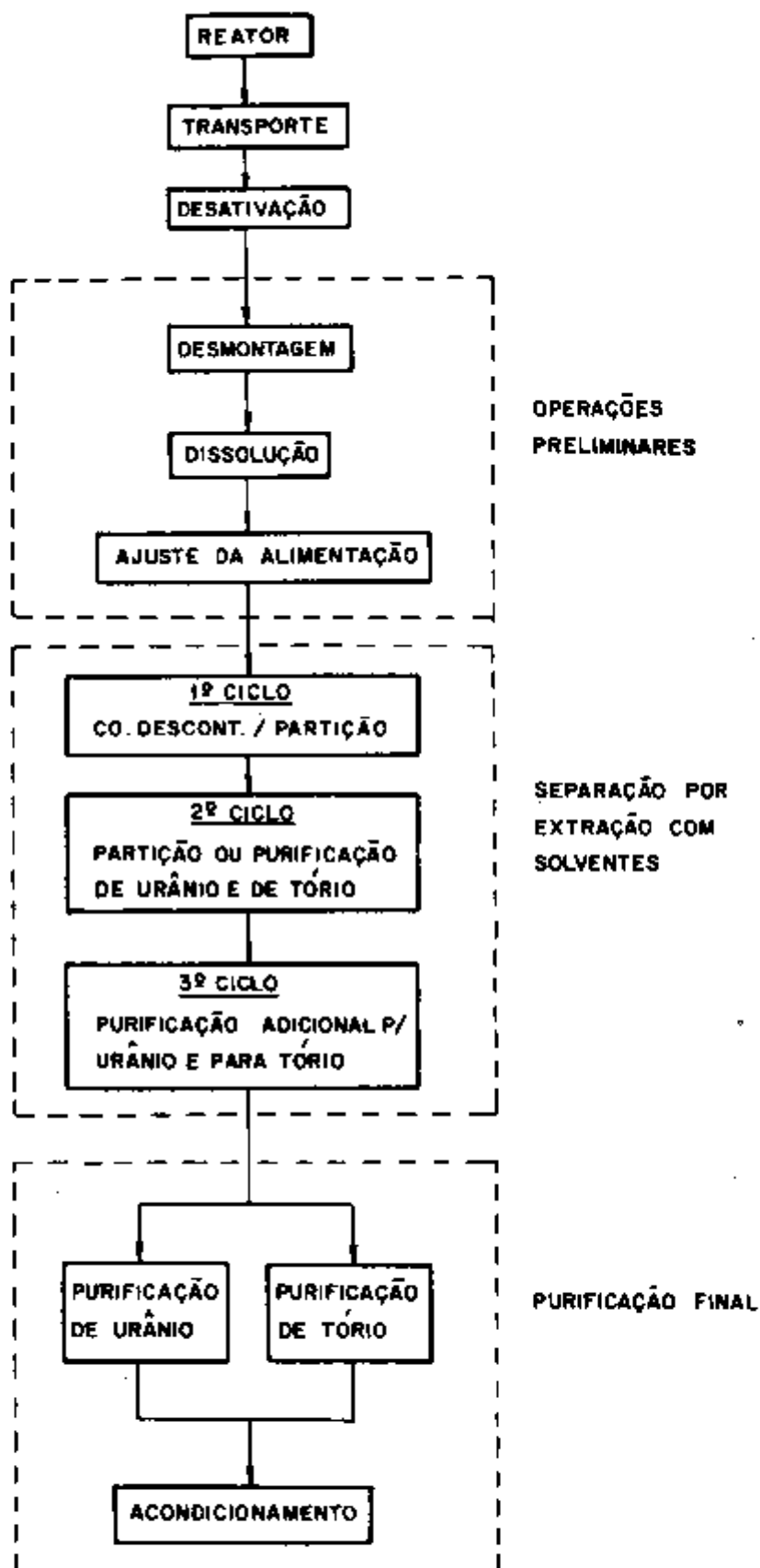


FIGURA 2: ESQUEMA GERAL DAS PRINCIPAIS FASES DO TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS IRRADIADOS

II. CONSIDERAÇÕES SOBRE O REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO

II.1. Diferenças entre o Reprocessamento de Combustíveis de Tório e de Urânio

O reprocessamento de combustíveis de tório difere do reprocessamento de combustíveis de urânio nos seguintes aspectos⁴⁷:

(i) os combustíveis de tório requerem condições mais enérgicas de dissolução e têm uma taxa de dissolução menor do que o correspondente para combustíveis de urânio^{21,47},

(ii) a solução proveniente da dissolução requer uma fase de ajuste da alimentação para remover o excesso de ácido usado na dissolução e, também, para eliminar parte do ácido produzido pela hidrólise dos sais de tório²¹. Esta fase é indispensável quando se quer obter a condição de deficiência em ácido* para que a solução possa ser usada como alimentação na etapa de separação por extração com solventes⁴⁷,

(iii) a distribuição (D) do tório em TBP é menos favorável quando comparada com a do urânio, e existem restrições na concentração de tório na fase orgânica de modo a evitar a formação da terceira fase ou segunda fase orgânica³³.

II.2. Período de Resfriamento

No reprocessamento de combustíveis de tório existem, es-

* Solução deficiente em ácido é aquela na qual ocorre uma deficiência em ácido livre ou íons nitrato em soluções de nitrato^{8,16}.

sencialmente, quatro produtos a serem considerados: tório-232, urânio-233, protactínio-233 e os produtos de fissão, os dois últimos sendo tratados como resíduos¹⁶.

O precursor do ^{233}U , o ^{233}Pa , tem uma meia vida de 27,4 dias; devido a esta característica, é necessário que o tempo de resfriamento seja particularmente longo (200 a 300 dias) quando se pretende a formação de ^{233}U . Por conseguinte, tem-se a diminuição da atividade β - γ do ^{233}Pa que contribui com aproximadamente 95% da radioatividade β - γ total no tório irradiado^{15,16}.

Durante a irradiação do tório há formação de ^{234}Th , cuja meia vida é de 24,1 dias (Figura 3), o que reforça a necessidade de um período de desativação longo¹⁵. Entretanto, como pode ser visto na Figura 4, há também a formação do ^{228}Th , pelo decaimento α do ^{232}U , que se forma durante a irradiação do ^{232}Th , quando se tem um fluxo elevado de nêutrons rápidos^{21,47}.

Há, portanto, um compromisso entre a formação de ^{233}U e os acúmulos de ^{228}Th , daí ser preferível o tratamento após um período de desativação não muito longo, mesmo que hajam perdas de ^{233}U .

Outra maneira de se diminuir a formação de ^{232}U é a utilização de curtos períodos de irradiação, devido aos nêutrons rápidos provenientes da fissão do ^{233}U .

O ^{232}U decai por emissão alfa dando origem ao ^{228}Th que por emissões alfa sucessivas e decaimento beta, dá origem a nuclídeos de meias-vidas curtas, como o ^{212}Bi e o ^{208}Tl , emissores gama de alta energia^{21,47,53} (Figura 4).

A energia gama de 2,2 MeV que acompanha o decaimento beta do ^{212}Bi e a de 2,6 MeV do ^{208}Tl aumentam as atividades dos produtos, mesmo com poucas semanas de estocagem, exigindo uma

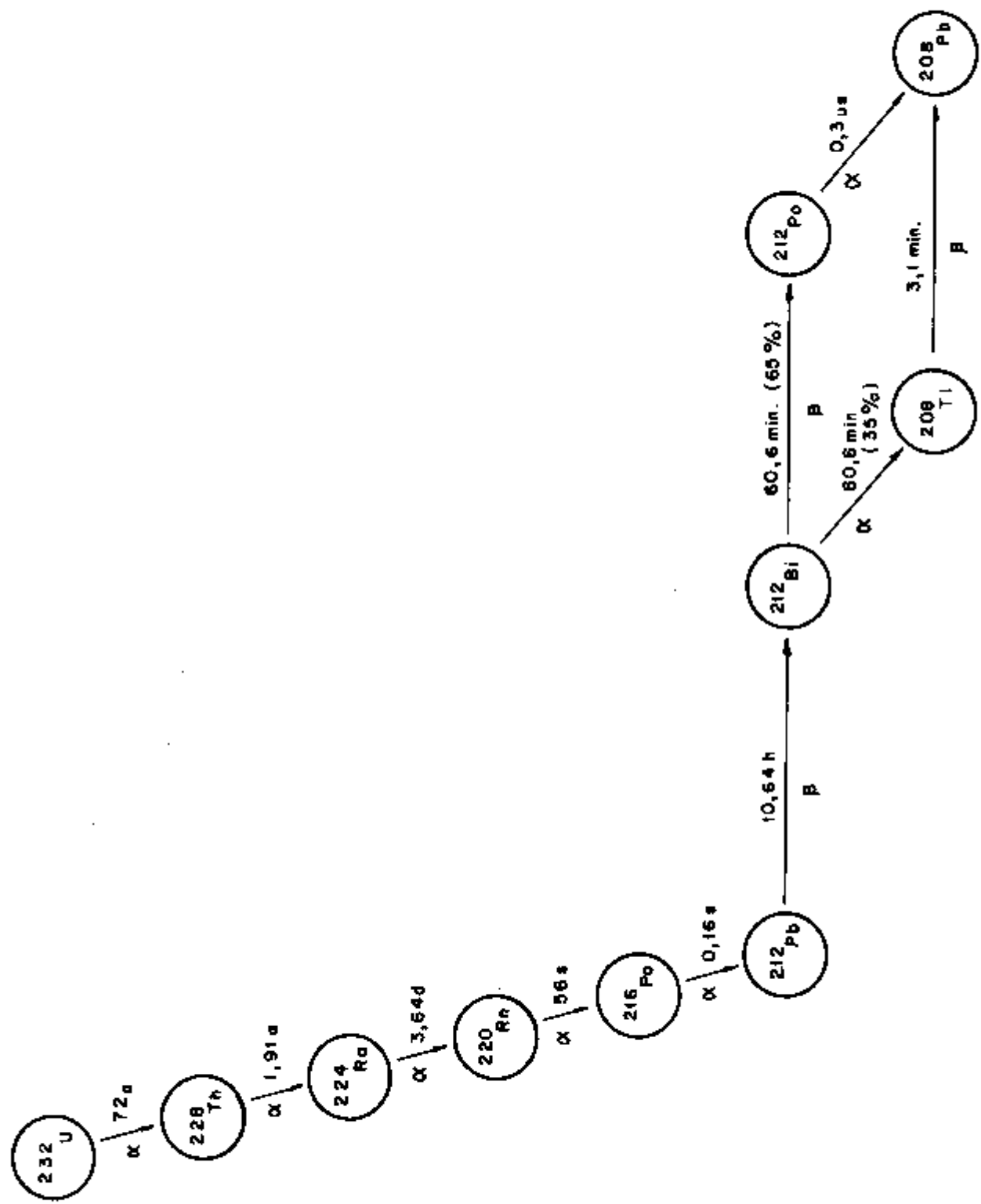


FIGURA 4: CADEIA DE DECAIMENTO DO ^{232}U

blindagem apreciável e impedindo o manuseio direto dos produtos^{7,53}.

A atividade permissível (beta e gama) do tório recuperado e purificado pelo reprocessamento não deve ultrapassar a atividade do tório natural em equilíbrio com seus produtos de decaimento. Estas atividades são:

$$\beta = 6,44 \mu\text{Ci/g} \quad \text{e} \quad \gamma = 0,11 \mu\text{Ci/g}$$

No caso do urânio as considerações são as mesmas, e as atividades são:

$$\beta = 0,67 \mu\text{Ci/g} \quad \text{e} \quad \gamma = 0,16 \mu\text{Ci/g}$$

O período de desativação dos combustíveis de tório tem uma posição de destaque dentro do reprocessamento pois, a presença de ^{232}U e ^{228}Th nos produtos finais podem causar um aumento progressivo da atividade e, também, diluição isotópica^{16,21}.

A ordem de separação dos produtos vai depender do tempo de decaimento do material combustível, do tempo de irradiação, da taxa de queima ou "burn-up", do tipo de elemento combustível, dos fatores de descontaminação requeridos e da eficiência na recuperação dos elementos desejados¹⁶.

Tendo-se em vista a redução dos riscos contra a radiação, e conseqüentemente, a minimização da proteção biológica, a ordem preferencial será^{15,16}:

1) a separação inicial do ^{233}Pa e dos produtos de fissão altamente radioativos ou de alta seção de choque de absorção, do ^{232}Th e do ^{233}U ,

2) separação do ^{232}Th do ^{233}U ,

3) purificação do ^{233}U e do ^{232}Th .

O processo de separação, de um modo geral, deve apresentar alta seletividade, alta estabilidade química e radioquímica, baixos níveis de corrosão, operações contínuas³⁵ desenvolvidas com o máximo de segurança e custos operacionais compatíveis. Nessas condições deve-se obter no final do processo, ^{232}Th e ^{233}U descontaminados dos produtos de fissão por um fator de descontaminação (F.D.)* de aproximadamente 10^6 e com uma perda de materiais físséis e férteis inferior a 0,1%.

II.3. Processos Utilizados no Reprocessamento de Combustíveis de Tório

Como decorrência dos bons resultados obtidos no reprocessamento de combustíveis de urânio usando a técnica de extração com solventes, vários estudos foram desenvolvidos com o propósito de se utilizar a mesma técnica para o reprocessamento de combustíveis de tório.

Assim, dentre aqueles de melhor desempenho, tem-se:

- 1) Processo Hexona-23^{9, 50}
- 2) Processo TBP-23 ou Interim-23^{7, 9, 50}
- 3) Processo Thorex nº. 1⁵⁰
- 4) Processo TBP³
- 5) Processo Thorex Convencional^{7, 47, 50}
- 6) Processo Thorex Ácido^{5, 7, 25, 39, 40, 41, 42, 46}
- 7) Processo Thorex Dois Ciclos²⁸

*O fator de descontaminação refere-se à redução da atividade dos produtos de fissão, do início para o fim do processo.

11.3.1. Processo Hexona- ^{233}U

Este processo foi desenvolvido para a recuperação específica do ^{233}U de combustíveis de tório irradiado. O nitrato de tório, por ser relativamente insolúvel no solvente, permanece na fase aquosa juntamente com o ^{233}Pa e os produtos de fissão, os quais são lançados nos resíduos radioativos de alta atividade.

As desvantagens do processo Hexona com relação aos processos que empregam o fosfato de tri-n-butila, são:

a) longos períodos de resfriamento (200 dias ou mais) para permitir que o ^{233}Pa decaia completamente a ^{233}U , já que a separação do ^{233}Pa não é efetivada,

b) o processo não permite a recuperação do tório dos resíduos devido a baixa distribuição do nitrato de tório em hexona,

c) a hexona demonstra instabilidade química quando em contacto com soluções concentradas de ácido nítrico; desta forma, a sua utilização é limitada, pois, com o uso prolongado sua decomposição aumenta ocasionando reações violentas¹⁰.

O TBP oferece as seguintes vantagens em relação aos outros possíveis solventes:

- a) altos fatores de descontaminação β - γ ¹⁰,
- b) maior ponto de fulgor¹⁰,
- c) maior estabilidade química em relação a altas concentrações de HNO_3 ^{10, 17, 32},
- d) menor solubilidade mútua entre as fases e maior seletividade na extração dos actinídeos^{10, 16, 32},
- e) o TBP é um produto comercial que pode ser obtido em grandes quantidades³²,

- f) mantém-se como líquido durante uma grande faixa de temperatura (-78 a 289^oC), além de não ser volátil à temperatura ambiente,
- g) é de fácil recuperação³²,
- h) tem uma estabilidade satisfatória frente a radiação.

As impurezas produzidas pela radiólise do solvente, particularmente os ácidos mono e dibutil fosfóricos, podem ser removidos por tratamento alcalino. Deste modo, as suas desvantagens são, certamente, sua alta viscosidade (3,41 cp à 25^oC) e sua densidade (0,973 g/cm³) similar a da água (0,997 g/cm³), ambas podendo ser superadas pela diluição do agente extrator com um composto inerte adequado³².

II.3.2. Processo TBP-23 ou Interim-23²⁶

O processo TBP-23 utiliza TBP como agente extrator e como diluente um hidrocarboneto alifático, isento de compostos aromáticos (concentração de TBP 1,5 a 10%), para a recuperação de urânio-233.

O $Al(NO_3)_3$ é usado como agente salificador. O tório segue junto com o protactínio e com os produtos de fissão para o resíduo aquoso.

A vantagem deste processo sobre o hexona-23 é a alta descontaminação obtida para o urânio-233 com relação ao tório e os produtos de fissão, mesmo para combustíveis com curto período de resfriamento, isto é, com elevada atividade. Suas desvantagens são: a não recuperação do tório e a formação de grandes volumes de efluentes.

II.3.3. Processo Thorex nº 1⁵⁰

Este processo recupera o ^{233}Pa , o ^{233}U e o ^{232}Th , com o uso de três solventes: o diisobutil-carbinol para a extração do protactínio, o TBP 5% - querosene para a extração do urânio e TBP 45% - benzeno 15% - querosene 40% para a extração do tório.

A grande desvantagem deste processo está na sua complexidade com o uso de diferentes solventes, o que ocasiona um grande volume de resíduos além de onerar os custos gerais do processo.

II.3.4. Processo TBP^{31, 52}

Neste processo separa-se, inicialmente, o ^{233}U com TBP 5% - diluente e, em seguida, o ^{232}Th é separado do ^{233}Pa e dos produtos de fissão com TBP 40% - diluente. Em ambos os casos, usa-se o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como agente salificador.

A vantagem deste processo sobre o anterior é que se utiliza apenas o TBP como extractante reduzindo-se, assim, o custo do tratamento do solvente e, por conseguinte, os custos do processo.

II.3.5. Processo Thorex Convencional^{7, 47}

O processo foi desenvolvido para a recuperação e descontaminação de tório-232, urânio-233 e protactínio-233 de combustíveis de tório irradiado. Ele emprega $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como agente salificador e TBP 42,5% - diluente como solvente⁴⁷.

Adapta-se apenas para combustíveis de tório (metálico óxido e oxicarbonatos) com revestimento de alumínio, mas não é a

dequado para combustíveis de reatores de potência que são submetidos a altas temperaturas e requerem aço inoxidável ou ligas de zircônio como revestimento do elemento combustível⁷.

II.3.6. Processo Thorex Ácido^{7, 39, 40, 49}

O processo Thorex Ácido, foi desenvolvido em resposta a preocupação com a disposição dos resíduos altamente radioativos bem como, a necessidade de se processar elementos combustíveis de reatores de potência revestidos com aço inoxidável⁷.

As principais diferenças entre o processo Thorex Ácido e o processo Thorex Convencional é o uso de TBP 30% como extractante e HNO_3 como agente salificador⁴⁹.

As vantagens pretendidas com este processo são: aumento da capacidade de processamento, elevação nos fatores de descontaminação e redução dos volumes de efluentes⁴⁹. Há uma redução de 1:10 nos volumes dos resíduos quando comparado com os outros processos. Além disso, o HNO_3 atua como agente salificador sem diminuir a descontaminação dos produtos de fissão ou aumentar as perdas na fase aquosa⁴⁰.

O fator de descontaminação alcançado neste processo é ligeiramente superior ao obtido no processo Thorex Convencional.

II.3.7. Processo Thorex Dois Ciclos^{2R}

O desenvolvimento deste tipo de fluxograma surgiu devido a necessidade de se reprocessar combustíveis de tório com um conteúdo de urânio-233 acima de 20% e com uma taxa de queima média de 100.000 MWd/t.

A grande quantidade de produtos de fissão causa a formação de precipitados durante o ajuste da alimentação, em deficiência em ácido (principalmente ZrO_2 -hidratado), o que ocasiona a introdução de uma fase de filtração ou centrifugação no processo. Ambos os métodos resultam em perdas de urânio e tório no precipitado³⁹.

A remoção do precipitado é indesejável no reprocessamento. Assim, realizaram-se estudos com alimentações ácidas nas quais o zircônio permanece solúvel durante a desnitração. Verificou-se que o ZrO_2 não precipita, se o conteúdo em ácido na alimentação for superior a $0,7 M$ ³⁹.

