

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**NORMALIZAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO ÁCIDO NÍTRICO, DO
RUTÊNIO E DO ZIRCÔNIO NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO TBP 20% – DILUENTE/HNO₃/H₂O**

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientadora: Dra. Bertha Floh de Araújo

**SÃO PAULO
1984**

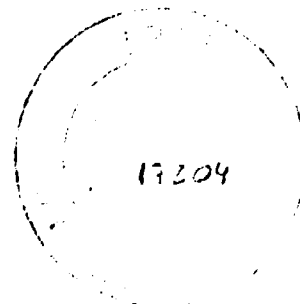
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**NORMALIZAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO ÁCIDO NÍTRICO, DO
RUTÊNIO E DO ZIRCÔNIO NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO TBP 20% – DILUENTE/HNO₃/H₂O**

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear".**

Orientadora: Dra. Bertha Floh de Araújo



SÃO PAULO
1934

AOS MEUS PAIS
À MINHA IRMÃ

AGRADECIMENTOS

Bertha Floh de Araújo

José Adroaldo de Araújo

Harko Tamura Matsuda

Alcídio Abrão

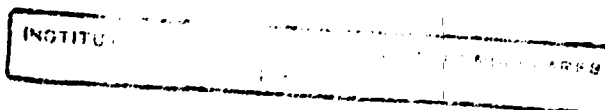
Antonio Soares de Gouveia

*Todos os colegas da Divisão de
Reprocessamento e do Departamento
de Engenharia Química*

*Pela orientação, colaboração e
incentivo na execução deste
trabalho*

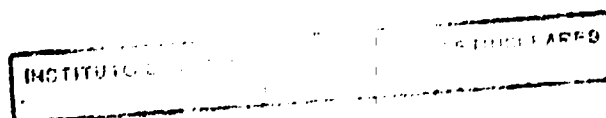
SUMÁRIO

| | Página |
|--|--------|
| RESUMO | i |
| ABSTRACT | ii |
| | |
| I. INTRODUÇÃO | 1 |
| I.1. O processo PUREX | 6 |
| I.2. Objetivo | 9 |
| | |
| II. CARACTERÍSTICAS NUCLEARES E COMPORTAMENTO QUÍMICO | 12 |
| II.1. Rutênio | 12 |
| II.1.1. O mecanismo de extração com solvente | 15 |
| II.2. Zircônio | 19 |
| II.2.1. O mecanismo de extração com solvente | 22 |
| II.3. O mecanismo de extração do ácido nítrico com TBP | 25 |
| II.4. O TBP livre | 28 |
| | |
| III. REAGENTES. EQUIPAMENTOS. MÉTODOS ANALÍTICOS. TÉCNICA EXPERIMENTAL | 30 |
| III.1. Reagentes | 30 |
| III.1.1. Soluções de rutênio | 30 |
| III.1.1.1. Síntese dos complexos do nitrato de nitrosil-rutênio | 30 |
| III.1.1.2. Soluções estoque de rutênio .. | 31 |
| III.1.2. Solução de zircônio | 33 |
| III.1.2.1. Preparação do hidroxinitrato de zircônio | 33 |
| III.1.2.2. Solução estoque de zircônio .. | 33 |



| | | |
|------------|--|----|
| III.1.3. | Traçadores | 34 |
| III.1.3.1. | Traçador ^{106}Ru - ^{106}Rh | 34 |
| III.1.3.2. | Traçador ^{95}Zr - ^{95}Nb | 35 |
| III.1.4. | Fase orgânica | 35 |
| III.1.5. | Outros reagentes | 37 |
| III.2. | Equipamentos | 37 |
| III.3. | Métodos Analíticos | 39 |
| III.3.1. | Determinação do ^{95}Zr | 39 |
| III.3.2. | Determinação do ^{106}Ru | 39 |
| III.3.3. | Determinação da concentração do zircônio | 39 |
| III.3.4. | Determinação complexométrica do rutênio por espectrofotome- tria de absorção molecular ... | 40 |
| III.3.5. | Determinação da acidez livre . | 40 |
| III.3.6. | Determinação da densidade | 40 |
| III.3.7. | Determinação das tensões super- ficial e interfacial | 41 |
| III.4. | Técnica Experimental | 41 |
| III.5. | Abreviação dos termos utilizados | 43 |
| III.5.1. | O tratamento matemático dos da- dos experimentais | 44 |
| IV. | DADOS EXPERIMENTAIS | 47 |
| IV.1. | Determinação do tempo de equilíbrio para a extração do nitrato de nitrosil-rutênio e do hidroxinitrato de zircônio com TBP 20% - n-dodecano | 48 |
| IV.2. | Estudo da influência do tempo de envelhe- cimento da solução de nitrato de nitrosil- rutênio na extração com TBP 20% - n-dode- cano | 48 |