Neste processo, o tório-232 e o urânio-233 são co-extraídos com TBP 30% - diluente de uma alimentação ácida e revertidos conjuntamente no primeiro ciclo. Desta maneira, os produtos de fissão são separados em tal extensão que no segundo ciclo pode-se utilizar uma alimentação deficiente em ácido sem que hajam problemas com a formação de precipitados²⁸.

Se for introduzido mais um ciclo para a purificação adicional de urânio, obtém-se um fator de descontaminação global para o urânio da ordem de 10^7 ²⁸.

III. ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NO REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO

III.1. Comportamento Químico do Urânio

O nitrato de urânio pode ser extraído de uma solução aquosa por um grande número de solventes; éteres, ésteres e cetonas que possuem um átomo de oxigênio doador de grande importância nos processos de extração.

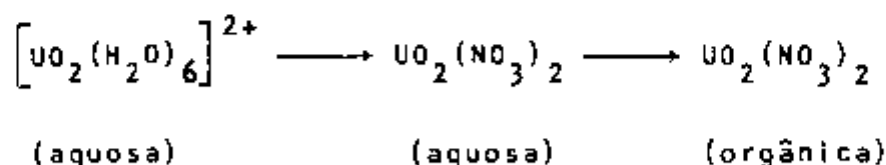
Em uma solução aquosa de nitrato de urânio estão presentes não somente íons hidratados do tipo UO_2^{2+} mas também uma série de espécies complexas de nitratos hidratados do tipo $[UO_2NO_3]^+$, $UO_2(NO_3)_2$ e $[UO_2(NO_3)_3]^-$, que a temperatura ambiente existem em equilíbrio dinâmico¹³. A formação destes complexos de nitratos depende da presença de íons nitratos, que nas soluções de alimentação podem existir sob a forma de HNO_3 ou outros nitratos adicionados a fim de deslocar o equilíbrio na direção da forma molecular $UO_2(NO_3)_2$, forma extraída por TBP¹⁰.

A forma $[UO_2NO_3]^+$ predomina em concentrações de NO_3^- próximas a 4M e as formas $UO_2(NO_3)_2$ e $[UO_2(NO_3)_3]^-$ são solúveis em muitos solventes orgânicos, tanto que pela simples agitação da solução aquosa com um solvente orgânico adequado, em poucos segundos uma fração substancial do total de urânio é transferida para a fase orgânica¹³.

A distribuição do urânio nos solventes orgânicos depende¹³:

- das constantes de formação dos complexos de nitrato tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica e,
- da solubilidade dos complexos em ambas as fases.

Verificou-se que em solventes que possuem baixa constante dielétrica, a solubilidade do dinitrato e, mais particularmente, do trinitrato é consideravelmente maior. De um modo geral, durante o contacto das fases ocorre a seguinte sequência¹³:



Após a extração, a fase orgânica contém não somente moléculas orgânicas mas também água e ácido nítrico. A transferência de nitrato de urânio para a fase orgânica é acompanhada por moléculas de água, indicando que o nitrato de urânio pode existir nos solventes orgânicos como complexos de aquo-nitratos.

De um modo geral, supõe-se que a extração se desenvolve em dois estágios: primeiramente, a transferência de complexos nos quais o aquogruppo está presente na forma de complexos coordenados; segundo, o deslocamento desses aquogruppos por moléculas do solvente, provavelmente, com uma baixa velocidade de reação.

III.2. Comportamento Químico do Tório

Em solução aquosa, o tório existe somente no estado de oxidação + 4, como íon Th^{4+} ⁵⁰ e, sendo altamente carregado, está sujeito a hidrólise e a extensa formação de complexos^{24, 38, 49}. O tório, em solução, pode ser considerado estável com relação a hidrólise até uma concentração de HNO_3 de 0,001M (pH=3)³⁸, acima

deste valor a distribuição começa a diminuir¹⁷.

O nitrato de tório, por ser muito higroscópico, é usualmente obtido como um sal hidratado $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, muito solúvel em água, até mesmo em altas temperaturas³⁸. Este complexo pode ser extraído de uma solução aquosa por um grande número de solventes orgânicos, tais como: álcoois, cetonas, éteres e ésteres^{31, 38}.

O nitrato de tório, que em solução aquosa encontra-se altamente ionizado, combina-se com o TBP para formar, na fase orgânica, moléculas neutras de fórmula $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$. A extração será favorecida, se a concentração de nitrato for alta e, portanto, em processos de extração de tório, deve-se adicionar HNO_3 ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à solução aquosa, a fim de se obter um efeito de salificação³⁴. Estes coadjuvantes salinos são muito empregados nos processos de extração de modo a se obter um transporte mais eficiente da molécula do soluto para a fase orgânica.

A distribuição do tório diminui quando a solução de alimentação torna-se deficiente em ácido, provavelmente, devido a hidrólise do nitrato de tório³³. Nestas condições não há competição entre o HNO_3 e o íon UO_2^{2+} pelo TBP livre. Com a hidrólise do tório ocorre a liberação de íons nitrato que tem o efeito de agente salificador³³. Nas soluções deficientes em ácido encontram-se quantidades de sais "básicos" tais como o $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Th}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_7$, entretanto, elas se comportam como soluções ácidas, isto é, o seu pH é de 2 a 4^{15, 16}.

O tório metálico é atacado por ácidos inorgânicos comuns, mas a dissolução só é completa em presença de traços de íons fluoreto que atuam como catalizador³¹.

O ThO_2 pode ser dissolvido em condições idênticas as

do tório metálico, mas a sua dissolução é mais lenta. Isto indica que se forma um filme de óxido que recobre o metal, impedindo o ataque pelo ácido nítrico. O íon fluoreto penetra no filme, favorecendo o ataque do ácido ao metal⁵².

A presença do íon fluoreto, adicionado a solução para auxiliar a dissolução do metal, diminui a distribuição do tório³³. Em baixas concentrações de tório, ocorre a precipitação do ThF_4 a menos que se adicione $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para complexar o íon fluoreto⁵².

Na extração de tório é essencial que o diluente seja livre de compostos aromáticos para prevenir a formação de duas fases na corrente orgânica⁹.

III.3. Revisão Bibliográfica Sumária

O sistema nitrato é aquele que melhor se conduz na separação de urânio e tório com TBP. O HNO_3 tem um efeito favorável sobre os coeficientes de distribuição do tório e do urânio e um efeito adverso sobre o coeficiente de distribuição das terras raras²⁷, dos produtos de fissão^{11, 10} e do protactínio. Teoricamente, a concentração de HNO_3 deveria ser tão alta quanto possível, mas na prática, há limitações tais que obrigam a um ajuste de acidez de acordo com o produto e a pureza desejados.

O custo da recuperação de HNO_3 dos resíduos aquosos e o custo da perda do ácido são restrições significativas. Por outro lado, o HNO_3 é extraído pelo TBP^{16, 18, 27, 44, 45}.

O HNO_3 e os sais de nitrato podem ser usados como agentes salificadores⁸ nos processos de separação de U e Th, por extração com solventes, fornecendo íons nitrato que deslocam o e-

quilíbrio no sentido de aumentar os coeficientes de distribuição dos metais. O HNO_3 tem as seguintes vantagens sobre os sais de nitrato:

- há disponibilidade de grandes quantidades de HNO_3 a preços mais baixos do que os sais de nitrato usualmente utilizados para salificação.

- O HNO_3 pode ser recuperado do resíduo aquoso por destilação, reduzindo o volume de resíduos a serem estocados^{5,40}.

- evita a introdução de outros reagentes estranhos ao processo.

RAYNEY & MOORE⁴⁰ e KÜCHLER e colaboradores^{26,27} estudaram a melhor condição para a solução de alimentação e ambos os autores concluíram que a deficiência em ácido aumenta a descontaminação na separação e purificação de urânio-233 e, principalmente, tório-232. A grande maioria dos produtos de fissão (Zr-Nb, Pa e os elementos das terras raras) existem como espécies básicas de baixa distribuição em TBP.

SATO^{44,45} e ALCOCK e colaboradores¹ estudaram a influência da concentração de HNO_3 sobre a distribuição do urânio. Os resultados indicaram que a distribuição do urânio aumenta com o aumento da concentração de HNO_3 , até um máximo que depende das concentrações de U e de TBP utilizadas. Acima deste valor máximo, a distribuição diminui³². No caso do tório foi observado o mesmo comportamento em estudos feitos por HESFORD¹⁷, EWING¹², HOGG¹⁸ e GERMAIN¹⁴.

SRINIVASAN⁴⁹, EWING¹² e SIDDALL⁴⁸, estudaram a influência da concentração de tório sobre a sua distribuição em TBP. Concluíram que a distribuição aumenta até aproximadamente 100 gTh/l na fase aquosa. Em baixa acidez, a distribuição aumenta com o au-

mento da concentração de tório. Em concentrações mais elevadas ($\approx 1M$) de HNO_3 , o aumento da concentração de tório tem pouca influência sobre a extração. Conseqüentemente, quando a acidez é muito alta a extração diminui com o aumento da concentração de tório.

Outro fato indesejável em altas concentrações de tório, nas operações de extração com solventes, é a formação da 2.^a fase orgânica³⁴.

SATO⁴¹ estudou a influência da concentração de nitrato de urânio sobre o seu coeficiente de distribuição, a partir da extração de soluções de nitrato de urânio de várias concentrações (1 a 650 gU/l) e contendo HNO_3 6M, com TBP 19% - querosene a 20°C. Os resultados mostraram que abaixo de 10 gU/l alcança-se mais de 97% de extração.

Quando a concentração de nitrato de urânio é baixa, a quantidade de TBP disponível é mais do que suficiente para complexar o nitrato de urânio e, conseqüentemente, há uma transferência praticamente total do urânio presente na fase aquosa.

BAGAWDE e colaboradores² estudaram a variação do coeficiente de distribuição do U(VI) e do HNO_3 no sistema TBP/dilúente- HNO_3 em função da temperatura (no intervalo de 10 a 60°C), empregando quatro concentrações de TBP (2,5 ; 5 ; 15 e 30%) e cinco concentrações de HNO_3 (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 e 4M). HORNER²⁰ estudou o efeito da temperatura na distribuição do U(VI) e do Pu(IV). Os testes foram realizados com fases aquosas de 0,3 ; 2 e 3M em HNO_3 , TBP 15% - dodecano e a faixa de temperatura estudada foi de 25 a 60°C.

Em ambos os casos observou-se que a extração do urânio(VI) por TBP é de natureza exotérmica, evidenciando-se pelo fa-

to de que a distribuição do urânio diminui com o aumento da temperatura. No caso do HNO_3 , o coeficiente de distribuição é afetado ligeiramente com o aumento da temperatura². Ainda para o urânio, o mesmo comportamento foi observado por SATO⁴⁴ em seus estudos no sistema TBP 19% - querosene e HNO_3 6M, num intervalo de 0 a 50°C.

PATIL e colaboradores³⁷ observaram o mesmo comportamento em relação a distribuição do tório, numa faixa de temperatura de 10 a 60°C, no sistema TBP 30% - xileno e HNO_3 3M.

SATO⁴⁵ estudou a influência da concentração de TBP sobre o coeficiente de distribuição do urânio com valores de TBP 19, 39, 58 e 93% em querosene e concentrações de HNO_3 de 0,03 a 12,96M. Concluiu que a distribuição do urânio aumenta com o aumento da percentagem de TBP no solvente, independentemente da acidez. O mesmo comportamento^{18,30} foi observado por BAGAWDE e colaboradores² e ALCOCK e colaboradores¹. EWING e colaboradores¹² e HESFORD e colaboradores¹⁷ obtiveram os mesmos resultados na extração do tório.

Os nitratos de actinídeos tetravalentes solvatados por TBP, como por exemplo o $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$, tem solubilidade limitada em hidrocarbonetos alifáticos, frequentemente, usados como diluentes para o TBP. Esta insolubilidade parcial pode ser a responsável pela formação da segunda fase orgânica³³.

Sob determinadas condições, o solvente tende a separar-se em duas fases, uma rica no solvato quase puro e outra constituída de uma mistura de TBP - diluente. Este comportamento é frequente em vários sistemas de extração^{17,27,32} e é conhecido como a formação da "terceira fase", sendo o fator limitante da concentração de um determinado soluto no solvente³⁴.

WELLS & NICHOLLS⁵², MCKAY & FLETCHER³³ e GRESKY¹⁶ observaram que a distribuição do nitrato de tório diminui quando há íons fluoreto nas soluções de processo¹⁹. O tório, quando em baixa concentração, forma com o fluoreto um complexo insolúvel (ThF_4). A precipitação do ThF_4 pode ser evitada mediante adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, que com os íons fluoreto formam complexos tais como AlF^{2+} , reduzindo a concentração de fluoreto de modo a não ocorrer a precipitação^{6, 33, 52}.

BENEDICT⁴ verificou que a adição de uma pequena concentração de íons fluoreto (0,001 a 0,005M) no contactor de partição, influi favoravelmente na partição Th-U, e também, reduz a precipitação do complexo Th-DBP no contactor de reversão do urânio.

IV. EQUIPAMENTOS, REAGENTES, MÉTODOS ANALÍTICOS

IV.1. Equipamentos

- Potenciômetro, tipo Titroprint, modelo E 475, com "dosimat" E 535 e agitador magnético E 549, marca Metrohm, Herisau, Suíça.
- Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 25, com unidade registradora, marca Beckman, U.S.A..
- Potenciômetro, modelo E 512, marca Metrohm, Herisau, Suíça.
- Espectrômetro de Raios-X Sequencial SRS-1, marca Siemens, Alemanha Ocidental.
- Balança analítica, modelo H 64, marca Mettler, Suíça.
- Tacômetro e cronômetro, marca Jaquet, Suíça.
- Extrações realizadas em um conjunto de 5 funis de separação cilíndricos com agitação mecânica, por meio de hastes de vidro e 5 motores, marca Janke & Kunkel, Alemanha Ocidental.

IV.2. Reagentes

IV.2.1. Nitrato de Uranilo

As soluções estoque de nitrato de uranilo foram preparadas a partir de U_3O_8 e do UO_3 , provenientes da calcinação do $(NH_4)_2U_2O_7$ de pureza nuclear, preparado na instalação piloto de purificação de urânio do Centro de Engenharia Química (IPEN).

As soluções utilizadas nos experimentos foram obtidas a partir das soluções estoque, por diluição e acerto das concentrações de urânio e HNO_3 .

IV.2.2. Nitrato de Tório

As soluções estoque de nitrato de tório foram preparadas a partir da dissolução dos cristais de $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$, de pureza nuclear, obtidos na instalação piloto de purificação do tório do Centro de Engenharia Química (IPEN).

Na parte experimental usaram-se soluções obtidas a partir da diluição das soluções estoque, nas condições de concentração e acidez livre necessárias a cada experimento.

IV.2.3. Fase Orgânica

Agente extrator: fosfato de tri-n-butila (TBP), marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

Diluyente: varsol; procedência: Esso Standard do Brasil. Composição aproximada: 18% de hidrocarbonetos aromáticos, 40% de hidrocarbonetos naftênicos e 42% de hidrocarbonetos parafínicos. O varsol foi usado sem qualquer tratamento prévio na preparação das fases orgânicas.

De acordo com cada experimento, as soluções orgânicas foram preparadas por diluição do TBP com varsol, em seguida, pré-equilibradas com o mesmo volume de soluções de HNO_3 de concentrações iguais àsquelas das fases aquosas dos experimentos.

IV.2.4. Outros Reagentes

- Nitrato de alumínio: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca J.T. Baker, procedência: U.S.A., grau analítico.
- Ácido fluorídrico: HF, marca E. Merck, Darmstadt, Alemanha, grau analítico.
- Ácido nítrico: HNO_3 , marca E. Merck, Brasil, grau analítico.

IV.3. Métodos Analíticos

IV.3.1. Determinação Volumétrica do Urânio por Potenciometria

O método baseia-se na complexação do íon urânio UO_2^{2+} com uma solução de oxalato de potássio.

A análise de urânio é realizada por titulação potenciométrica indireta do íon H^+ , usando-se eletrodo combinado de vidro e de calomelano (referência). O conjunto é associado a um titulador automático que fornece os volumes de NaOH consumidos. A determinação do ponto de equivalência é calculada por intermédio do nomograma de Fortuin.

O método é utilizado para concentrações de 5 a 200 $\mu\text{g/l}$.

IV.3.2. Determinação Volumétrica do Tório por Potenciometria

O método de determinação de tório baseia-se na formação de complexos com o ácido etileno-diaminotetracético (EDTA). A determinação é realizada em pH 2,8, utilizando-se eletrodos de Pt-calomelano, solução padrão de EDTA e solução padrão de cloreto férrico, onde o Fe^{3+} reage com o EDTA, tornando nítido o ponto de equivalência.

O método se aplica para soluções de tório no intervalo de 2 a 150 gTh/l.

IV.3.3. Determinação da Acidez Livre por Potenciometria

Determinou-se a acidez livre por titulação direta com NaOH, após a complexação do urânio ou do tório com oxalato de potássio.

IV.3.4. Determinação de Urânio(VI) por Espectrofotometria com DBM

Neste método, o urânio(VI) é complexado com o dibenzoil metano (DBM), resultando numa solução colorida, na qual se adiciona piridina para manter o pH na faixa de 1 a 3; esta solução é diluída com álcool etílico até o volume de 10 ml.

A concentração de U é determinada a partir da curva padrão, pela relação $C = A/K$ onde A é a absorvância da solução, para o comprimento de onda de 400 nm e K é uma constante determinada experimentalmente. Usa-se, como referência, a prova em branco dos reagentes.

Este método é indicado para concentrações de urânio no intervalo de 0,01 a 1 gU/l.

IV.3.5. Determinação de U(VI) por Espectrofotometria com H_2O_2

O método de determinação de urânio(VI) baseia-se na formação de complexos com a H_2O_2 .

O carbonato de sódio é adicionado à solução para manter o meio básico (pH = 11), em seguida, completa-se o volume com água destilada até 25 ml. Faz-se a leitura em 410 nm, usando-se como referência a prova em branco dos reagentes.

O método aplica-se a soluções com concentração de 1 a 5 gU/l.

IV.3.6. Determinação de Tório por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Nas análises por fluorescência de raios-X excitam-se os elétrons das camadas internas dos elementos por meio de um tubo de raios-X. Os elétrons, ao retornarem ao estado estacionário, emitem radiação-X fluorescente específica e com intensidade diretamente proporcional à concentração do elemento. A radiação, é, então, colimada de modo a incidir sobre o cristal analisador, onde sofre dispersão. A radiação refletida pelo cristal é recolhida pelo detector, medindo-se a intensidade em um analisador de pulsos. A concentração do tório é determinada a partir de uma curva de calibração obtida nas mesmas condições da amostra.

As amostras para análise são diluídas com solução de estrôncio, que atua como padrão interno, em seguida, são preparadas em papel de filtro. Para a excitação usou-se um tubo de tungstênio.

Este método permite a determinação de soluções com concentrações de 1 a 200 gTh/l.

IV.4. Experimentos de Extração

Todos os experimentos foram realizados segundo um procedimento padrão, que consistiu do contacto entre as fases aquosa e orgânica, com agitação mecânica controlada por tacômetro, em funis de separação cilíndricos, termostatizados a $\pm 25^{\circ}\text{C}$. Decantadas as fases, ambas foram filtradas sobre papel de filtro faixa preta, determinando-se, em seguida, a concentração dos elementos em ambas as fases.

IV.5. Abreviação dos Termos Utilizados neste Trabalho

- F.A. = fase aquosa
- F.O. = fase orgânica
- $|\text{H}|_a$ = concentração de HNO_3 na fase aquosa (M)
- $|\text{U}|_a$ = concentração de urânio na fase aquosa (M ou g/l)
- $|\text{Th}|_a$ = concentração de tório na fase aquosa (M ou g/l)
- $|\text{Al}|_a$ = concentração de alumínio na fase aquosa (M)
- $|\text{F}|_a$ = concentração de fluoreto na fase aquosa (M)
- $|\text{TBP}|^o$ = concentração de TBP na fase orgânica (% v/v)
- R_a^o = relação volumétrica entre a F.O. e a F.A.
- T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- t_c = tempo de contacto entre as fases (min)
- t_d = tempo de decantação entre as fases (min)
- v = velocidade de agitação (rpm)
- Th/U = relação de massa entre o tório e o urânio
- Al/F = relação de massa entre o alumínio e o fluoreto

- $\beta_{U/Th}$ = fator de separação entre o urânio e o tório
 $D_{(U)}$ = distribuição do urânio
 $D_{(Th)}$ = distribuição do tório
 $\%E_{(U)}$ = percentagem de extração de urânio
 $\%E_{(Th)}$ = percentagem de extração de tório

IV.6. Grandezas Utilizadas em Sistemas de Extração Líquido-Líquido

A extração com solventes é um processo no qual uma substância é transferida de uma fase líquida para outra fase líquida, de uma maneira definida, isto é, sua transferência obedece a uma lei denominada Lei de Distribuição.

Esta lei foi formulada por Nernst, com base nos experimentos anteriores de Berthelot e Jungfleisch. A lei postula que: "se uma substância dissolvida se distribui entre dois líquidos imiscíveis ou de pequena solubilidade mútua, a relação das concentrações do soluto em cada uma das fases, no equilíbrio e a uma dada temperatura, é independente da sua quantidade total". Em outras palavras: o soluto deve possuir um coeficiente de distribuição constante desde que ele tenha a mesma fórmula molecular nos dois solventes.

Esta lei de distribuição tal como foi apresentada por Nernst é sujeita a algumas críticas, sendo que há autores que apontam as seguintes restrições:

- 1- Não é rigorosa do ponto de vista termodinâmico.
- 2- É válida somente quando o soluto se apresenta, em ambas as fases, sob a mesma forma química.

A lei da distribuição para um determinado soluto X, que

se distribui entre duas fases distintas, a uma dada temperatura, é constante e expressa por:



A grandeza constante de distribuição (K_D), também chamada de coeficiente de partição²², não é aplicável quando o soluto se associa ou se dissocia em uma ou em ambas as fases. Os valores determinados, experimentalmente, para a relação das concentrações ou atividades termodinâmicas nas duas fases não serão independentes da concentração total do soluto.

Porém, uma vez que nas aplicações práticas de extração com solventes o interesse reside sobre a fração total do soluto em uma ou outra fase, sem levar em consideração seu modo de dissociação, associação ou interação com outras espécies dissolvidas, é oportuno distinguir esta fração como a razão de distribuição (D) do soluto. Os termos coeficiente de distribuição ou coeficiente de extração podem ser usados no lugar de razão de distribuição²².

A razão de distribuição (D) representa a distribuição total (estequiométrica) do componente de interesse entre as fases.

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

Tratando-se de sistemas onde as condições são ideais, isto é, onde as espécies não reagem entre si, nem com outros componentes, a razão de distribuição torna-se igual ao coeficiente de distribuição.

$$D = K_D$$

A percentagem de extração (%E) é outra grandeza extremamente importante para descrever o comportamento de um sistema de extração. Esta grandeza representa a percentagem da quantidade total do soluto que está presente na F.O. após a operação de extração.

$$\% E = \frac{\text{quantidade total do soluto na F.O.}}{\text{quantidade total do soluto inicialmente presente na F.A.}} \times 100$$

A percentagem de extração está relacionada com a razão de distribuição pela seguinte relação:

$$\% E = \frac{1000}{D + (V_a/V_o)}$$

O fator de separação (β) representa a facilidade ($\beta \gg 1$) ou a dificuldade ($\beta = 1$) em separar dois solutos (A e B) contidos na fase aquosa.

Esta grandeza é representada pela relação entre os coeficientes de partição dos solutos.

$$\beta_{(A/B)} = \frac{K_{DA}}{K_{DB}}$$

V. DADOS EXPERIMENTAIS

A finalidade deste trabalho é uma avaliação do comportamento de extração do urânio e do tório, em relação as variáveis do sistema.

Neste estudo, o critério adotado foi a variação sistemática de um parâmetro de cada vez, sendo que a medida em que se conhece a influência de cada variável o grau de complexidade aumenta, até que se atinja o objetivo inicialmente proposto.

Com a finalidade de se obter uma avaliação gradativa das variáveis envolvidas no processo e que por ventura poderiam afetar o comportamento dos elementos de interesse, o estudo foi dividido em duas partes.

Na primeira parte estudou-se o comportamento de extração do nitrato de urânio, e na segunda parte o do nitrato de tório, estabelecendo-se assim, as condições de máxima e mínima extração dos elementos pelo TBP-varsol, pela simples variação dos parâmetros.

Procurou-se com este estudo, determinar as condições que permitam a recuperação de ^{233}U , ^{232}Th ou de ambos, a partir de combustíveis de tório irradiados. Em todos os experimentos fixou-se os níveis das variáveis de modo a simular as condições reais das soluções obtidas por dissolução do combustível ou ThO_2 irradiados com reagente Thorex.

V.1. Estudo do Comportamento de Extração do Nitrato de Urânio com TBP-varsol

V.1.1. Determinação do Tempo de Equilíbrio para a Extração do $UO_2(NO_3)_2$ com TBP 30%-varsol

O processo Thorex Ácido é amplamente utilizado na recuperação e descontaminação do ^{233}U e do ^{232}Th de combustíveis de tório irradiados. A alimentação deste processo pode ser ácida ou deficiente em ácido, dependendo da taxa de queima e do grau de descontaminação desejado para os produtos. Normalmente, a fase aquosa tem a seguinte composição:

$$|Th|_a = 1 \text{ a } 1,5M$$

$$|U|_a = 0,046 \text{ a } 0,23M$$

$$|H|_a = 0,7 \text{ a } 1,1M \text{ (alimentação ácida) ou } \\ -0,15M \text{ (alimentação deficiente em ácido)}$$

$$|TBP|^o = 30\%$$

A utilização de uma alimentação deficiente em ácido é necessária quando se deseja a obtenção de altos fatores de descontaminação em relação aos produtos de fissão.

Partindo-se deste princípio, a fase aquosa escolhida para este experimento teve a seguinte composição: $|U|_a = 0,14M$; $|H|_a = 1,32M$ e a fase orgânica $|TBP|^o = 30\%$.

A relação de fases foi unitária, a velocidade de agitação 1500 rpm e a temperatura $25^{\circ}C$. O tempo de contacto entre as fases variou de 30 segundos a 20 minutos.

Observando-se a Figura 5, vê-se que a formação do solvato $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ é rápida (aproximadamente 1 minuto), mas por questão de segurança, fixou-se o tempo de contacto em 5 minutos,

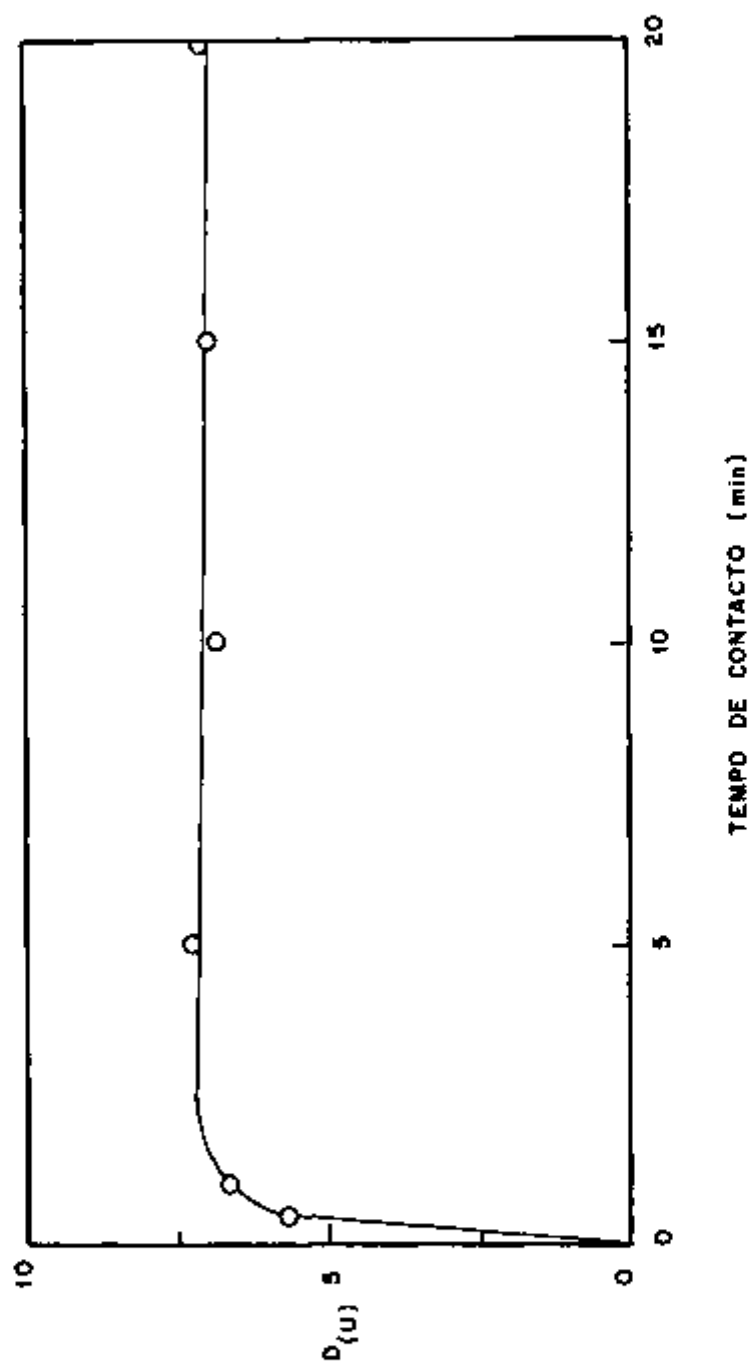


FIGURA 5: TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DE UO_2 (NO U_2) COM TBP 30% - VARSOL.
 $U_{10} = 0,14M$; $HI_{10} = 1,32M$; $R_{10} = 1$; $T = 25^{\circ}C$; $v = 1500$ rpm

para os demais experimentos.

V.1.2. Diagrama de Equilíbrio na Extração do Nitrato de Uranilo com TBP 30%-varsol

Os experimentos tiveram como objetivo a elaboração das curvas de equilíbrio, cuja finalidade é permitir uma avaliação do comportamento do urânio em relação a concentração de HNO_3 e a sua concentração inicial na fase aquosa de alimentação.

A concentração de urânio variou de 0,05 a 0,25M, mantendo-se constante a concentração de TBP na fase orgânica em 30% e variando-se a concentração de HNO_3 de 0,05 a 3M. A relação volumétrica entre as fases, a velocidade de agitação e a temperatura foram as mesmas do experimento anterior e o tempo de contacto foi de 5 minutos.

Na Figura 6, tem-se o diagrama de equilíbrio e nota-se que a distribuição do urânio é sensível ao aumento das concentrações de U e de HNO_3 .

De acordo com a Figura 7, observa-se que, quando se aumenta a concentração do nitrato de uranilo na fase aquosa de alimentação ocorrem dois efeitos simultâneos. Primeiro, há um aumento de íons nitrato na fase aquosa e portanto, um aumento da concentração do agente salificador, devido ao efeito do íon comum. Segundo, há uma maior utilização do TBP disponível pelo nitrato de uranilo, isto é, um efeito de saturação atuando contra o efeito salificador. Sob certas condições (baixa acidez livre), o primeiro efeito é significativo e, conseqüentemente, a distribuição aumenta.

Ainda, considerando-se os resultados do diagrama de equilíbrio, pode-se observar (Figura 8) que a distribuição aumenta

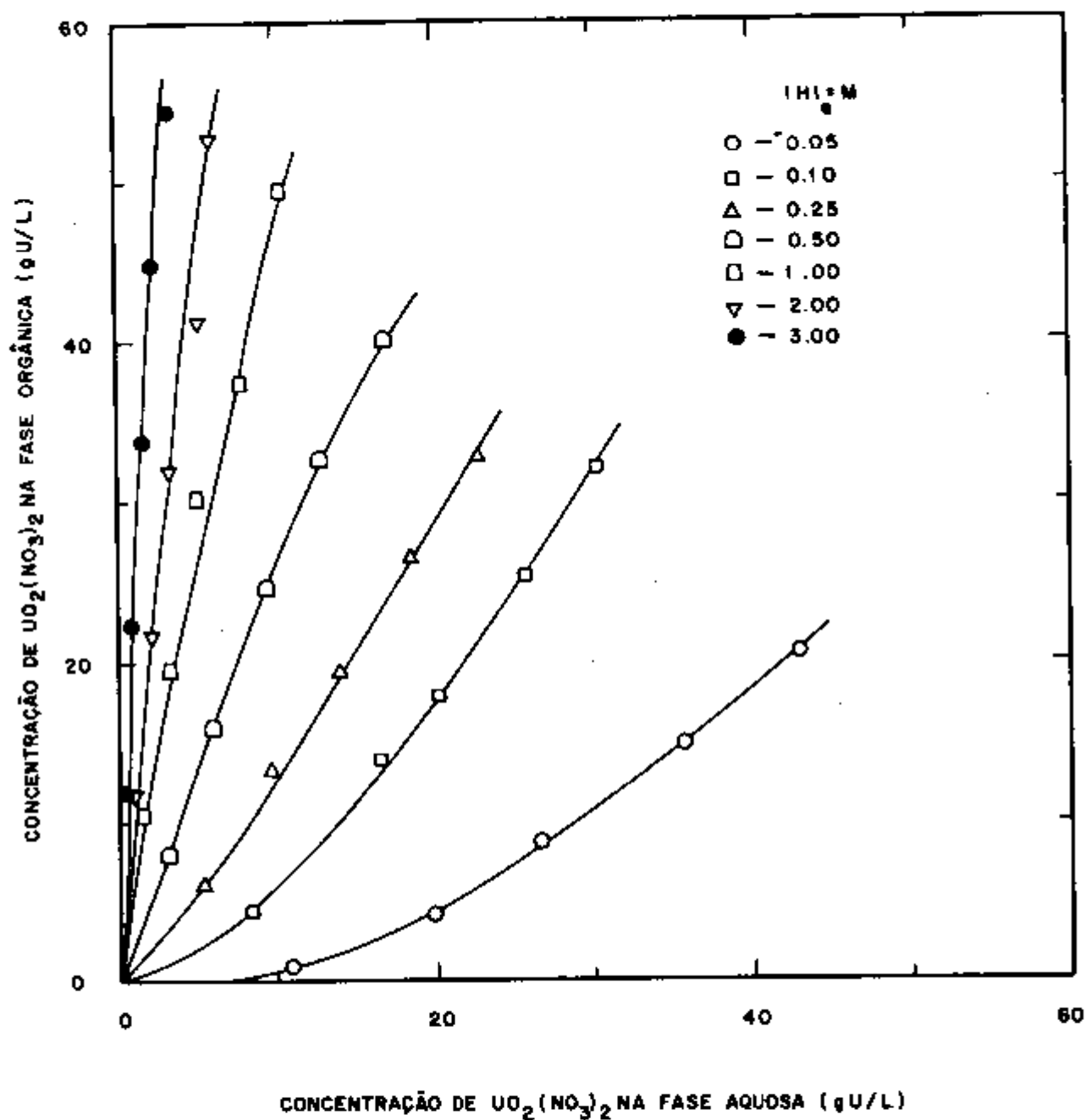


FIGURA 6: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA $UO_2(NO_3)_2$ - TBP 30% VARSOL - HNO_3 - H_2O
 $t_c = 5$ min; $t_d = 5$ min; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm

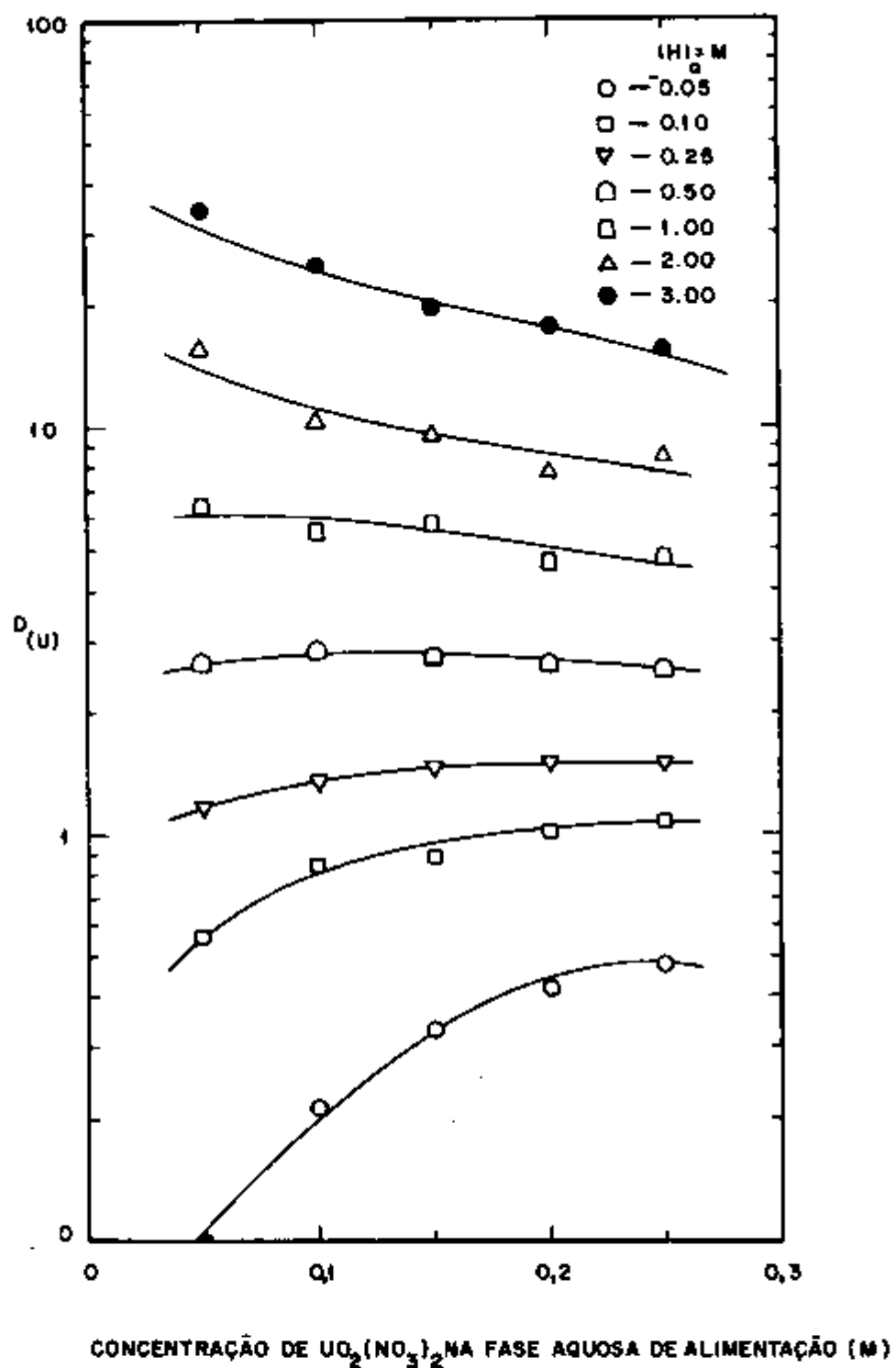


FIGURA 7: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO $UO_2(NO_3)_2$ EM TBP 30% - VARSOL

$t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_g^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$