| | | |
|--------|---|-----|
| IV.3. | Diagrama de equilíbrio do nitrato de <u>ni</u> trosil-rutênio | 50 |
| IV.4. | Diagrama de equilíbrio de hidroxinitrato de zircônio | 54 |
| IV.5. | Diagrama de equilíbrio do ácido nítrico . | 54 |
| IV.6. | Densidade das fases aquosa e orgânica após a extração do rutênio e do zircônio | 57 |
| IV.7. | Tensões superficial e interfacial após a extração do rutênio e do zircônio | 62 |
| V. | MODELO MATEMÁTICO | 68 |
| V.1. | A regressão | 68 |
| V.2. | Seleção dos dados de literatura | 73 |
| V.3. | Organização da tabela dos dados de equilí brio | 74 |
| V.4. | A constante aparente de equilíbrio | 76 |
| V.4.1. | Cálculo da concentração de TBP livre | 78 |
| V.4.2. | Cálculo da concentração de íons nitrato | 79 |
| V.5. | Resultados | 80 |
| V.5.1. | Modelo matemático da distribui ção do ácido nítrico na extra ção com TBP 20% em diluente .. | 84 |
| V.5.2. | Modelo matemático da distribui ção do rutênio na extração com TBP 20% em diluente | 88 |
| V.5.3. | Modelo matemático da distribui ção do zircônio na extração com TBP 20% em diluente | 92 |
| VI. | DISCUSSÃO E CONCLUSÕES | 98 |
| VI.1. | Comparação entre os dados experimentais e os dados teóricos de distribuição | 101 |



| | |
|--|-----|
| ANEXO 1 - Tabela dos dados de equilíbrio do ácido nítrico, do rutênio e do zircônio no sistema TBP 20% - diluente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ | 112 |
| ANEXO 2 - Referências bibliográficas utilizadas na organização da Tabela do <u>ANEXO 1</u> | 119 |
| VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 122 |

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

NORMALIZAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO ÁCIDO NÍTRICO, DO
RUTÊNIO E DO ZIRCÔNIO NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
DO TBP 20% - DILUENTE / $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira

RESUMO

Estudou-se o comportamento de extração do ácido nítrico, do nitrato de nitrosil-rutênio e do hidroxinitrato de zircônio no sistema fosfato de tri-n-butila (TBP) 20% - diluente, visando a obtenção de dados para a elaboração de fluxogramas de processo para o tratamento de combustíveis de urânio irradiados.

A parte experimental consistiu na determinação dos diagramas de equilíbrio do ácido nítrico, do rutênio e do zircônio, a partir dos quais verificou-se a influência da concentração destes e dos íons nitrato, presentes na fase aquosa, sobre a distribuição. Determinou-se, ainda, a densidade e a tensão superficial das fases aquosa e orgânica, bem como a tensão interfacial após o contacto entre as fases.

Com os dados de equilíbrio obtidos nos experimentos, juntamente com os dados colhidos da literatura, elaboraram-se modelos matemáticos para expressar o comportamento da distribuição do ácido nítrico, do rutênio e do zircônio em função da concentração dos íons nitrato na fase aquosa.

Verificou-se que não há alteração do comportamento de extração dos elementos estudados com a redução do TBP de 30% v/v (concentração normalmente empregada) para 20% v/v. Notou-se, apenas, uma diminuição nos valores da distribuição, fator este importante na descontaminação do urânio dos seus contaminantes rutênio e zircônio.

TBP 20% - DILUENT/HNO₃/H₂O LIQUID-LIQUID EXTRACTION SYSTEM:
EQUILIBRIUM DATA NORMALIZATION OF NITRIC ACID, RUTHENIUM
AND ZIRCONIUM.

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira

ABSTRACT

The extraction behavior of nitric acid, nitrosyl-ruthenium nitrate and zirconium hydroxide nitrate in the system tri-n-butyl phosphate (TBP) 20% - diluent was studied. The main purpose was to obtain enough data to elaborate process flowsheets for the treatment of irradiated uranium fuels.

During the runs, the equilibrium diagrams of nitric acid, ruthenium and zirconium were settled. From the achieved data, the influence of nitric acid, ruthenium, zirconium and nitrate ions concentration in the aqueous phase was checked. Furthermore, the density and the surface tension of the aqueous and organic phases were determined, gathering the interfacial tension after the contact between the phases.

A comparison among the obtained equilibrium data and the existing one from literature allowed the elaboration of mathematical models to express the distribution behavior of nitric acid, ruthenium and zirconium as a function of nitrate ions concentration in the aqueous phase.

The reduction of TBP concentration from 30% v/v (normally used) to 20% v/v, has shown no influence in the extraction behavior of the elements. A decreasing in the distribution values was observed and that means an important factor during the decontamination of uranium from its contaminants, ruthenium and zirconium.

I. INTRODUÇÃO

O ciclo do combustível nuclear compreende todas as fases do material nuclear, antes, durante e após a sua permanência no reator nuclear (Figura 1)⁶. De um modo geral, envolve fases bem definidas que vão desde a prospecção do mineral, passando pela fabricação do elemento combustível, sua utilização no reator até a sua recuperação para um posterior reaproveitamento.

A recuperação do elemento combustível gasto, de interesse neste trabalho, é denominada reprocessamento. Consiste na separação dos elementos físséis e férteis dos produtos de fissão formados durante a utilização do combustível no reator. Desta forma, o urânio e o plutônio são descontaminados e novamente reutilizados.

Muitos processos de separação foram sendo estudados ao longo dos anos (Tabela I).