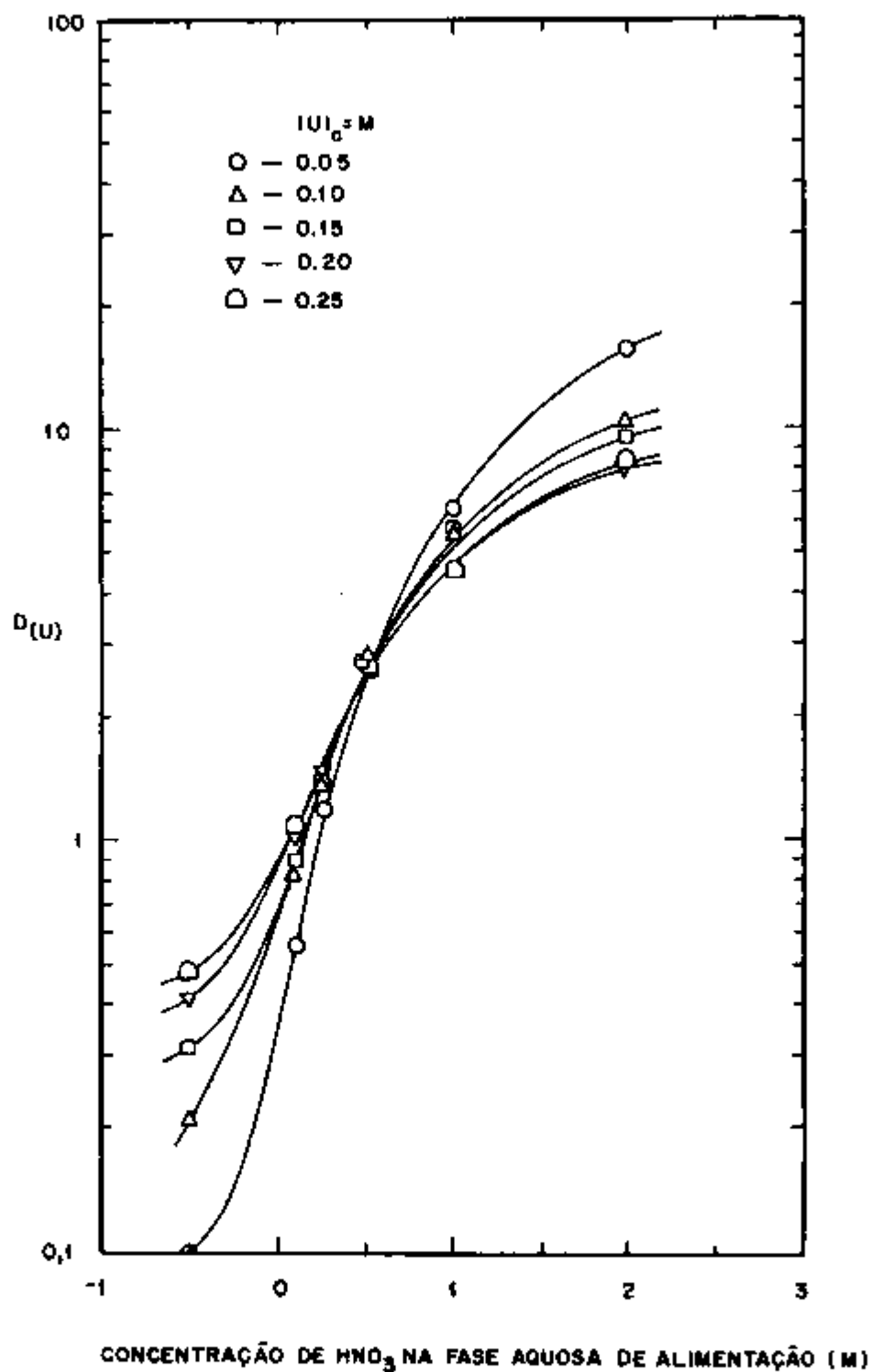


FIGURA 8: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM TBP 30% VARSOL.

$t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$

com o aumento da concentração inicial de HNO_3 , sendo que o efeito é mais pronunciado a medida que diminui a concentração de urânio na fase aquosa.

Nota-se, igualmente, que é pequena a competição do HNO_3 pelo TBP livre quando em baixas concentrações de urânio. Desta forma, o efeito salificador devido aos íons nitrato faz com que a distribuição cresça com o aumento da concentração de HNO_3 até um máximo de 0,5M. Acima deste valor a distribuição diminui com o aumento da concentração de urânio, mostrando uma forte competição entre o HNO_3 e o urânio pelo TBP livre.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a condição de máxima extração de urânio, em relação a sua concentração e a de HNO_3 na fase aquosa de alimentação, é aquela na qual se tem baixa concentração de urânio e acidez livre elevada, daí ter-se fixado a concentração de urânio para os próximos experimentos em 0,1M. Esta escolha se deve a distribuição suficientemente elevada obtida nos experimentos, e que é perfeitamente compatível com os valores normalmente encontrados nas soluções de alimentação usadas nos fluxogramas do processo Thorex.

Quanto à acidez da solução de alimentação, optou-se por três concentrações de HNO_3 (0,1 ; 1 e 3M), de modo a se obter informações em uma faixa mais extensa, a fim de conduzir a condições mais realísticas.

V.1.3. Influência da Velocidade de Agitação na Distribuição do Urânio em TBP 30%-varsol

Nos sistemas de extração com solventes a velocidade de agitação tem pouca influência, principalmente para o urânio, que atinge o equilíbrio em questão de segundos. Realmente, isto pode

ser comprovado observando-se a Figura 9. Nota-se que, praticamente, não houve variação na distribuição do urânio para velocidades variando entre 800 e 1600 rpm.

Assim, estabeleceu-se em 1500 rpm a velocidade de agitação para os demais experimentos.

Este ensaio foi realizado com a concentração de urânio e de HNO_3 respectivamente de 0,1 e 1M. A fase orgânica, bem como as demais variáveis foram idênticas às do experimento anterior.

V.1.4. Efeito da Temperatura na Distribuição do Urânio em TBP 30%-varsol

Usou-se neste experimento uma concentração de urânio de 0,1M, concentração de HNO_3 0,1; 1 e 3M, concentração de TBP 30%, tempo de contacto de 5 minutos, velocidade de agitação de 1500 rpm, relação de fases unitária e a temperatura variou de 13 a 40°C.

Segundo os resultados representados na Figura 10, vê-se que a distribuição do urânio(VI) diminui com o aumento da temperatura, demonstrando que a extração do urânio(VI) é uma reação exotérmica. Este fato condiz com os dados encontrados na literatura, indicando valores negativos à variação da entalpia associada à extração do urânio(VI).

V.1.5. Influência da Concentração de TBP no Solvente na Distribuição do Nitrato de Urânio em TBP/varsol

A composição da fase aquosa e as condições experimentais foram idênticas às do experimento anterior. As concentrações de TBP no solvente foram: 5 ; 15 ; 30 ; 42,5 e 50% (v/v).

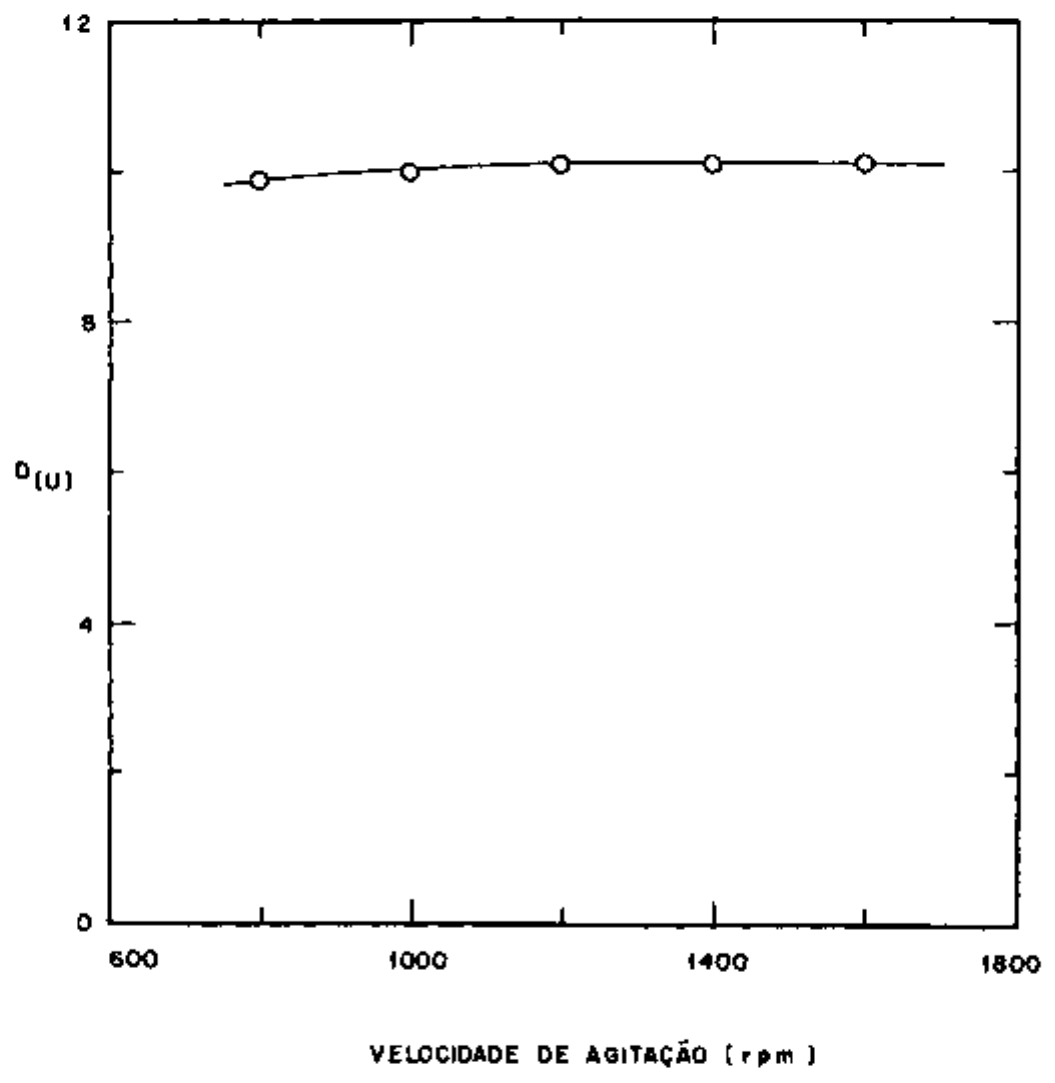


FIGURA 9: INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO $UO_2(NO_3)_2$ EM TBP 30% - VARSOL.
 $[U]_0 = 0,1M$; $[HI]_0 = 1M$; $t_c = 5min$; $t_d = 5min$; $R_0 = 1$; $T = 25^\circ C$

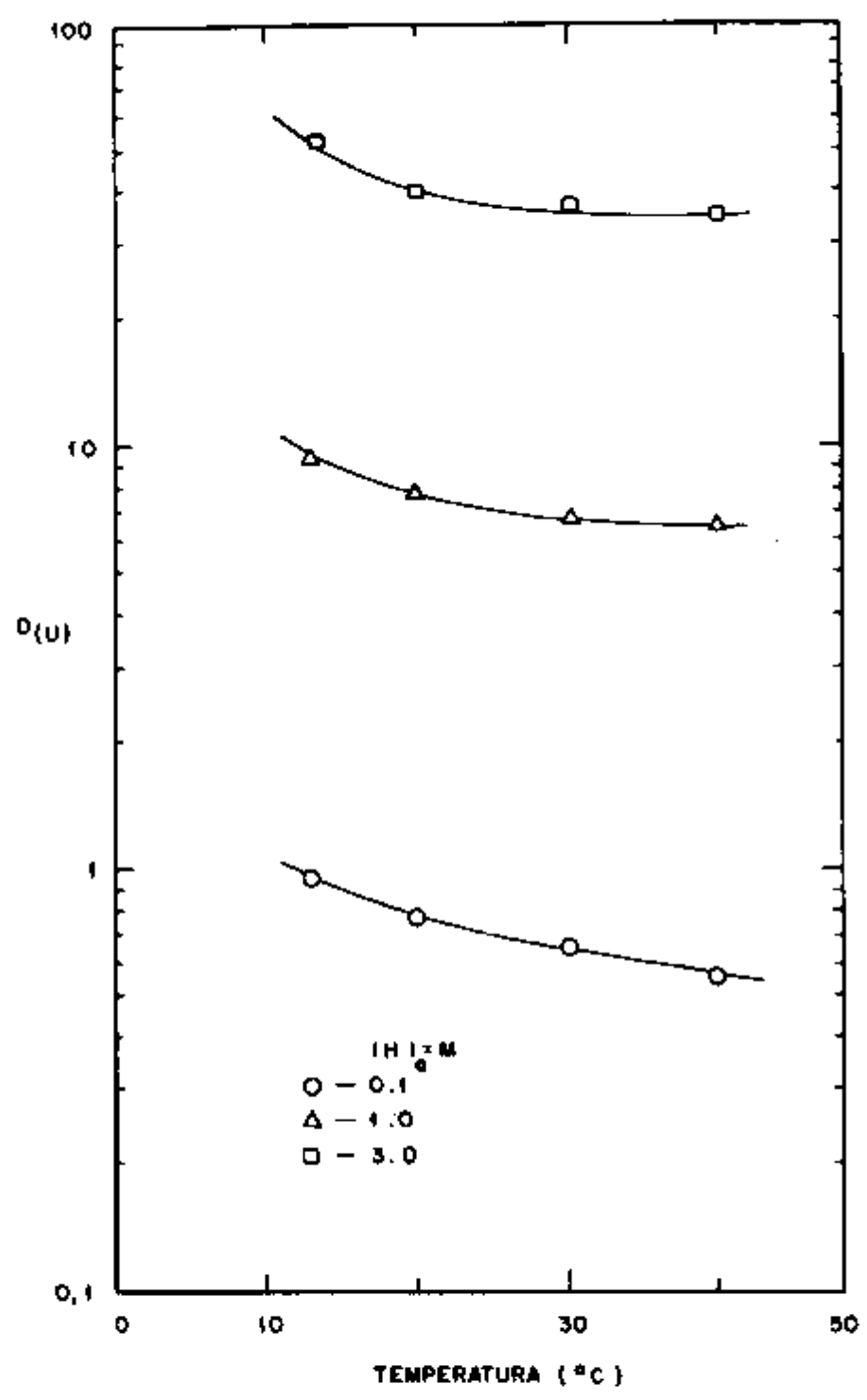


FIGURA 10: EFEITO DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DO $UO_2(NO_3)_2$ EM TBP 30% - VARSOL.
 $(U)_0 = 0,1M$; $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_0^0 = 1$; $v = 1500 \text{ rpm}$

Na Figura 11 nota-se que a distribuição do urânio aumenta com a razão volumétrica de TBP no solvente. A medida em que o solvente torna-se mais concentrado em TBP, maior é a quantidade de TBP disponível para solvatar o nitrato de urânio.

Durante os experimentos observou-se que acima de 30% de TBP no solvente, a decantação das fases tornou-se demorada (>1 minuto). Apesar deste fato, os estudos posteriores foram desenvolvidos utilizando-se três concentrações de TBP (5%, 30% e 42,5%), de modo a se estabelecer condições que permitam a extração de U e/ou Th.

V.1.6. Influência da Relação Volumétrica entre as Fases na Extração do Nitrato de Urânio com TBP/varsol

Nos fluxogramas do processamento químico de combustíveis irradiados, a relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica é ajustada de modo a se tornar compatível com as variações do combustível: taxa de queima, teor de férteis e físséis e grau de saturação do solvente. Portanto, há uma relação direta entre o processo químico e as características do combustível.

A taxa de enriquecimento e a quantidade de produtos de fissão atuam sobre o processo, principalmente, sobre a concentração do extractante e a relação de fases. Assim, são significantes o conhecimento da curva de saturação do solvente e o comportamento do sistema em relação aos volumes das fases.

Para este experimento as fases aquosas tiveram a mesma composição do experimento anterior e as fases orgânicas foram TBP 5% ; 30% e 42,5% , diluído em varsol. O tempo de contacto foi 5 minutos, a velocidade de agitação 1500 rpm e a temperatura 25°C. A relação volumétrica (O/A) variou entre 10 e 0,1.

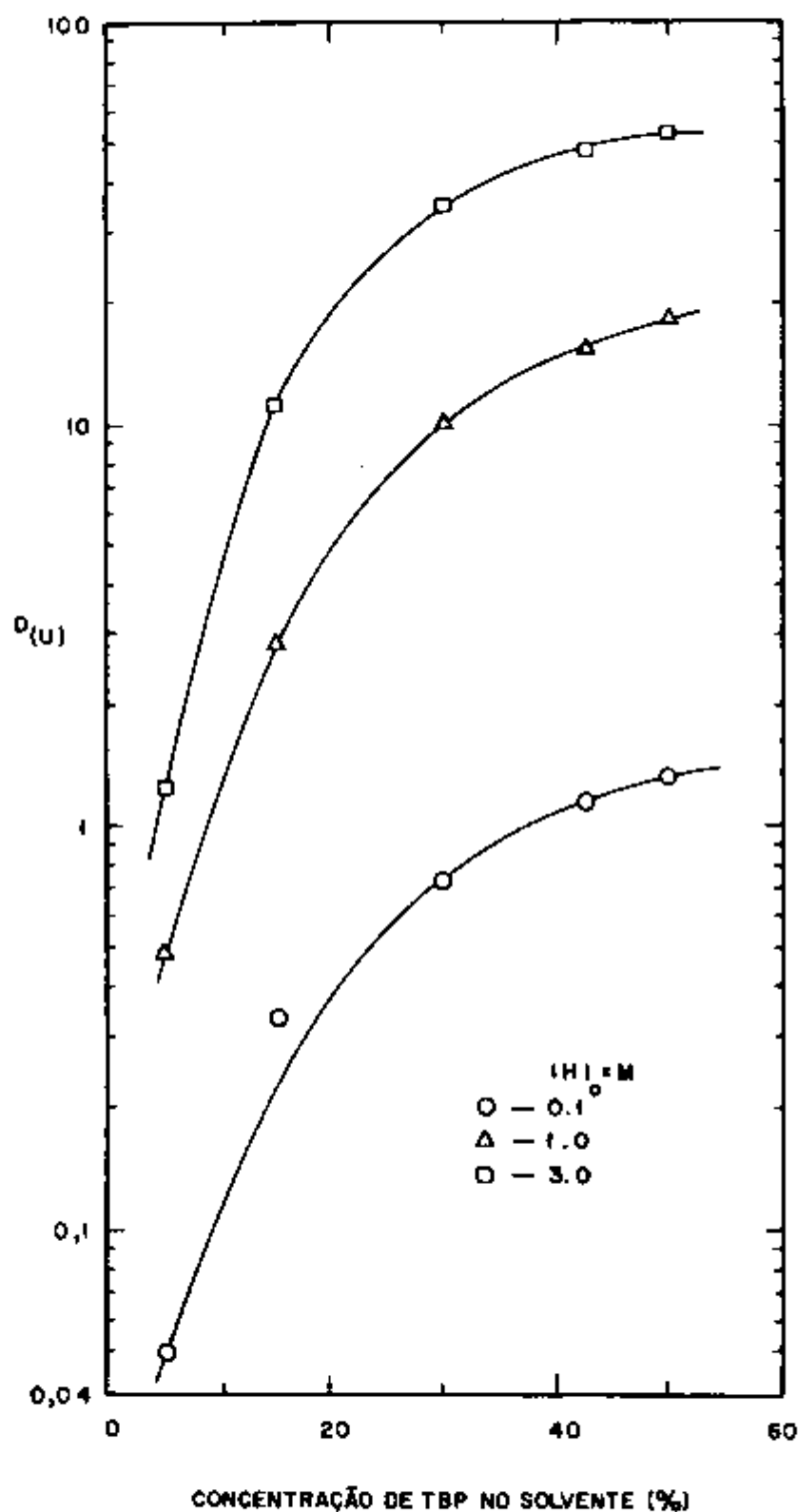


FIGURA 11: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NO SOLVENTE SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE NITRATO DE URÂNIO.
 $[U]_0 = 0,1 M$; $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_0^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$

Na Tabela II têm-se os resultados da distribuição do urânio expressos em percentagem de extração. Nota-se que a distribuição do urânio aumenta quando a relação de fases e a concentração de HNO_3 aumentam, em qualquer concentração de TBP no solvente.

TABELA II: Influência da relação de fases na distribuição do nitrato de urânio em TBP-varsol

| | | TBP ^o | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | | 5% | | | 30% | | | 42,5% | | |
| R _a ^o | H _a | 0,1M | 1M | 3M | 0,1M | 1M | 3M | 0,1M | 1M | 3M |
| | 10:1 | | 79,2 | 98,6 | 99,6 | 97,7 | 99,6 | 99,9 | 98,2 | 99,8 |
| 7:1 | | 69,1 | 96,8 | 99,1 | 94,7 | 99,4 | 99,7 | 96,8 | 99,6 | 99,8 |
| 5:1 | | 52,4 | 92,4 | 98,3 | 91,5 | 99,0 | 99,6 | 94,7 | 99,4 | 99,7 |
| 3:1 | | 28,1 | 81,7 | 96,1 | 83,9 | 98,3 | 99,2 | 88,8 | 98,6 | 99,5 |
| 1:1 | | 4,8 | 32,9 | 55,6 | 42,2 | 91,0 | 97,2 | 53,5 | 93,9 | 98,0 |
| 1:2 | | 1,2 | 8,7 | 15,6 | 17,7 | 61,8 | 85,6 | 25,4 | 70,7 | 92,5 |
| 1:5 | | 0,4 | 1,4 | 3,1 | 3,7 | 16,5 | 30,6 | 6,5 | 24,0 | 48,4 |
| 1:10 | | 0,1 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 3,9 | 6,2 | 1,6 | 5,5 | 10,8 |

A percentagem de extração do urânio é máxima quando a concentração de TBP e a acidez livre da solução de alimentação e, ainda, a relação volumétrica são elevadas.

Com os resultados deste estudo e com os dados fornecidos pela literatura ajustaram-se, para os próximos experimentos, uma relação de fases igual a 7 e uma concentração de TBP de 30% em varsol (v/v).

V.1.7. Efeito da Presença de Tório na Fase Aquosa de Alimentação sobre a Distribuição do Urânio

As concentrações de urânio e HNO_3 na fase aquosa foram 0,1M e 1M, respectivamente. A relação de massa entre o tório e o urânio variou de 10 a 1 e a concentração de TBP na fase orgânica foi de 30%.

Usou-se: tempo de contacto de 5 minutos, temperatura de 25°C , velocidade de agitação de 1500 rpm e relação volumétrica igual a 7.

Observando-se a Figura 12, vê-se que a distribuição do urânio diminui com o aumento da concentração de tório na fase aquosa de alimentação. A extração é máxima para soluções contendo somente urânio e a distribuição atinge 22,5. O mínimo de extração ocorre com uma fase aquosa onde a relação de massa entre o tório e o urânio é igual a 10; neste caso tem-se uma distribuição de 20,6.

V.1.8. Efeito do Íon Fluoreto na Distribuição do Nitrato de Urânio em TBP 30%-varsol

No reprocessamento de combustíveis de tório, o HF é utilizado como agente catalizador na fase de dissolução do combustível. Portanto, as soluções provenientes do dissolvedor, após o ajuste necessário que antecede a sua introdução nos ciclos de extração com solventes, contêm ainda íons fluoreto.

As fases aquosas e orgânicas, o tempo de contacto, a velocidade de agitação e a temperatura foram idênticas às do experimento anterior. Usou-se a relação de fases igual a 7 e a concentração de HF variou de 0,01 a 0,1M.

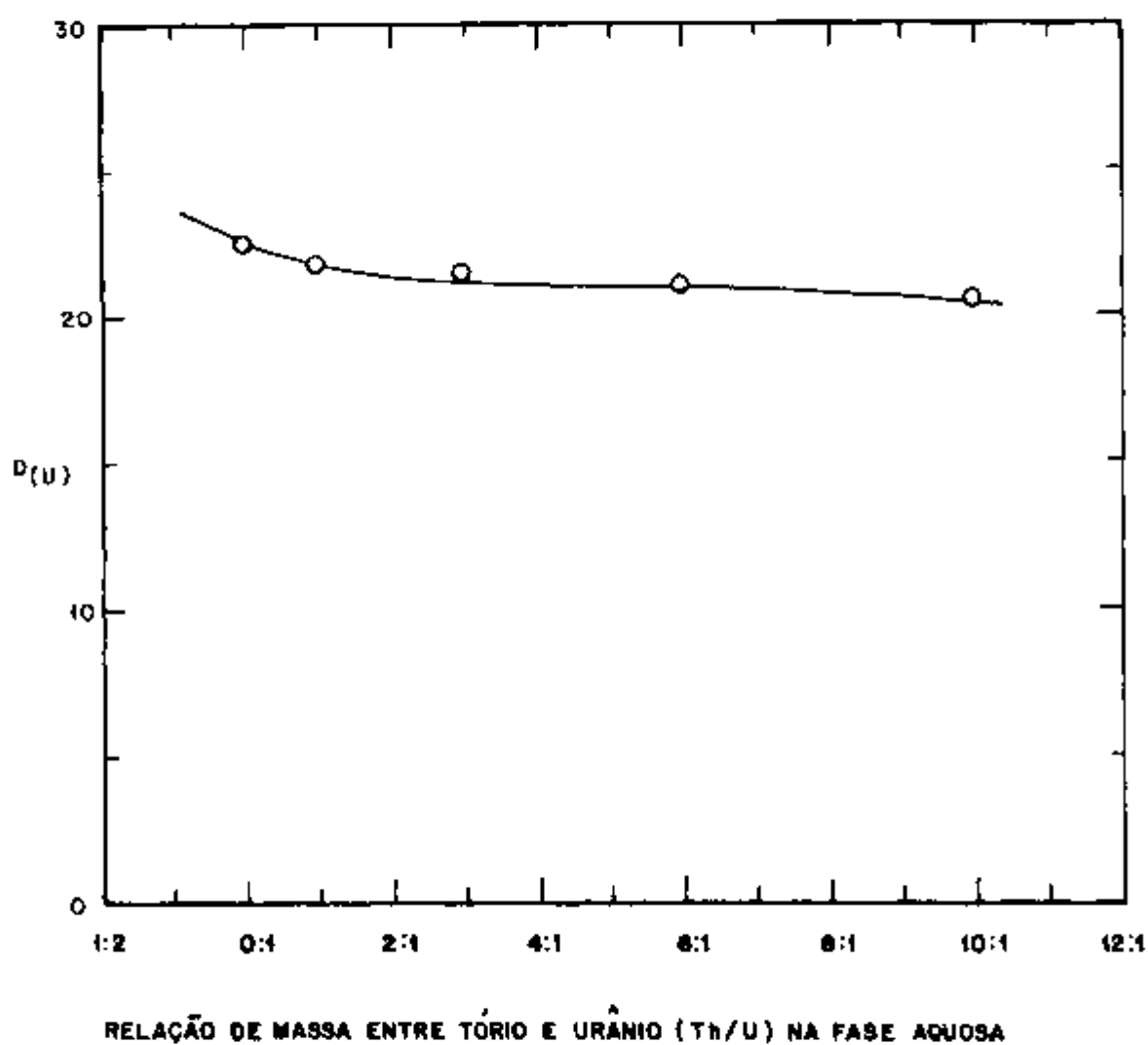


FIGURA 12: EFEITO DA PRESENÇA DE TÓRIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO.

$[U]_0 = 0,1M$; $[H]_0 = 1M$; $t_0 = 5 \text{ min}$; $t_f = 5 \text{ min}$; $R_0 = 7$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$

Observa-se na Tabela III que a percentagem de extração do urânio diminui com o aumento da concentração de HF, sendo menos efetiva a medida em que a concentração de HNO_3 aumenta. Assim, em acidez livre 3M a percentagem de extração é praticamente constante. Conclui-se, então, que os complexos formados entre o íon fluoreto e o íon uranilo (UO_2F^+) não são extraídos por TBP.

TABELA III: Efeito do íon fluoreto na solução de alimentação sobre a distribuição do urânio em TBP 30%-varsol

| $\frac{ \text{F} _a}{ \text{H} _a}$ | 0,1M | 1M | 3M |
|-------------------------------------|------|------|------|
| 0,01M | 95,2 | 99,3 | 99,7 |
| 0,05M | 93,5 | 99,1 | 99,7 |
| 0,10M | 92,2 | 99,0 | 99,7 |

V.1.9. Efeito Simultâneo do Íon Fluoreto e do Íon Alumínio na Distribuição do Nitrato de Uranilo em TBP 30%-varsol

Devido a presença de íons fluoreto nas soluções provenientes da dissolução, adiciona-se nitrato de alumínio para diminuir o seu efeito corrosivo. O alumínio complexa o fluoreto diminuindo a sua concentração e, conseqüentemente, a corrosão.

Neste estudo as fases aquosas contiveram urânio na concentração de 0,1M, as concentrações de HNO_3 foram de 0,1 ; 1 e 3M e a concentração de TBP na fase orgânica foi de 30%. O alumínio e o fluoreto foram adicionados numa relação de massa variando entre 10 e 0,1.

Observando-se os resultados reportados na Tabela IV, vê-se que o efeito negativo do íon fluoreto sobre a distribuição do

urânio, diminui na proporção em que a relação Al/F aumenta.

TABELA IV: Efeito da complexação do íon fluoreto pelo íon alumínio sobre a distribuição do urânio em TBP 30%-varsol

| Al:F \ $[H]_a$ | 0,1M | 1M | 3M |
|----------------|------|------|------|
| 10:1 | 97,0 | 99,4 | 99,8 |
| 5:1 | 96,3 | 99,3 | 99,8 |
| 2:1 | 95,4 | 99,3 | 99,8 |
| 1:1 | 94,8 | 99,3 | 99,7 |
| 1:2 | 93,8 | 99,1 | 99,7 |
| 1:5 | 92,1 | 99,0 | 99,7 |
| 1:10 | 90,2 | 98,9 | 99,7 |

V.2. Estudo do Comportamento de Extração do Nitrato de Tório com TBP/varsol

V.2.1. Determinação do Tempo de Equilíbrio para a Extração do $Th(NO_3)_4$ com TBP 30%-varsol

A concentração de tório na fase aquosa foi de 0,97M e a de HNO_3 foi de 1,05M. No contacto usou-se relação volumétrica unitária, 25°C e 1500 rpm. A concentração de TBP na fase orgânica foi de 30%. O tempo de contacto entre as fases variou de 30 segundos a 20 minutos.

Na Figura 13 nota-se que a extração do tório por TBP é rápida, do mesmo modo que a do urânio. Assim, fixou-se em 5 minutos o tempo de contacto para os demais estudos.

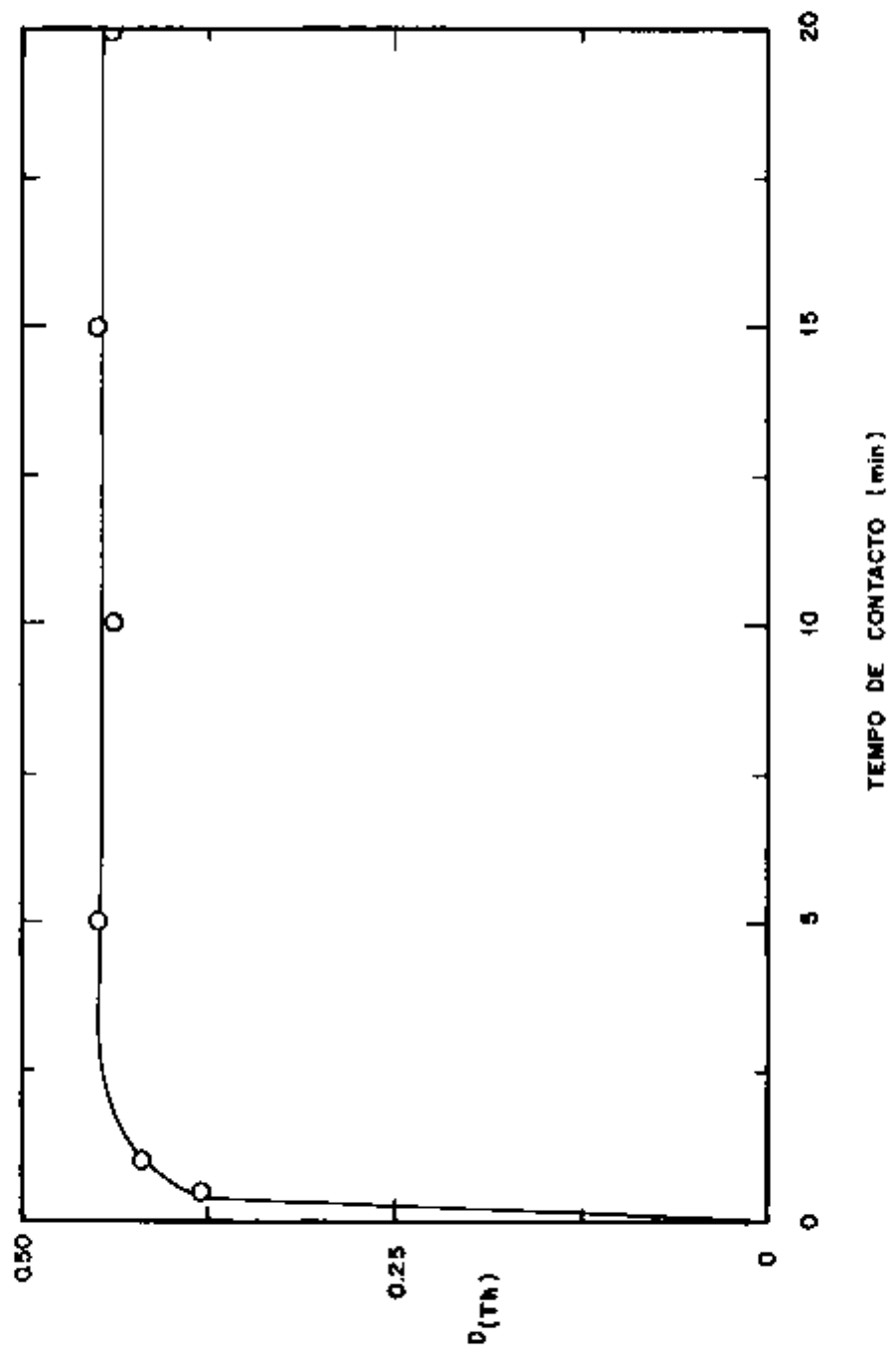


FIGURA 13: TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DO $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ COM TBP 30% - VARSOL.
 $(\text{Th})_0 = 0,97\text{M}$; $(\text{H}_2\text{O})_0 = 1,05\text{M}$; $R_0 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500\text{ rpm}$

V.2.2. Diagrama de Equilíbrio na Extração do Nitrato de Tório com TBP 30%-varsol

Para a obtenção das curvas de equilíbrio as soluções aquosas tiveram uma concentração de tório de 0,5 a 1,5M e acidez livre de 0,1 a 3M. Os experimentos foram realizados com um contacto de 5 minutos, 1500 rpm, 25°C e uma relação de fases unitária.

Observando-se a Figura 14, vê-se que a distribuição do tório depende das variações paramétricas de acidez livre e da concentração de tório até que o limite de solubilidade do tório em TBP seja alcançado, ou melhor, até a formação de uma segunda fase orgânica.

A ocorrência da terceira fase foi determinada visualmente e na Figura 14, o máximo em cada curva corresponde ao ponto de formação da terceira fase.

Por extrapolação dos dados construiu-se um gráfico que permite a análise do efeito da concentração de tório na fase aquosa de alimentação. Assim, na Figura 15, observa-se que a distribuição do tório depende das concentrações de tório e de HNO_3 na fase aquosa de alimentação. Vê-se, ainda, que em baixas concentrações de HNO_3 a distribuição aumenta, significativamente, com o aumento da concentração de HNO_3 . Esse comportamento pode ser devido ao forte efeito salificador do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. A proporção em que se eleva a concentração de tório, a distribuição cresce com o aumento da concentração de HNO_3 . Esses valores, entretanto, são inferiores àqueles obtidos quando em baixas concentrações de tório, devendo-se este comportamento à atenuação do efeito salificador do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ pelo efeito de saturação do extratante.

O limite de solubilidade de um determinado soluto es-

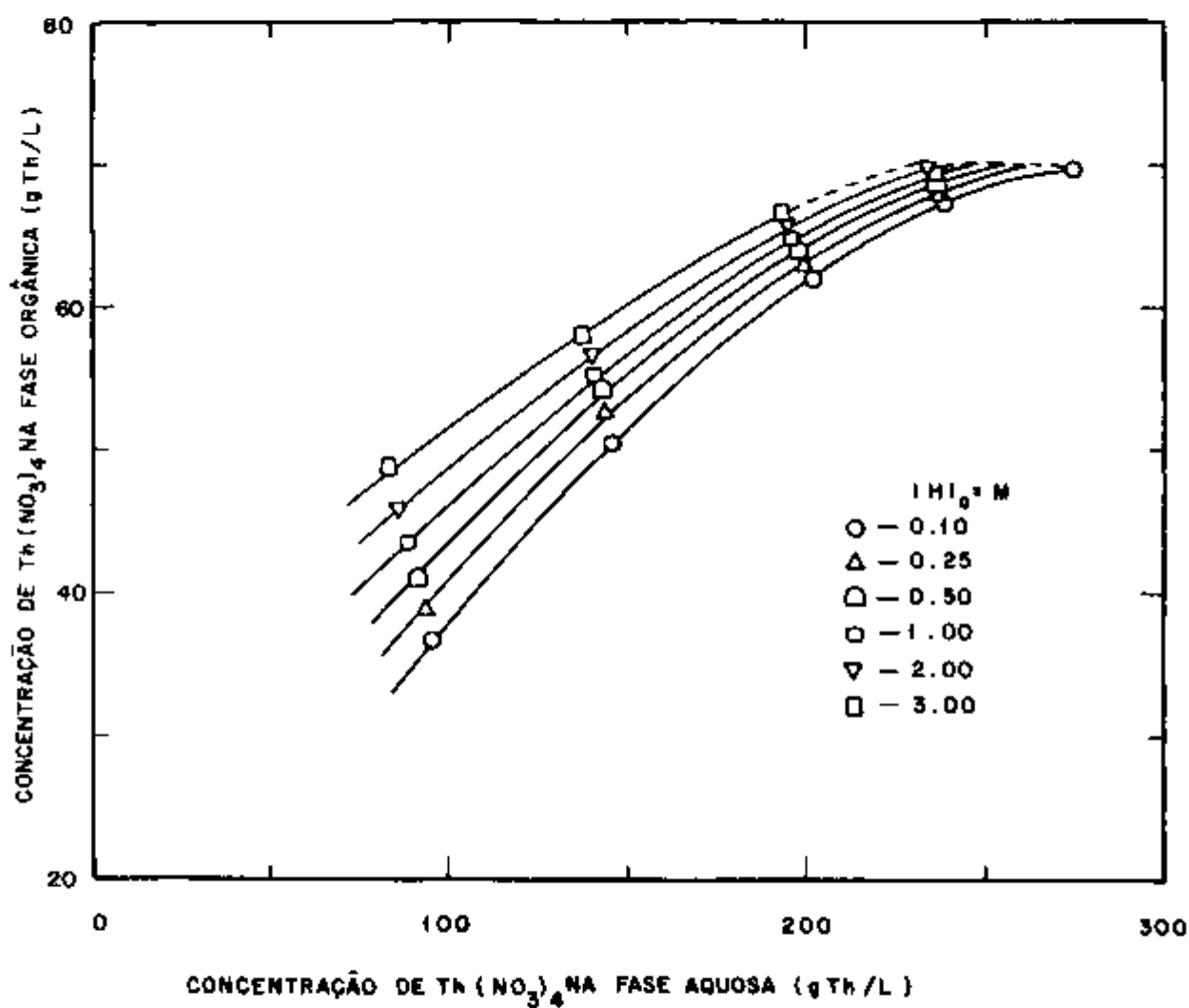


FIGURA 14: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA $Th(NO_3)_4$ - TBP 30% VARSOL - HNO_3 - H_2O .