O processo de precipitação foi utilizado em larga escala na purificação do plutônio pelo fosfato de bismuto, primeiro processo industrial de produção do plutônio. No entanto, devido à ineficiência em relação à purificação

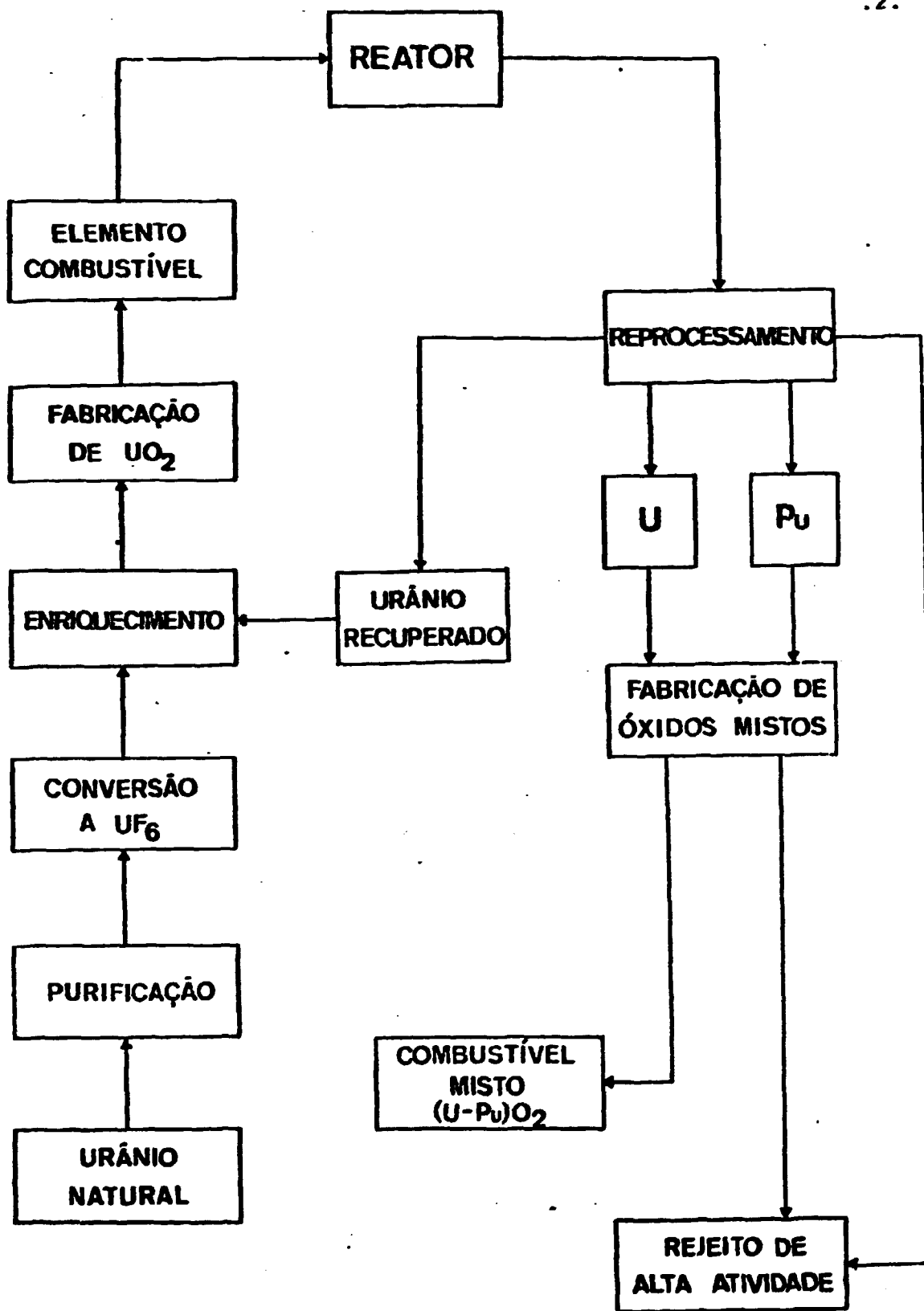


FIGURA 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO CICLO DO COMBUSTÍVEL.

do urânio e recuperação dos materiais físseis, este processo não é mais utilizado.

TABELA I. Principais métodos de separação³⁵

| Técnicas | Fator de Descontaminação (F.D.)* |
|----------------------------|----------------------------------|
| Extração com solvente | $10^6 - 10^8$ |
| Troca iônica | $10^6 - 10^8$ |
| Volatilização de fluoretos | $10^6 - 10^8$ |
| Pirometalúrgico | $10^2 - 10^4$ |
| Precipitação | 1 - 20 |

Os processos a alta temperatura (pirometalúrgicos) são utilizados somente em instalações de pequeno porte. Apresentam como desvantagens a alta temperatura de fusão (1.100 - 1.200°C) e os baixos níveis de descontaminação em produtos de fissão.

Apesar dos processos de volatilização de fluoretos não provocarem degradação dos reagentes, exigirem um menor tempo de resfriamento do combustível irradiado e apresentarem um menor custo de processamento, a sua maior dificuldade reside na preparação da solução de alimentação. O con

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

trole da reação de fluoretação do urânio metálico é muito complexo e extremamente perigoso devido à dificuldades na dissipação do calor durante a reação.

Os processos de troca iônica encontram muitas aplicações nos programas de energia nuclear, principalmente, em separações complexas. São, também, eficientes na concentração do plutônio, do urânio - 235 e do urânio - 233. Em comparação com as demais técnicas mencionadas, apresentam certas vantagens, como a redução de volume de reagentes e de produtos, uma introdução de impurezas praticamente nula e um bom fator de descontaminação. São, ainda, utilizados no tratamento de resíduos líquidos de baixa atividade. Devido à sua degradação e difícil regeneração, as resinas de troca iônica não são utilizadas quando a taxa de atividade é alta.

No entanto, os processos de extração com solvente são os que apresentam resultados realmente satisfatórios^{31,40,55}.

Em 1948/49 foram realizados testes em escala piloto do primeiro processo de extração com solvente, chamado REDOX^{48,56}. Mas, somente em 1952, foi conduzido em escala industrial (Hanford, U.S.A.). O agente extrator era a hexona e o agente salificador o nitrato de alumínio. Apesar de apresentar algumas vantagens sobre o processo de precipitação com fosfato de bismuto, o processo REDOX foi abandonado devido aos problemas relacionados com formação de volumes grandes de resíduos e ao baixo ponto de fulgor do solvente⁵⁰.

Dentre os vários extratantes estudados^{50,51}, o mais conveniente para o emprego, tanto em instalações piloto quanto em instalações de grande porte, é o fosfato de tri-n-butila (TBP). O alto poder de extração do TBP para o urânio e o tório foi descoberto em 1945⁸⁰. O seu primeiro uso como solvente foi na recuperação do urânio dos tanques de rejeito do processo de precipitação com fosfato de bismuto⁵⁰.

Assim, entre 1948 e 1950, desenvolveram-se estudos de laboratório para a elaboração de um novo processo de extração, denominado PUREX. Este método difere do REDOX no uso do solvente (TBP diluído) e do agente salificador (HNO_3). Sua utilização em escala industrial data de 1954, em Savannah River (U.S.A.)⁵⁰.

As principais características do TBP, as quais levaram à sua utilização nos processos de separação até os dias de hoje, são as seguintes^{6,17,21,30,37,39,49,55}:

- (a) baixa afinidade pelos produtos de fissão e demais contaminantes;
- (b) alta afinidade pelos 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 às radiações;
- (f) densidade, viscosidade e tensão interfacial compatíveis com o sistema;
- (g) baixa toxicidade;
- (h) facilidade de purificação para reutilização;

(i) disponibilidade no mercado a preço razoável.

Também os diluentes utilizados devem apresentar certas características que são fundamentais como critérios de escolha^{35,44,47,49}:

- (a) diferença de densidade com a fase aquosa;
- (b) ponto de ebulição maior que 170°C;
- (c) ponto de fulgor maior que 60°C;
- (d) solubilidade pequena em água;
- (e) viscosidade menor que 6 cP;
- (f) tensão interfacial com a água maior que 10 dina/cm.

De acordo com estes critérios, pode-se estabelecer a seguinte ordem de preferência para a escolha do diluente: hidrocarbonetos alifáticos > hidrocarbonetos aromáticos > solventes clorados e oxigenados^{6,16}.

A finalidade do diluente é, então, de melhorar as características físicas e químicas da fase orgânica para que se alcance extrações mais eficientes. O querosene desodorizado e o n-dodecano são os mais utilizados.

I.1. O processo PUREX

O processo PUREX (Plutonium, Uranium Reduction by Extraction), dentre os processos de extração com solvente, é o que tem demonstrado os melhores resultados^{29,42,49,76}. Ele conduz a um menor volume de efluentes e uma maior pureza

dos produtos, além de ser suficientemente seguro quanto ao risco de acidentes por criticalidade e inflamabilidade^{10,29,30,35,41,42,50,73,77}.

É um processo contínuo de extração líquido-líquido que usa o TBP como agente extrator diluído em querosene ou n-dodecano, geralmente a 30% v/v. Neste processo, os nitratos de urânio (VI) e de plutônio (IV) são extraídos para a fase orgânica enquanto que a maioria dos nitratos dos produtos de fissão permanecem na fase aquosa.

A Figura 2 mostra um esquema de recuperação do urânio e do plutônio segundo o processo PUREX^{35,41,45}.

O processo PUREX resume-se nas seguintes fases:

Operações preliminares ("Head-end"): (a) desmontagem do conjunto de elementos combustíveis, (b) dissolução do combustível com ácido nítrico e (c) ajuste da concentração de actinídeos e da acidez livre. Esta se constitui na solução aquosa de alimentação para o ciclo subsequente.

Ciclos de separação: são o conjunto de operações sucessivas de extração, lavagem e reversão.

1º ciclo: Codescontaminação e partição: a fase aquosa das operações preliminares é posta em contacto com uma fase orgânica; ocorre, então, a extração dos nitratos de urânio-VI e plutônio-IV para a fase orgânica enquanto que os produ