$t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_0^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$

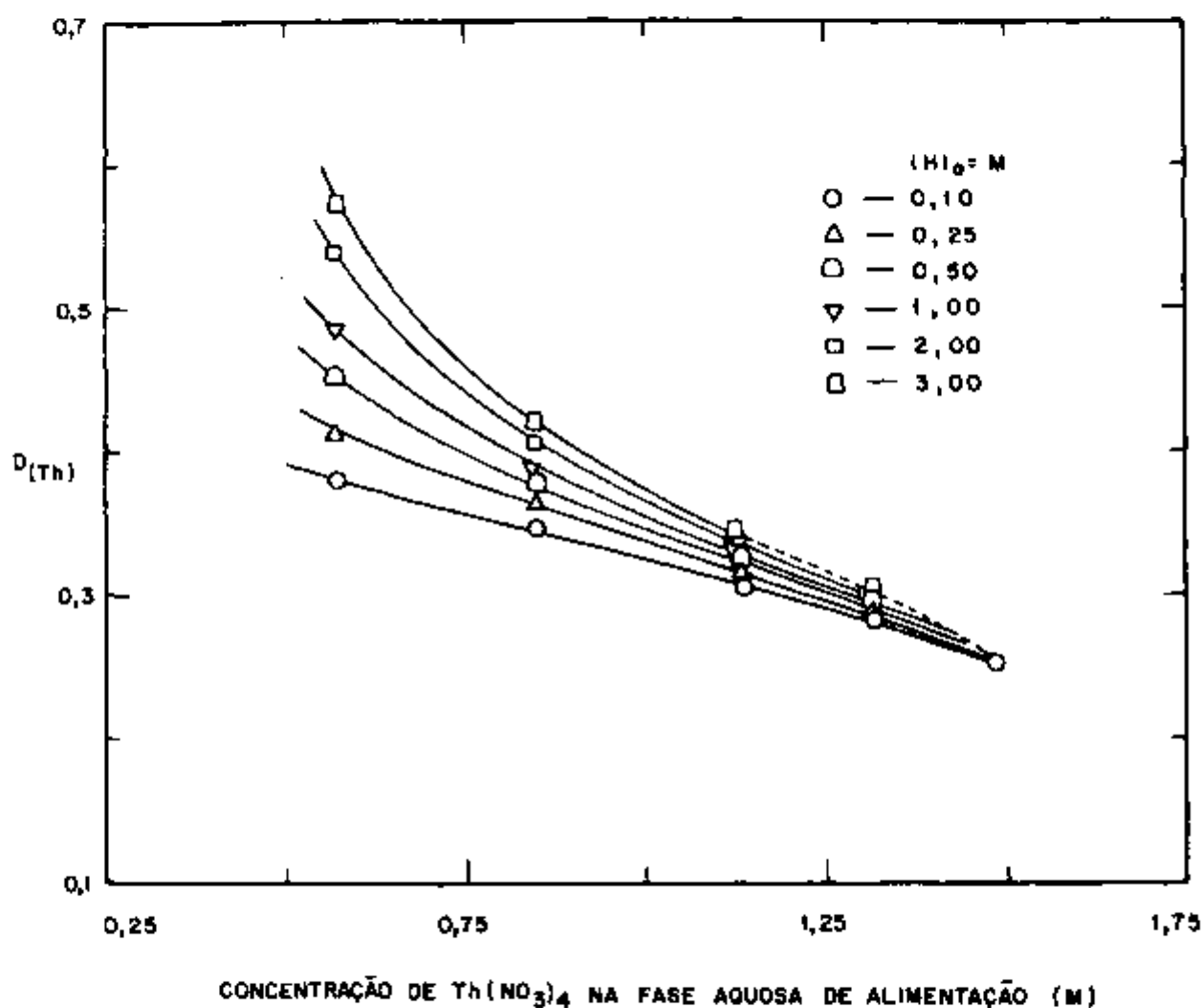


FIGURA 15: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ EM TBP 30% - VARSOL.
 $t_c = 5 \text{ min}$; $t_a = 5 \text{ min}$; $R_0 = 1$; $T = 25^\circ \text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$

tá relacionado com a percentagem de TBP no solvente, com o diluente que tem certa influência sobre a capacidade de extração do agente extrator, com a concentração do elemento na fase aquosa e com a relação de fases. O efeito da saturação é controlado, fundamentalmente, pela fórmula do solvato formado entre o TBP e o elemento de interesse, e estabelece um limite na capacidade de extração do TBP³².

O resultado visto na Figura 15 mostra que com o aumento da concentração de tório de 0,6 para 1,13M, atinge-se o limite de solubilidade para uma acidez livre 3M. Quando a acidez livre é de 2M, a concentração máxima de tório na fase aquosa é 1,31M. Acima de uma concentração de tório de 1,48M, forma-se a terceira fase qualquer que seja a concentração de HNO_3 na fase aquosa de alimentação.

A Figura 16 construída usando-se os dados obtidos do diagrama de equilíbrio, permite que se analise a influência da acidez livre sobre a distribuição do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ em TBP-varsol, para várias concentrações de tório. Vê-se, então, que a distribuição aumenta com o aumento da acidez para soluções contendo até 0,75M em tório. Acima deste valor, para uma mesma concentração de tório, praticamente não há influência da acidez livre.

De acordo com as Figuras 15 e 16, conclui-se que a distribuição de tório é máxima quando as concentrações de tório e HNO_3 são 0,6 e 0,1M, respectivamente. Assim, as soluções de alimentação devem ter uma concentração de tório inferior a 1,13M.

V.2.3. Influência da Velocidade de Agitação na Distribuição do Tório em TBP 30%-varsol

Neste ensaio usou-se uma solução contendo tório na concentração de 0,6M e HNO_3 1M. O contacto entre as fases foi de

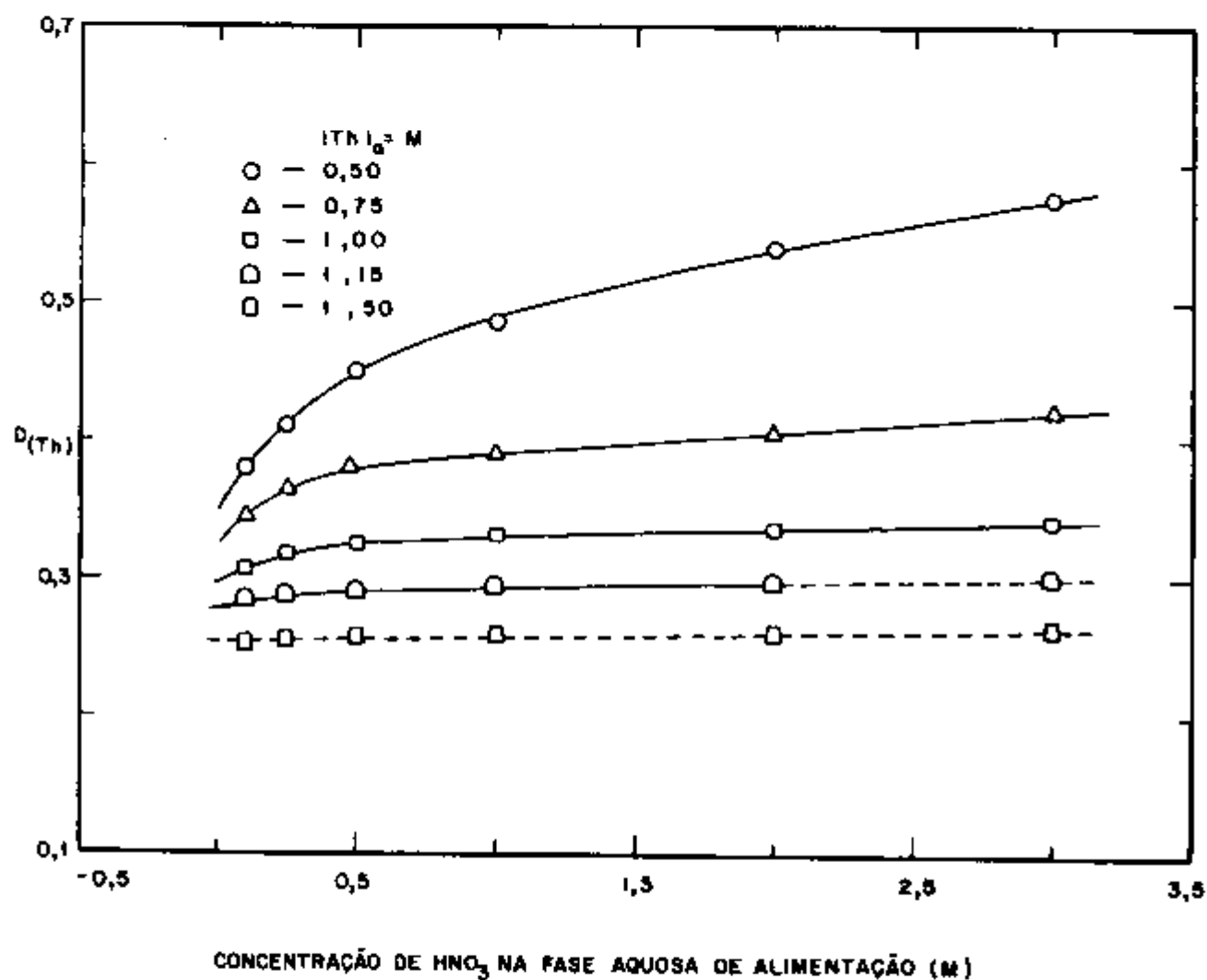


FIGURA 16: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ EM TBP 30% - VARSOL.
 $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_D^0 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$

5 minutos, a relação de fases igual a 1, a temperatura 25°C e a percentagem de TBP no solvente de 30%. A velocidade de agitação variou de 800 a 1600 rpm.

Pela Figura 17 nota-se que a velocidade de agitação pouco influi sobre a extração de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ por TBP, quando se opera com agitação superior a 1000 rpm.

V.2.4. Efeito da Temperatura sobre a Distribuição do Tório em TBP 30%-varsol

As soluções usadas tiveram uma concentração de tório de 0,6M e HNO_3 de 0,1; 1 e 3M. As condições experimentais foram: tempo de contacto de 5 minutos, relação volumétrica unitária e velocidade de agitação 1500 rpm.

Os valores representados na Figura 18, indicam que a distribuição do tório diminui com o aumento da temperatura, demonstrando que a extração do tório é exotérmica^{2,37}, ao contrário dos demais actinídeos tetravalentes (Np, Pu) para os quais ela é endotérmica. Os resultados obtidos também demonstram que a extração do tório é menos exotérmica do que a do urânio(VI), confirmando dados já reportados².

V.2.5. Influência da Concentração de TBP no Solvente sobre a Distribuição do Nitrato de Tório em TBP/varsol

Verificou-se a influência da concentração de TBP no solvente usando-se fases aquosas e condições experimentais idênticas às do estudo anterior. As fases orgânicas tiveram uma concentração de TBP variando de 5 a 50%.

Nota-se (Figura 19) que a distribuição do tório cresce com o aumento da percentagem de TBP no solvente, para quaisquer

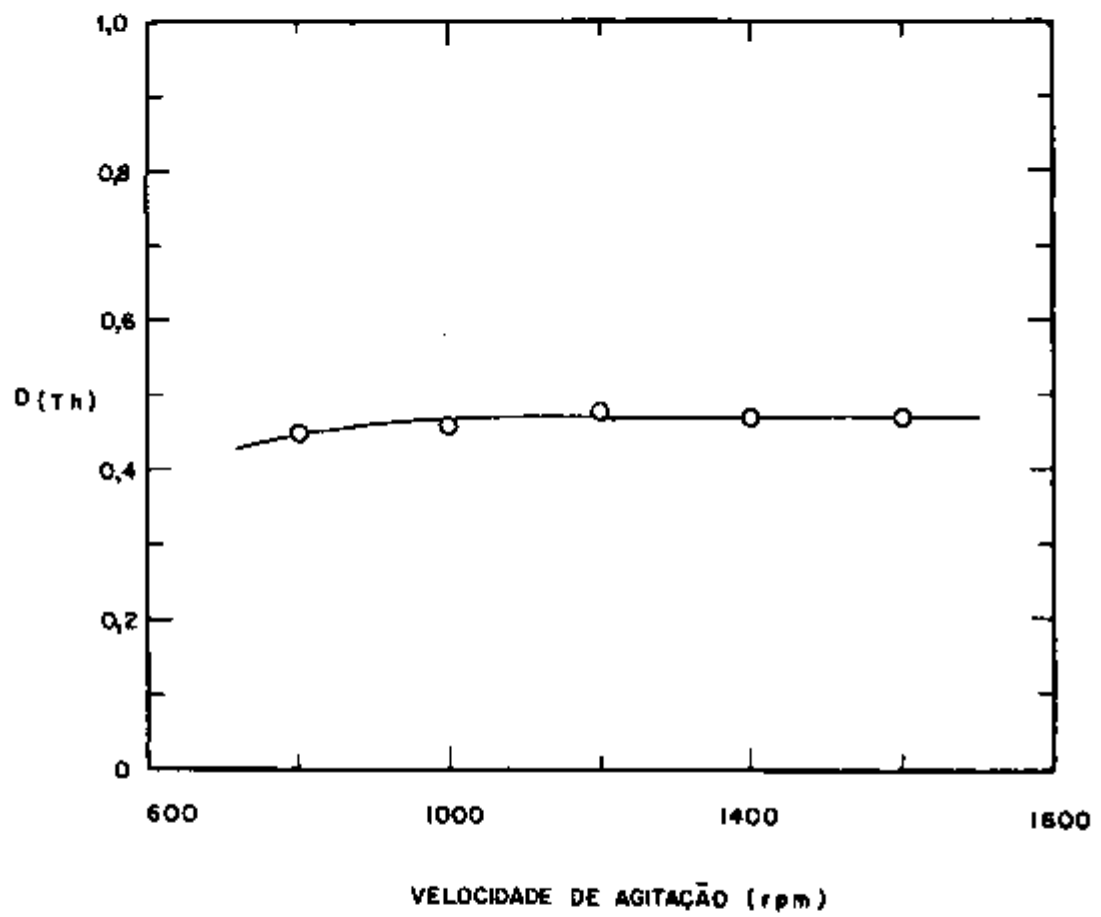


FIGURA 17: INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ COM TBP 30% - VARSOL.
 $(\text{Th})_d = 0,60\text{M}$; $(\text{H}^+)_d = 1\text{M}$; $t_c = 5\text{min}$; $t_d = 5\text{min}$; $R_0 = 1$; $T = 26^\circ\text{C}$; $v = 1500\text{rpm}$

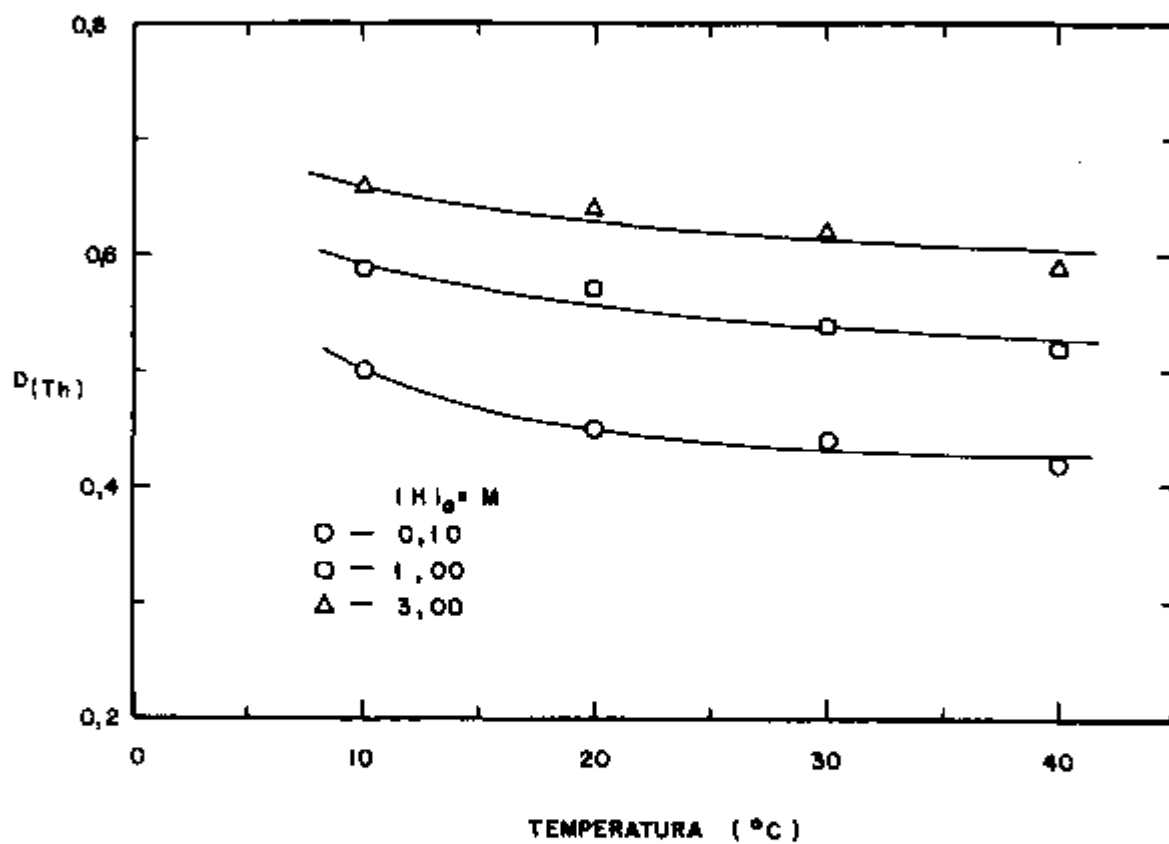


FIGURA 1B: EFEITO DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DO $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ EM TBP 30% - VARSOL.

$(\text{Th})_0 = 0,6\text{M}$; $l_c = 5\text{mm}$; $t_d = 5\text{min}$; $R_0^2 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500\text{ rpm}$

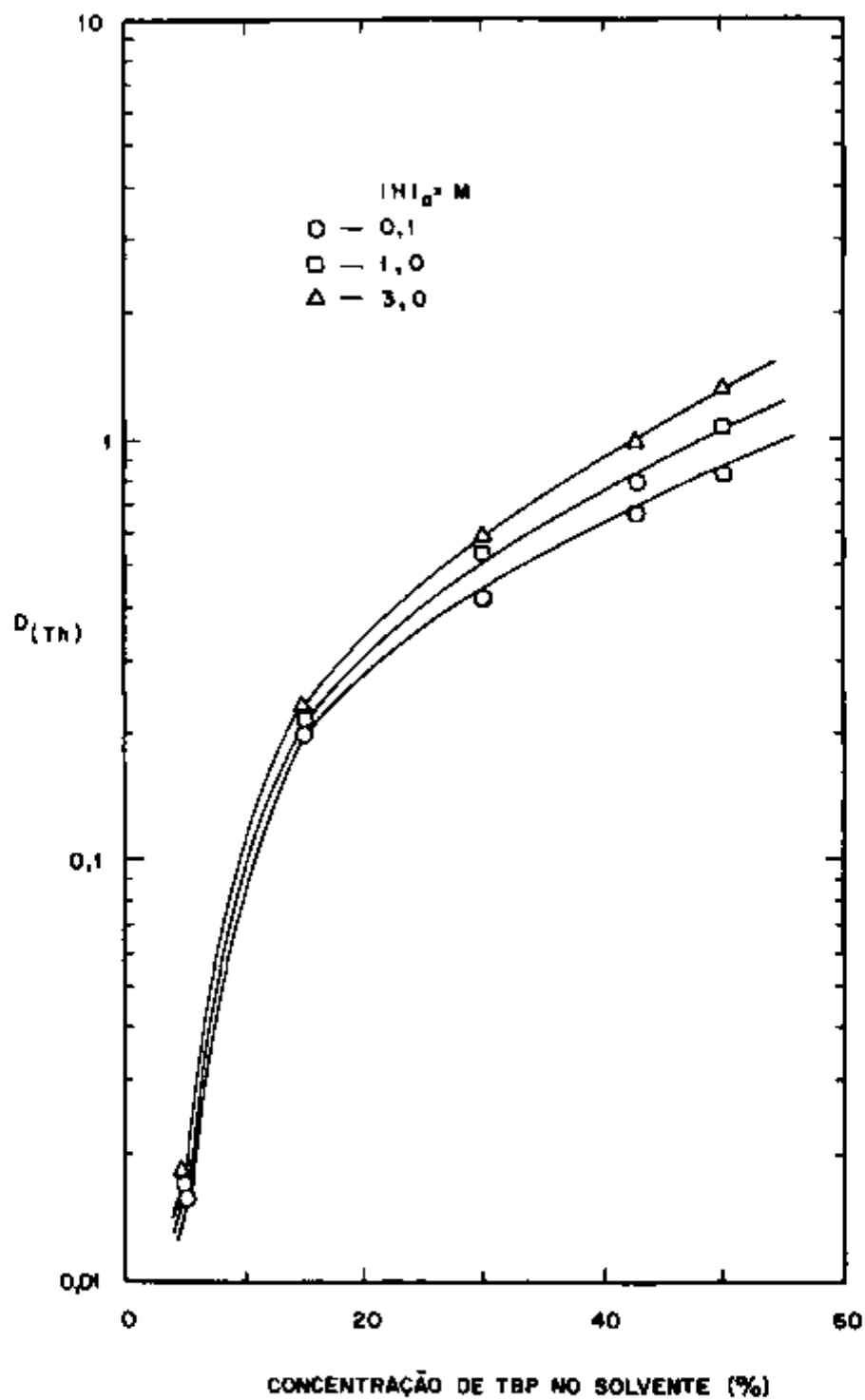


FIGURA 19: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NO SOLVENTE SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO $Th(NO_3)_4$
 $[Th]_0 = 0,6 M$; $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

concentrações de HNO_3 na fase aquosa. Durante os experimentos observou-se, também, que com o aumento da percentagem de TBP eleva-se o tempo de decantação das fases (> 1 minuto).