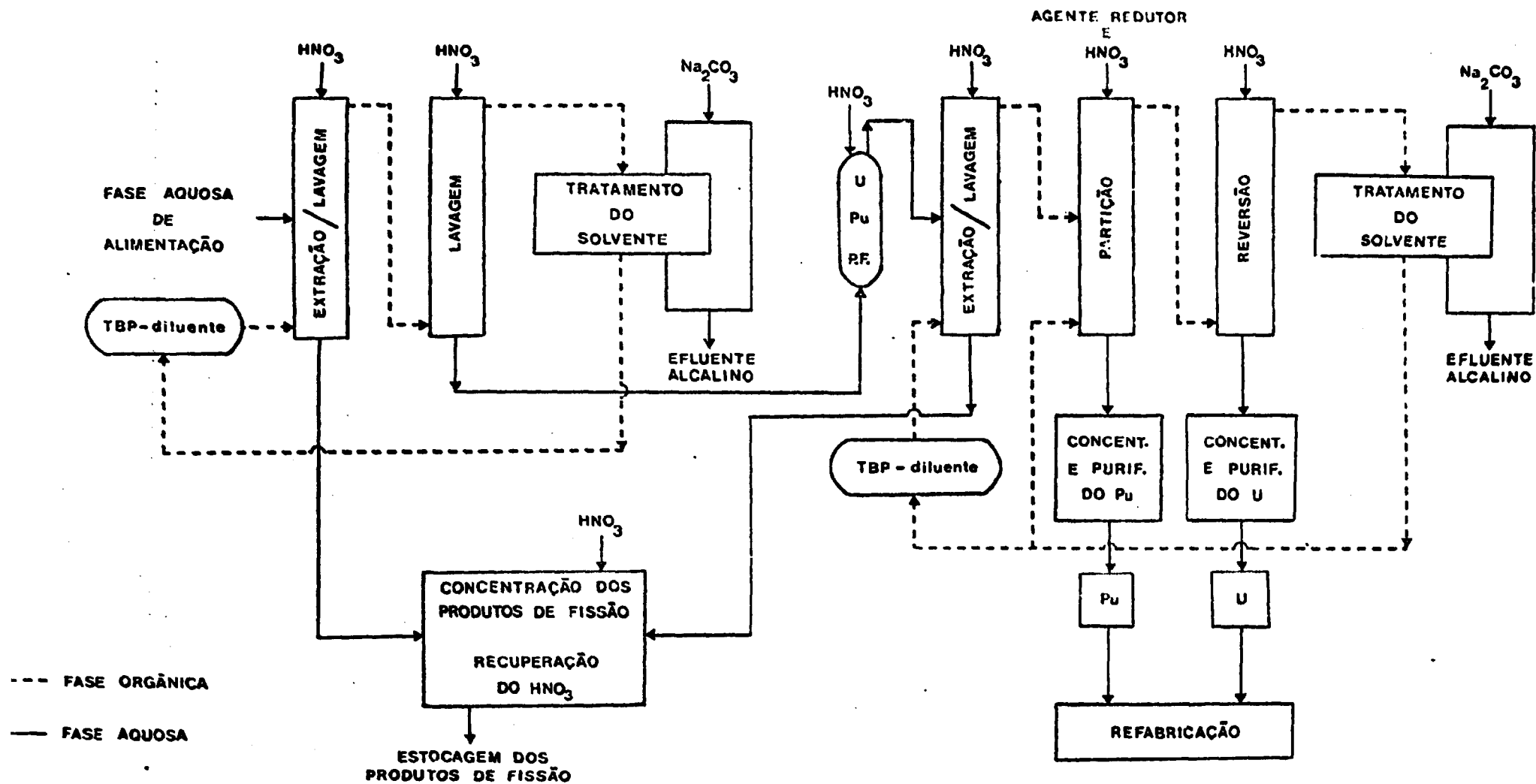


FIGURA 2: ESQUEMA DO PROCESSO PUREX (1º CICLO) PARA A RECUPERAÇÃO DO URÂNIO E DO PLUTÔNIO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO.

tos de fissão permanecem no resíduo aquoso. Reduz-se o plutônio-IV e plutônio-III, forma não extraível pelo agente extrator. Com uma nova extração, o urânio-VI é, então, revertido para a fase aquosa.

2º ciclo: Purificação: as soluções aquosas de urânio e de plutônio, separadamente, são submetidas a ciclos de extração com partição para obtenção da pureza requerida.

Ao final de cada ciclo, tanto o TBP quanto o HNO_3 são regenerados e reciclados.

Purificação final ("Tail-end"): consiste na descontaminação e concentração final dos produtos, além de sua transformação em formas químicas condizentes com as fases de refabricação.

Refabricação: a partir dos produtos obtidos no reprocessamento, novos elementos combustíveis são fabricados.

I.2. Objetivo

Devido ao aprimoramento das técnicas no campo nuclear, tanto em relação aos combustíveis quanto aos reatores, torna-se necessário adequar os processos de tratamento

do combustível irradiado.

Neste sentido, o uso do TBP em menor concentração, 20% v/v, tem mostrado uma série de vantagens, conduzindo a uma pesquisa mais detalhada sobre o seu desempenho durante a extração.

Esta redução da concentração do extratante leva, potencialmente, às seguintes vantagens:

- (a) menor degradação do solvente: o que é de grande importância na recuperação dos combustíveis de reatores rápidos, devido à alta atividade específica que estes apresentam; além disso, a redução dos produtos de degradação influencia diretamente na regeneração do solvente, reduzindo a quantidade de reagentes necessários e facilitando a descontaminação;
- (b) redução dos riscos de criticalidade e inflamabilidade;
- (c) maior diferença de densidade entre as fases: permite uma separação mais rápida das fases (menor tempo de decontação) o que é de grande importância para os contatores centrífugos;
- (d) menor extração dos produtos de fissão: são formados menos solvatos dos produtos de fissão com o TBP.

Quando se pretende alterar os parâmetros de um dado processo, é necessário que se reuam dados experimentais confiáveis antes de se estabelecer um fluxograma completo.

.....

Num processo de extração é imprescindível que se tenha à mão o maior número possível de dados de equilíbrio, de modo a verificar a sua viabilidade. A natureza dos fluxogramas usados em processo, o conhecimento das razões de fases nas quais a extração ocorrerá, a decisão sobre a quantidade de solvente a empregar, a temperatura de operação e as informações detalhadas a respeito das concentrações das soluções por todo o processo, tudo isto dependerá do diagrama de fases.