Para os próximos experimentos escolheu-se as concentrações de 5; 30 e 42,5% de TBP no solvente, como foi feito, anteriormente, para o urânio.

V.2.6. Influência da Relação Volumétrica entre as Fases na Extração do Nitrato de Tório com TBP/varsol

As fases aquosas tiveram uma concentração de tório de 0,7M e acidez livre 0,1; 1 e 3M. O contacto foi de 5 minutos, 1500 rpm e 25°C. Variou-se a concentração de TBP (5, 30 e 42,5%) e a relação volumétrica entre as fases orgânica e aquosa de 10 a 0,2.

Observa-se na Tabela V, que a percentagem de extração aumenta com o aumento da relação volumétrica entre as fases em quaisquer concentrações de TBP e de HNO_3 . A relação volumétrica 7:1 foi escolhida para os próximos estudos, para que a fase orgânica consiga extrair o máximo de tório contido na fase aquosa de alimentação, sem o perigo da saturação do solvente^{38, 36, 52}.

V.2.7. Efeito do Ion Fluoreto na Distribuição do Nitrato de Tório em TBP 30%-varsol

As concentrações de tório e HNO_3 foram as mesmas do ensaio anterior. A concentração de TBP usada foi 30%, temperatura 25°C, tempo de contacto 5 minutos, relação volumétrica 7 e velocidade de agitação 1500 rpm. As concentrações de HF utilizadas foram 0,01; 0,05 e 0,1M.

Segundo os dados reportados na Tabela VI verifica-se

que a porcentagem de extração do tório diminui com o aumento da concentração de HF na fase aquosa de alimentação, mas com uma fase aquosa em que a acidez livre é 3M o efeito do íon fluoreto é menos pronunciado.

TABELA V: Influência da relação volumétrica entre as fases orgânica e aquosa na distribuição do nitrato de tório em TBP/varsol

| | | TBP ^o | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | | 5% | | | 30% | | | 42,5% | | |
| R _a ^o | H _a | 0,1M | 1M | 3M | 0,1M | 1M | 3M | 0,1M | 1M | 3M |
| | 10:1 | | 77,3 | 83,3 | 85,3 | 97,0 | 98,7 | 99,5 | 97,9 | 99,2 |
| 7:1 | | 66,2 | 72,7 | 75,1 | 94,7 | 97,2 | 98,2 | 96,2 | 98,2 | 99,4 |
| 5:1 | | 53,5 | 58,3 | 63,0 | 90,6 | 94,4 | 96,0 | 92,9 | 96,5 | 98,1 |
| 3:1 | | 32,4 | 38,7 | 40,8 | 78,4 | 84,7 | 89,3 | 83,0 | 89,9 | 93,0 |
| 1:1 | | 6,2 | 6,4 | 7,1 | 29,6 | 35,1 | 37,5 | 40,5 | 44,4 | 49,8 |
| 1:2 | | 3,9 | 4,4 | 5,2 | 7,4 | 8,7 | 9,9 | 11,9 | 14,2 | 14,3 |
| 1:5 | | 1,3 | 1,7 | 1,9 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | 2,1 | 2,3 |

TABELA VI: Efeito do íon fluoreto na distribuição do tório

| F _a | H _a | 0,1M | 1M | 3M |
|-----------------|-----------------|------|------|------|
| 0,01M | | 94,5 | 97,2 | 98,2 |
| 0,05M | | 94,1 | 96,0 | 98,1 |
| 0,10M | | 93,6 | 95,2 | 97,9 |

V.2.8. Efeito Simultâneo do Íon Fluoreto e do Íon Alumínio na Distribuição do Nitrato de Tório em TBP 30%-varsol

As concentrações de tório, HNO_3 e TBP foram as mesmas do item V.2.7 e as condições experimentais também foram as mesmas. A relação de massa entre o alumínio e o fluoreto variou de 10 a 0,1.

Nota-se na Tabela VII, que a percentagem de extração do tório aumenta com o aumento da relação Al/F, em todas as concentrações estudadas de HNO_3 .

TABELA VII: Efeito da complexação do íon fluoreto pelo íon alumínio sobre a distribuição do tório em TBP 30%-varsol

| Al:F \ H _a | 0,1M | 1M | 3M |
|-------------------------|------|------|------|
| 10:1 | 96,0 | 97,8 | 99,1 |
| 5:1 | 95,9 | 97,7 | 98,8 |
| 2:1 | 95,6 | 97,5 | 98,7 |
| 1:1 | 95,1 | 97,1 | 98,5 |
| 1:2 | 94,4 | 96,7 | 98,1 |
| 1:5 | 94,4 | 96,6 | 97,6 |
| 1:10 | 93,4 | 96,2 | 97,3 |

V.2.9. Extração Conjunta de Urânio e de Tório. Efeito da Presença dos Íons Fluoreto e Alumínio na Fase Aquosa de Alimentação

Procurando dar condições próximas as reais, elaborou-se este ensaio simulando-se as condições do processo Thorex Ácido. Assim, as concentrações de urânio e tório foram 0,1 e 1,15M, res-

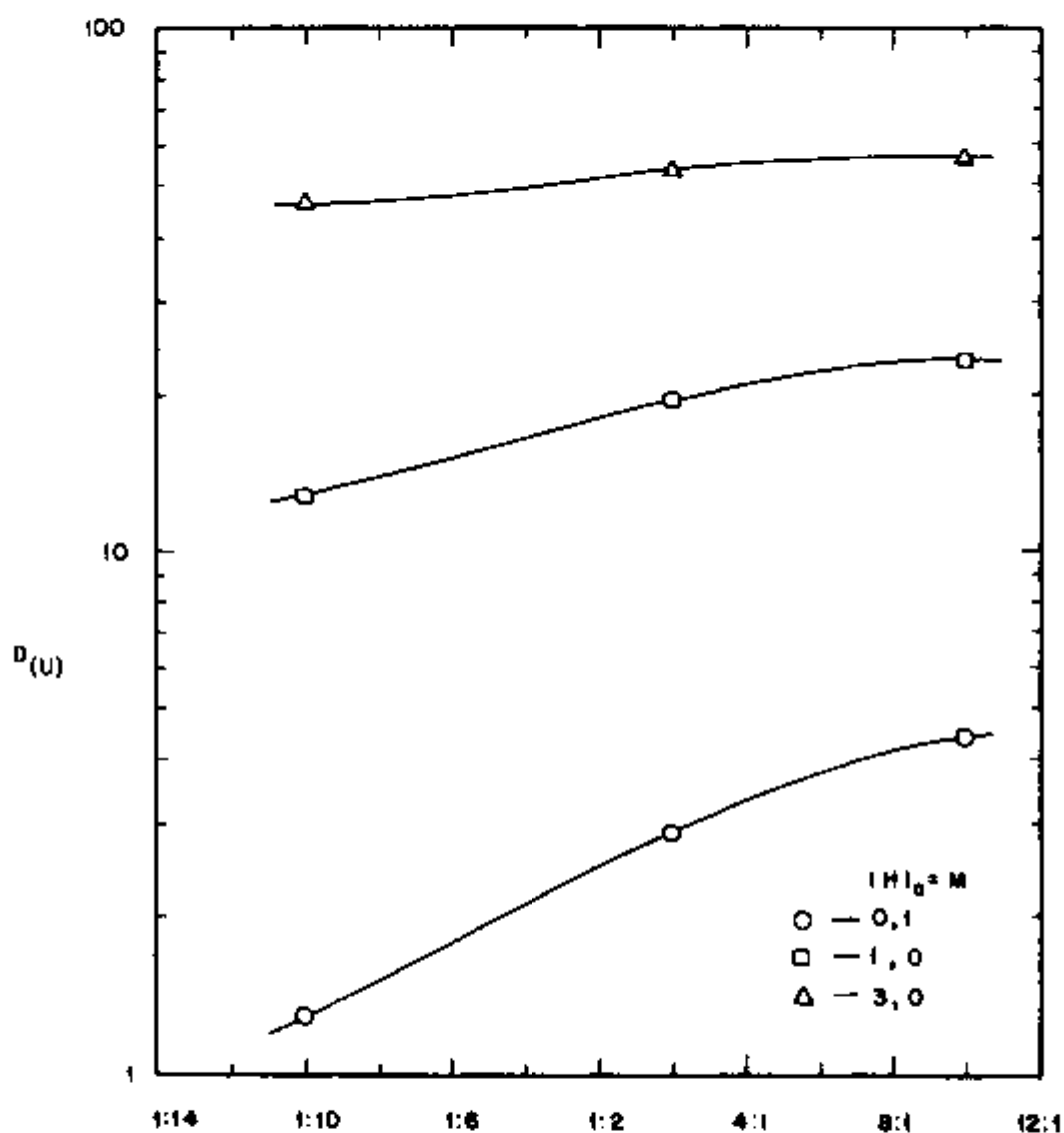
pectivamente (relação Th:U=10). A concentração de HNO_3 variou de 0,1 a 3M e a relação de massa (A1/F) variou de 10 a 0,1. A concentração de TBP foi fixada em 30%.

Usou-se relação volumétrica entre as fases igual a 7, tempo de contacto de 5 minutos, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 1500 rpm.

Nota-se pela Figura 20, que a distribuição do urânio aumenta com o aumento da concentração de HNO_3 e com o aumento da relação de massa (A1/F). A relação de massa igual a 2 e acidez livre 3M fornecem uma distribuição de 53,61 e uma extração de 99,7% de urânio. Estes valores podem ser considerados satisfatórios quando comparados com os resultados obtidos a partir de uma solução contendo somente urânio (Tabela IV) e nas mesmas condições experimentais ($D_U = 56,64$ e %E = 99,8).

Com relação ao tório, o comportamento é similar, conforme pode ser observado na Figura 21. Neste caso, uma relação de massa igual a 2 e acidez livre 3M permitiram uma distribuição de 6,36 e uma recuperação de tório de 97,8%, enquanto que para uma solução contendo apenas tório os valores obtidos para a distribuição e a percentagem de extração foram, respectivamente: 11,18 e 98,7% (Tabela VII).

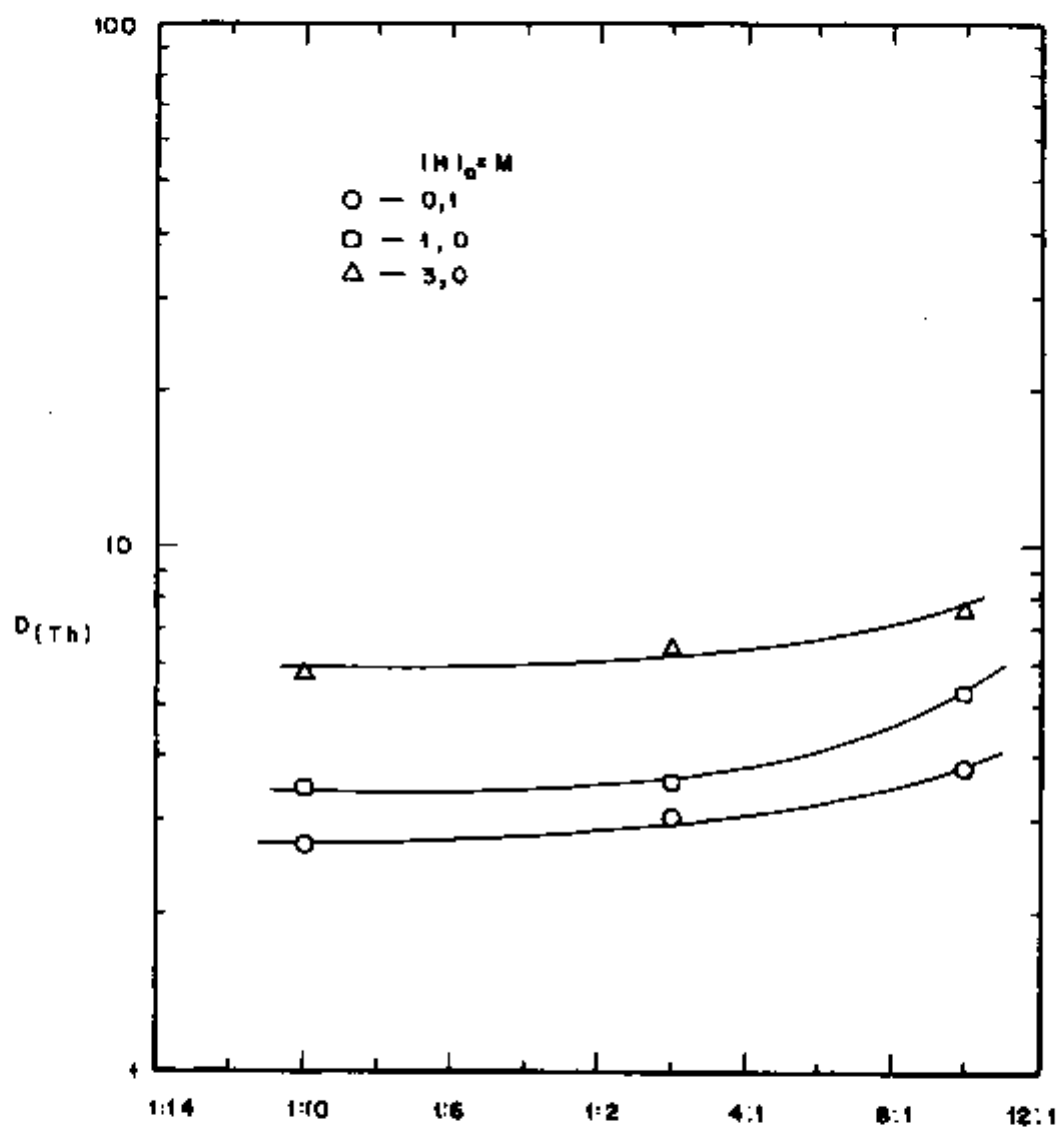
De acordo com os resultados obtidos nos experimentos e com os estudos realizados por Mc KAY & FLETCHER³³, recomenda-se uma relação de massa (A1/F) igual a 2.



RELAÇÃO DE MASSA ENTRE ALUMÍNIO E FLUORETO NA FASE AQUOSA

FIGURA 20: EFEITO DA PRESENÇA DOS ÍONS FLUORETO E ALUMÍNIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO DE URANILO EM TBP 30% - VARSOL.

$[U]_0 = 0,1 M$; $[H]_0 = 1,15 M$; $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_0^0 = 7$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$



RELAÇÃO DE MASSA ENTRE ALUMÍNIO E FLUORETO NA FASE AQUOSA

FIGURA 21: EFEITO DA PRESENÇA DOS ÍONS ALUMÍNIO E FLUORETO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO DE TÓRIO EM TBP 30% - VARSOL.
 $[U]_0 = 0,1 M$; $[Th]_0 = 1,15 M$; $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 5 \text{ min}$; $R_0 = 7$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De acordo com o objetivo deste trabalho, estudou-se o comportamento de extração do urânio e do tório no sistema fosfato de tri-n-butila/varsol, obtendo-se informações que permitiram a elaboração de um esquema para a recuperação de urânio e de tório a partir de combustíveis de tório irradiados.

VI.1. Esquema para a Recuperação de Urânio de Combustíveis de Tório Irrradiados

A partir dos dados experimentais, observou-se que num sistema constituído de uma fase aquosa contendo urânio na concentração de 0,1M e acidez livre 3M, podem ser reduzidas a concentração da fase orgânica bem como a relação de fases (O/A). Assim, pode-se utilizar uma concentração de TBP de 5% e relação de fases igual a 3, que fornecem alta distribuição de urânio e baixa distribuição de tório (Figura 22). Nestas condições tem-se um fator de separação (U/Th) de 35,7, enquanto que com acidez livre 1M, este valor reduz-se para 7,1.

Observando-se a Figura 22, nota-se que a distribuição do urânio diminui com a redução da relação de fases e com a acidez livre, o mesmo acontecendo com o tório. No entanto, a partir da relação de fases de 5,4 e acidez livre 0,1M a distribuição do tório é superior a do urânio. Diante deste fato, sugere-se que na fase de reversão do urânio, a acidez da solução de reversão seja

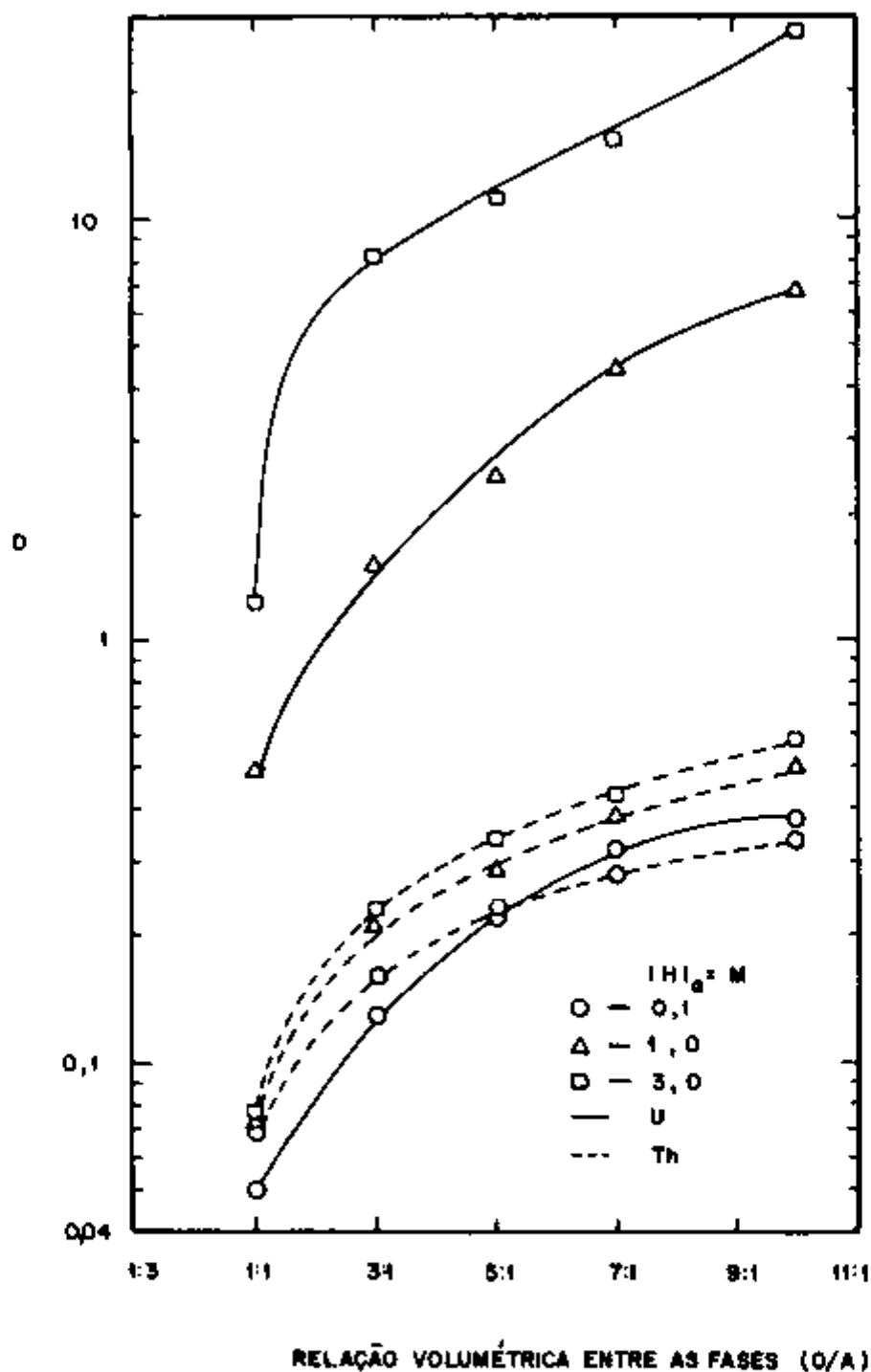


FIGURA 22: EFEITO DA RELAÇÃO VOLUMÉTRICA E CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO E DO TÓRIO EM TBP 5% - VARSOL.
 $[\text{U}]_0 = 0,1\text{M}$; $[\text{Th}]_0 = 0,7\text{M}$; $t_{\text{e}} = 5\text{min}$; $t_{\text{d}} = 5\text{min}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500\text{rpm}$

tão baixa quanto possível. Recomenda-se uma solução nítrica 0,01M, apenas para se evitar a hidrólise do urânio.

Quanto a relação entre as fases orgânica e aquosa, para uma alimentação ácida, é suficiente um valor 5:1, e para alimentações deficientes em ácido um valor 4:1 é satisfatório.

O solvente é recuperado após ser utilizado no processo, de modo a se promover a remoção das impurezas que podem reduzir a extração do urânio e dificultar a sua separação dos produtos de fissão. As impurezas mais importantes são os ácidos mono e dibutil fosfóricos, removidos do solvente por lavagens sucessivas com soluções de carbonato de sódio, água desionizada, hidróxido de sódio, água desionizada e por último com HNO_3 diluído. Este procedimento também remove traços de urânio, tório e alguns produtos de fissão residuais.

O número de ciclos de extração existentes no processo depende do grau de descontaminação requerido para o produto. O esquema proposto neste trabalho (Figura 23) é constituído de dois ciclos de descontaminação do urânio. No primeiro, tem-se a partição do urânio do tório e dos produtos de fissão; usa-se um 2º ciclo de modo a aumentar o fator de descontaminação global para o processo.

A purificação final do urânio ("tail end") pode ser composta de três fases: a primeira seria a passagem da solução de urânio por uma coluna de sílica-gel para a adsorção de traços de produtos de fissão (Zr-Nb, Pa e Ru); na segunda fase percola-se através de uma pequena coluna de resina de troca iônica (DOWEX 50) para a remoção dos produtos de corrosão e tório e na terceira coluna, também de resina catiônica, mas agora com um grande volume, faz-se a sorpção e desorpção do urânio.

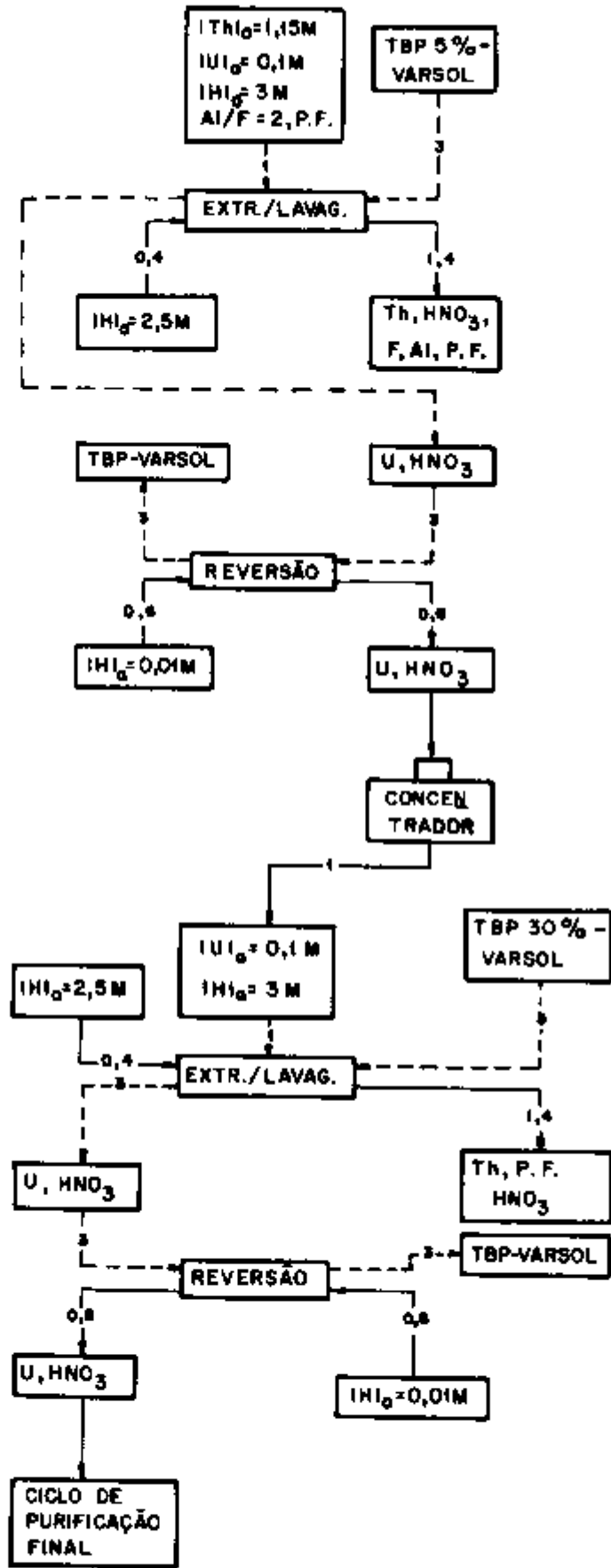


FIGURA 23: ESQUEMA DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO IRRADIADOS.

VI.2. Esquema para a Recuperação de Urânio e Tório de Combustíveis de Tório Irrradiados

Considerando-se um esquema em que se pretenda tanto a extração do urânio quanto a do tório, deve-se utilizar condições favoráveis, tais como: alta concentração de TBP, alta concentração do agente salificador, alta relação volumétrica entre as fases (O/A).

Os resultados experimentais demonstram que se obtém uma extração de 99,7% de urânio e 97,8% de tório com TBP 30%-var-sol, relação de fases (O/A) igual a 7, relação de massa entre o alumínio e o fluoreto igual a 2 e HNO_3 3M (Figuras 20 e 21), correspondentes a valores de distribuição de 53,61 para o urânio e 6,36 para o tório.

A partição do tório(IV) e urânio(VI), ao contrário da partição do plutônio(IV) e urânio(VI), não pode ser feita pela redução do tório a um estado trivalente de menor extractabilidade. Por esse motivo, a separação requer um cuidadoso ajuste da relação de fases, já que ambos são revertidos com uma solução de HNO_3 diluído²⁹.

Os limites operacionais das razões de vazões⁴³ para a alimentação orgânica: lavagem orgânica: reversão no contactor de partição, são os seguintes: 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.

O esquema proposto (Figura 24) é constituído de dois ciclos de separação, bem como de um ciclo de recuperação do solvente. A descontaminação final de cada elemento é obtida nas fases de purificação final ("tail end").

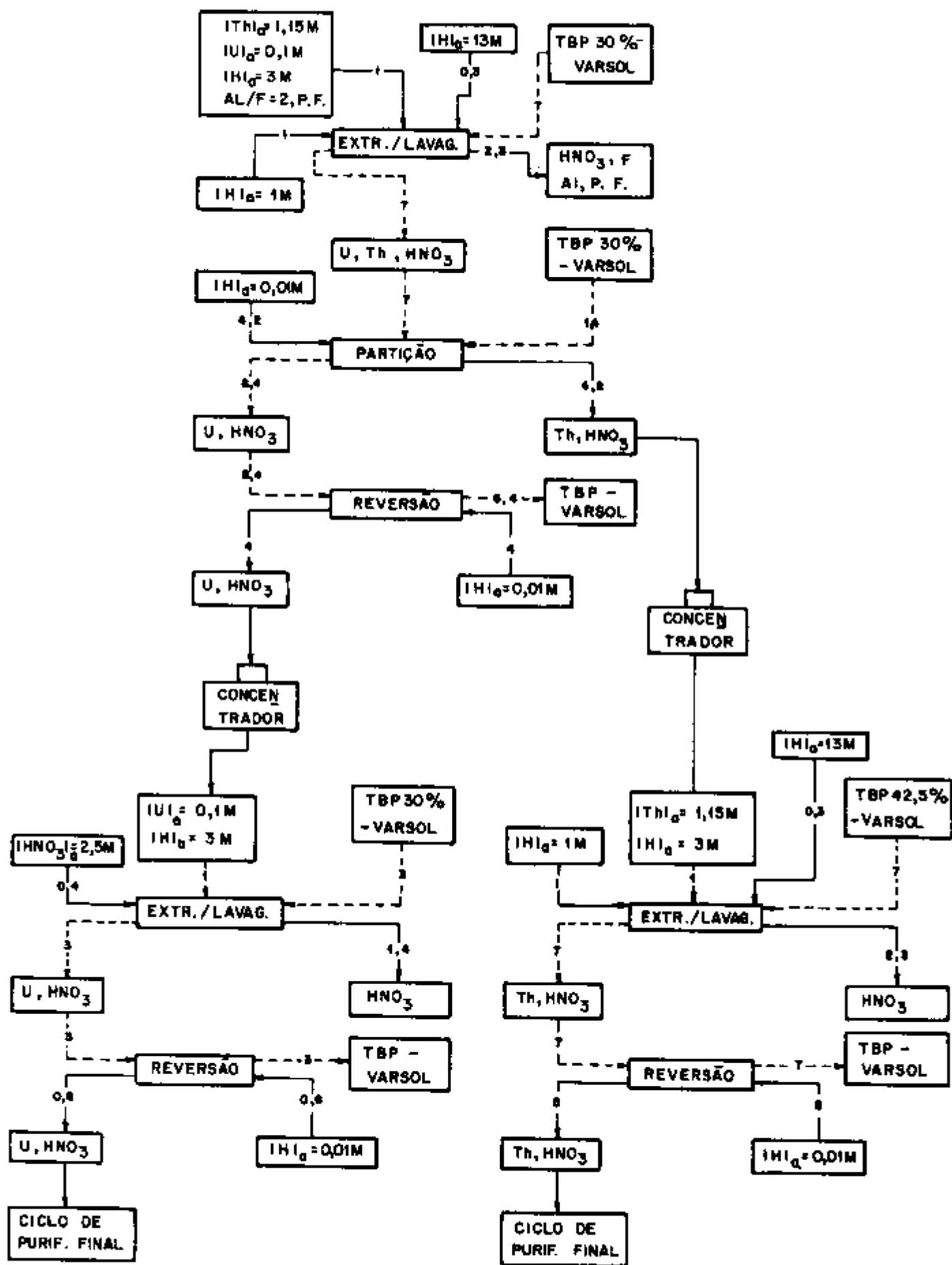


FIGURA 24: ESQUEMA PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO IRRADIADOS

Os esquemas propostos, resultaram das observações feitas durante o desenvolvimento dos experimentos e de dados obtidos na literatura especializada. Numa fase posterior, os esquemas serão devidamente ajustados para a implantação de operações em contra-corrente, de modo a se recuperar o ^{233}U formado durante a irradiação do ^{232}Th por decaimento do ^{233}Pa , na instalação existente no CEQ (Centro de Engenharia Química) no IPEN.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALCOCK, K.; BEST, G.F.; HESFORD, E.; Mc KAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-V. J. Inorg. Nucl. Chem., 6:328-33, 1958.
2. BAGAWDE, S.V.; VASUDAVA RAO, P.R.; RAMAKRISHNA, V.V.; PATIL, S.K. The effect of temperature on the extraction of uranium(VI) from nitric acid by tri-n-butyl-phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 40:1913-18, 1978.
3. 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 Solt-T as solvent. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1977. (BARC-940).
4. BENEDICT, G.E. Improvements in thorium-uranium separation in the acid-thorex process. In: Navratil, J.D.; Schulz, W.W. (eds). Actinide separations. Washington, D.C., American Chemical Society, 1980. p.371-377.
5. BLANCO, R.E.; FERRIS, L.M.; FERGUSON, D.E. Aqueous processing of thorium fuels. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1961. (ORNL-3219).
6. BOND, W.D. Dissolution of sintered thorium-uranium oxide fuel in nitric acid-fluoride solutions. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Nov. 1958. (ORNL-2519).
7. BROOKSBANK, R.E.; Mc DUFFEE, W.T.; RAINEY, R.H. A review of thorium fuel reprocessing experience. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Feb.-Mar., 1978. (CONF-780223-3).
8. BRUCE, F.R. Solvent extraction chemistry of the fission products. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first international conference... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.7: Nuclear chemistry and effects of irradiation. New York, 1956. p.100-12.
9. CULLER, F.L. Reprocessing of reactor fuel and blanket materials by solvent extraction. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first international conference... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.464-83.

10. CULLER, F.L. & Bruce, F.R. The processing of uranium-aluminium reactor fuel elements. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first international conference... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.484-91.
11. CUTHBERT, F.L. Thorium production technology. Reading, Mass., Addison & Wesley, 1958.
12. EWING, R.A.; FISHEL, J.B.; KIEHL Jr., S.J.; SHARPE, R.E.; BEARSE, A.E. Purification of thorium nitrate by solvent extraction with tributyl phosphate. Final Report. USAEC Report. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Jul. 1952. (BM1-262).
13. FLETCHER, J.M. Chemical principles in the separation of fission products from uranium and plutonium by solvent extraction. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:105-21, 1956.
14. GERMAIN, M.; GOURISSE, D.; SOUGNEZ, M. Extraction en milieu nitrique du thorium, du neptunium, du plutonium, par les solutions de phosphate de tributyle chargees en uranium. J. Inorg. Nucl. Chem., 32:245-53, 1970.
15. GRESKY, A.T. Solvent extraction separation of ^{233}U and thorium from fission products by means of tributyl phosphate. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first international conference... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.505-10.
16. 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.
17. HESFORD, E.; Mc KAY, H.A.C.; SCARGILL, D. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-IV. Thorium nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem., 4:321-25, 1957.
18. HOGG, G.W.; RINDFLEISCH, J.A.; PALMER, W.B.; ANDERSON, D.L.; VAVRUSKA, J.S. Interim results: development of a head-end process for recovering uranium and thorium from crushed Ft. St. Vrain fuel. Idaho, Falls, Idaho Chemical Progress; Idaho Nat. Eng. Laboratory, Oct. 1975. (ICP-1074).
19. HOLDER, J.V. A review of the solvent extraction process chemistry of fission products. Radiochimica Acta, 25:171-80, 1978.
20. HORNER, D.E. Formation of third phases and the effect of temperature on the distribution of plutonium and uranium in extractions by tri-n-butyl phosphate. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Sep. 1971. (ORNL-4724).
21. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thorium fuel cycle. 1970. p.1-6. (Bibliographical series n° 39).
22. IRVING, H.M.N.H. Recommended nomenclature for liquid-liquid distribution. Pure and Applied Chem., 21:109-10, 1970.

23. KASTEN, P.R. The role of thorium in power-reactor development. At. Energy Rev., 8(3):473-534, 1970.
24. KATZIN, L.I. Recent developments in the chemistry of thorium. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first international conference... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.7: Nuclear chemistry and effects of irradiation. New York, 1956. p.407-13.
25. KLITGARD, J. & GOODE, J.H. Evaluation of small modified cen mixer-settlers for the extraction of uranium and thorium in a hot cell facility. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Aug. 1965. (ORNL-TM-1256).
26. 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 burn up. Kerntechnik, 12(8):327-33, 1970.
27. 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 burn up. Kerntechnik, 13(5):225-29; 1971.
28. KÜCHLER, L.; SCHÄFER, L.; WOJTECH, B. The thorex two-stage process for reprocessing thorium reactor fuel with high burn up. Kerntechnik, 13(7/8):319-22, 1971.
29. LONG, J.T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967.
30. MARIN, B.; SELLIER, J.Y.; GOURISSE, D. Etude de la competition entre l'acide nitrique, l'acide nitreux et les nitrates d'uranium(VI) et de thorium(IV) dans les extractions par le phosphate de tributyle. J. Inorg. Nucl. Chem., 36:1377-80, 1974.
31. MARTIN, F.S. & MILES, G.L. Chemical processing of nuclear fuels. London, Butterworths, 1958.
32. Mc KAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:122-9, 1956.
33. Mc KAY, H.A.C. & FLETCHER, J.M. Chemical studies for the separation of ^{233}U from irradiated thorium. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:147-60, 1956.
34. MILLS, A.L.; & LOGAN, W.R. Third phase formation between some actinide nitrates and 20% tri-n-butyl phosphate/ odourless kerosene. In: DYRSSEN, D.; LILJENZIN, J.O.; RYDBERG, J. Solvent extraction chemistry: proceedings of the international conference held in Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September, 1966. Amsterdam, 1967. p.322-26.
35. NICHOLLS, E.M. Criteria for the selection of separation processes. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the first international conference... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.453-58.

36. ORTH, D.A. Savannah River plant thorium processing experience. Nucl. Tech., 43:63-74, 1979.
37. PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; AVADHANY, G.V.N.; RAMANIAN, M.V. Some studies on the TBP extraction of the actinides. J. Inorg. Nucl. Chem., 35:2537-45, 1973.
38. PETERSON, S. & WYMER, R.G. Chemistry in the nuclear technology. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
39. 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.
40. RAINEY, R.H. & MOORE, J.G. Laboratory development of the acid thorex process for recovery of Consolidated Edison Thorium Reactor fuel. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, May 1962. (ORNL-3155).
41. REDDICK, G.W. Solvent extraction in HTGR reprocessing. Interim development report. San Diego, Calif., General Atomic Co., Feb. 1976. (GA-A-13835).
42. REDDICK, G.W. Solvent extraction in HTGR fuel reprocessing. Trans. Am. Nucl. Soc., 27:290-91, 1977.
43. RYON, A.D. McCabe-Thiele graphical solution of uranium-thorium partitioning from 30% TBP-AMBCO solvent. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Jan. 1961. (ORNL-3045).
44. SATO, T. The extraction of uranyl nitrate from nitric acid solutions by tributyl phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 6:334-37, 1958.
45. SATO, T. The co-extraction of nitric acid and uranyl nitrate by tributyl phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 9:188-90, 1959.
46. SCHÄFER, L.; WOJTECH, B.; BRODDA, B.G.; KIRCHNER, H.; RIEDEL, H.J. Reprocessing of thorium containing fuels via the thorex process. In: REACTOR MEETING, section 4: Fuel cycle. Berlin, F.R. Germany, 20 Apr., 1970.
47. SHANK, E.M. Operation of the thorex pilot plant with highly irradiated thorium. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 2:279-301, 1958.
48. SIDDAL III, T.H. Extraction of thorium nitrate from nitric acid by TBP-"ultrasene". Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, 1956. (DP-181).
49. SRINIVASAN, N.; BALASUBRAMANIAN, G.R.; CHITNIS, R.T.; VENKATESWARAN, S.; KULKARNI, R.T. Laboratory studies on acid thorex process. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre 1973. (BARC-681).
50. STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B., eds. Reactor Handbook, v.2: fuel reprocessing. 2. ed. New York, Interscience, 1961.

51. 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).
52. WELLS, I. & NICHOLLS, C.M. Plant experience in the extraction of uranium-233. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:223-41, 1956.
53. WOODS, W.K. Clean uranium-233. Richland, Wash., General Electric, Feb. 1965. (RL-SA-16).