O estudo dos elementos rutênio e zircônio durante a extração no sistema TBP 20%-diluyente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ é o objetivo deste trabalho. Ele faz parte de um projeto que vem sendo desenvolvido pela Divisão de Reprocessamento do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo (IPEN-CNEN/SP), onde se determina e avalia o desempenho do TBP 20%-diluyente como agente extrator dos processos de separação.

A escolha do rutênio e do zircônio para o estudo do processo de descontaminação do combustível gasto com TBP 20%-diluyente, deve-se ao fato destes dois elementos serem os mais problemáticos durante a extração, pois provocam contaminação nas linhas de urânio e de plutônio.

A partir dos dados de equilíbrio do rutênio, do zircônio e do ácido nítrico, colhidos na literatura e obtidos experimentalmente, serão propostos modelos matemáticos os quais deverão expressar o comportamento de distribuição destes elementos durante a extração com o TBP 20% em diluyente.

II. CARACTERÍSTICAS NUCLEARES E COMPORTAMENTO QUÍMICO

II.1. Rutênio

Na fissão do urânio com nêutrons térmicos há a formação de dois radioisótopos do rutênio²⁹:

| | MEIA-VIDA ($t_{1/2}$) | RENDIMENTO DE FISSÃO |
|-------------------|-------------------------|----------------------|
| ^{103}Ru | 39,5 dias | 2,9% |
| ^{106}Ru | 369 dias | 0,4% |

O rutênio-106, de maior importância devido à sua meia-vida longa, é somente emissor de partículas beta enquanto seu descendente, ródio-106, emite radiação gama. Suas propriedades nucleares podem ser observadas na Tabela II.

O rutênio pertence ao grupo da platina e apresenta uma das maiores séries de estado de valência: de 8, em RuO_4 , até zero, nas carbonilas, inexistindo na valência 1⁷⁸. Os principais estados de valência e os mais relevantes para o processo PUREX são o 2+ e o 3+⁷².

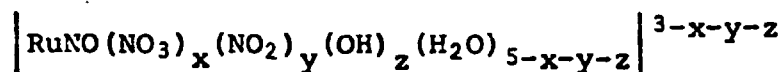
TABELA II. Características nucleares do ^{106}Ru - ^{106}Rh

| Radionuclídeo | Meia-Vida | Energia Beta (MeV) | Energia Gama (MeV) |
|-------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| ^{106}Ru | 369 dias | 0,039 : 100 % | |
| ^{106}Rh | 30,4 s | 1,98 : 1,7% | 0,512 : 20,6% |
| | | 2,41 : 10,5% | 0,616 : 0,7% |
| | | 3,03 : 8,4% | 0,622 : 9,9% |
| | | 3,54 : 78,9% | 0,874 : 0,4% |
| | | outros: 0,5% | 1,050 : 1,5% |
| | | | 1,123 : 0,4% |
| | | | 1,562 : 0,2% |
| | | outros: 0,1% | |

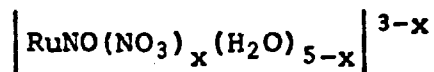
A espécie RuNO^{3+} (nitrosil-rutênio), forma sob a qual o rutênio se apresenta nas soluções do processo PUREX, é de grande estabilidade. A ligação Ru-NO é muito forte e é difícil o seu rompimento mesmo em condições energéticas de redução ou substituição⁷².

Os ligantes mais comuns para o nitrosil - rutênio são: NO_3^- , NO_2^- , OH^- e H_2O ^{33,66}.

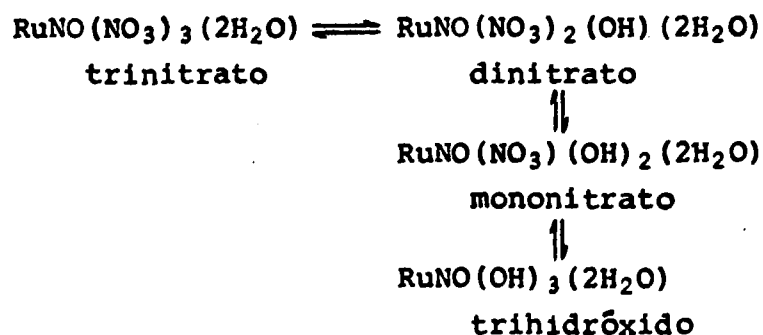
Durante a dissolução do combustível nuclear irradiado com ácido nítrico, o rutênio passa para a solução na forma de complexos de nitrito e nitrato de nitrosil - rutênio, apresentando a fórmula geral RuNOX_5 ⁵⁴, onde X é um ou u ma combinação dos ligantes.



WALLACE⁷⁹ isolou os complexos de nitrosil - rutênio em meio nítrico por técnicas de troca iônica e comprovou a existência de tri-, di- e mono-nitratos de nitrosil - rutênio obtendo a fórmula:



POLLOCK & WALLACE⁶⁴ também admitiram a existência dos complexos de nitrosil-rutênio em meio-nítrico sob várias formas em equilíbrio:



Em sua revisão, SICZEK & STEINDLER⁷² indicaram que ANAVIS e colaboradores estudaram o comportamento físico-químico do rutênio. Encontraram as proporções dos vários complexos em equilíbrio nas soluções de ácido nítrico a 20°C para uma concentração de rutênio de aproximadamente 0,1M, como se vê na Figura 3.

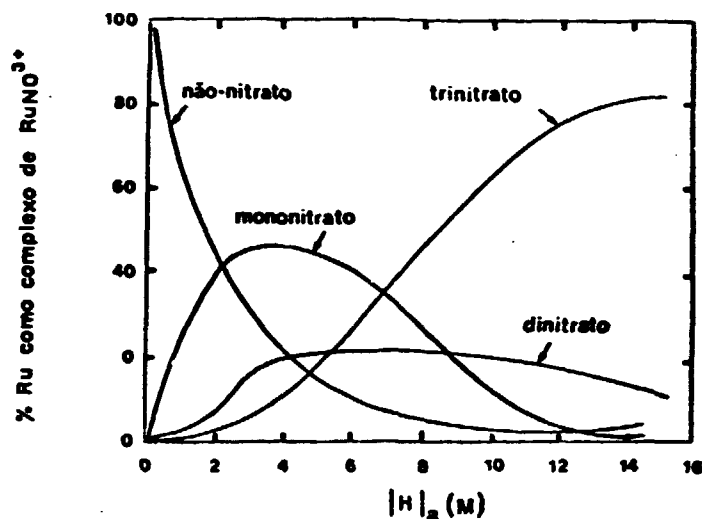
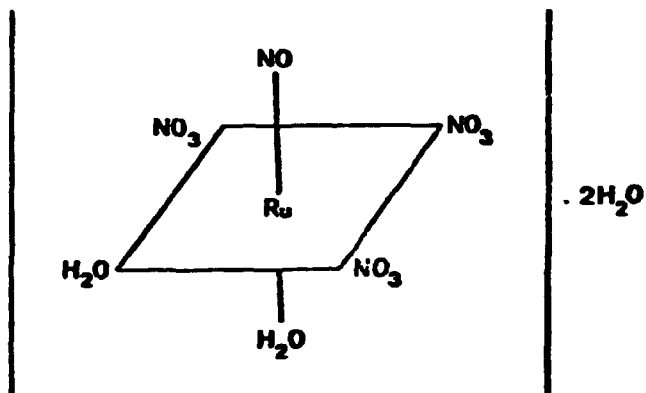


FIGURA 3: COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE COMPLEXOS DE NITRATO DE NITROSIL-RUTÊNIO EM EQUILÍBRIO EM ÁCIDO NÍTRICO.

II.1.1. O mecanismo de extração com solvente

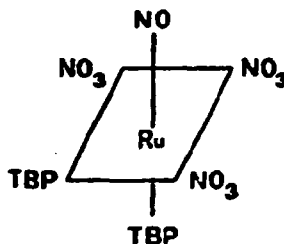
Apesar dos esforços de muitos pesquisadores nas últimas décadas, ainda não se conseguiu um completo entendimento da extração do rutênio no sistema TBP - diluente/HNO₃/H₂O. A incapacidade de se efetuar sua separação do urânio e do plutônio se deve à diversidade dos compostos de rutênio, do equilíbrio entre eles e da variação da distribuição.

Segundo FLETCHER¹¹, o trinitrato de nitrosil-rutênio é o complexo mais extraível pelo TBP, apresentando a seguinte configuração^{13,14,33,66,81}:

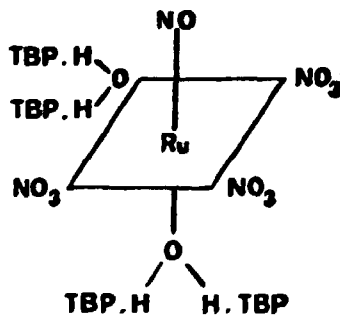


SICZEK & MEISENHEDER⁷¹ mostraram que FLETCHER, MARTIN e HALLABA, estudando a extração do rutênio pelo TBP, sugeriram a ocorrência de dois mecanismos diferentes:

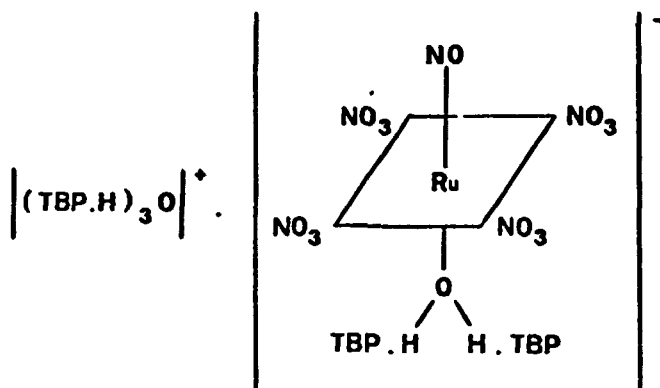
(1) envolvendo uma coordenação direta do rutênio com o TBP:



(2) envolvendo a ligação do TBP com o hidrogênio:

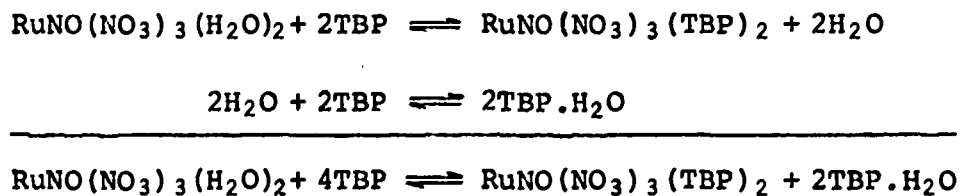


ou :



Pode-se notar, que de acordo com os mecanismos propostos, o rutênio pode ser solvatado por duas ou mais moléculas de TBP. No entanto, o número de solvatação mais aceito é $2^{65,72}$.

Deste modo, o mecanismo de extração dos nitratos de nitrosil-rutênio pode ser representado pelas relações 54 :



Com base nos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, foram desenvolvidas várias expressões matemáticas para o cálculo da distribuição do rutênio.

EL-GUEBEILY e colaboradores²⁸ estudaram o comportamento do rutênio durante a extração com TBP 15 e 60% em

querosene e chegaram à seguinte expressão sobre a distribuição em função da concentração de TBP livre (TBP não complexado):

$$\log D_{Ru} = \bar{s}_0 \log |TBP|_{\ell} + \text{constante}$$

O coeficiente angular da reta, \bar{s}_0 igual a 2, indica que o complexo seria solvatado por duas moléculas de TBP, conforme conclusão já apresentada por outros pesquisadores^{64, 81}.

Uma outra expressão para o cálculo da distribuição do rutênio leva em conta a concentração de NO_3^- e de TBP livre⁷²:

$$D_{Ru} = K \left| NO_3^- \right|_a^x \left| TBP \right|_{\ell}^b$$

onde K e x são constantes, dependendo do tipo de complexos extraídos e das condições de extração, e b, o número de moléculas de TBP no complexo extraído.

ZVYAGINTSEV e colaboradores⁸¹ estudando a química do rutênio chegaram às seguintes equações:

$$D_{Ru} = \frac{C_1 |TBP|_{\ell}^2}{(1 + K_{1on} / |H^+|) (1 + 0,2 |H^+|^2)^2}$$

$$= \frac{C_2 |H^+|}{(|H^+| + K_{1on}) (0,2 |H^+| + 1)^2}$$

onde:

C_1 e C_2 = constantes do agente extrator

K_{ion} = constante de dissociação do nitrato de $RuNO^{3+}$

$|TBP|_l$ = concentração do TBP livre

$|H^+|$ = concentração do íon H^+

Cada uma destas operações se limitam às condições em que foram estudadas por seus pesquisadores. A variedade dos dados de distribuição do rutênio torna difícil a adoção de uma equação geral para o seu cálculo.

II.2. Zircônio

O zircônio-95 se forma na fissão do urânio por nêutrons térmicos e contribui para a elevada atividade do combustível nuclear irradiado. Seu rendimento de fissão é de 6,3%.

O zircônio-95 aparece acompanhado de seu descendente nióbio-95. Ambos apresentam comportamento químico similar, considerando-se, para efeito de processo, como um único produto de fissão.

Na Tabela III estão as características nucleares do $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}^{61}$.

TABELA III. Características nucleares do $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$

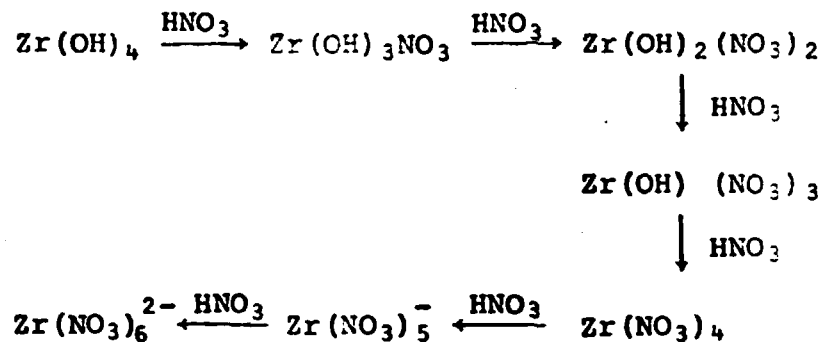
| Radionuclídeo | Meia-Vida | Energia Beta (MeV) | Energia Gama (MeV) |
|------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| ^{95}Zr | 65 dias | 0,364 : 54% | 0,722 : 43% |
| | | 0,400 : 43% | 0,756 : 54% |
| ^{95}Nb | 35 dias | 0,160 | 0,770 |

O zircônio existente nas soluções de processo não é proveniente somente da reação de fissão, mas também dos materiais estruturais, totalizando uma massa de zircônio de 10^{-3} a 10^{-2} M⁶⁹.

O zircônio apresenta-se no estado de oxidação 4^{+11} unido a uma grande variedade de ligantes, em particular, os que possuem oxigênio, como o OH^- , H_2O e NO_3^{-72} .

O zircônio é altamente hidrolisável formando polímeros e colóides. Em meio ácido diluído ocorre a polimerização com grande número de hidroxilas e em meio ácido concentrado formam-se complexos de ânions e de cátions extremamente variados, dependendo da força dos ânions do ácido, do átomo de zircônio, do grupo OH^- e das moléculas de água⁷².

Em soluções nítricas, o zircônio existe como uma série de complexos de diferentes graus de nitração e de hidrólise. O equilíbrio se estabelece rapidamente fazendo com que as proporções das espécies variem de acordo com as concentrações de zircônio, de HNO_3 e de NO_3^{-59} .



Os dois nitratos mais comuns de zircônio são o nitrato de zirconilo ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o tetranitrato de zircônio pentahidratado ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), este último sendo encontrado em soluções com alta concentração de ácido nítrico^{72,74}.

O zircônio adsorve-se facilmente em sólidos, o que provoca sérios problemas no processo como o seu acúmulo nas interfaces e câmaras. Há dificuldades nas operações e uma diminuição da descontaminação do urânio dos outros produtos de fissão devido à sua capacidade de adsorver, co-precipitar e ocluir outros elementos^{36,67,72}.

II.2.1. O mecanismo de extração com solvente

Um dos grandes problemas relativos à extração do zircônio é a sua reação com pequenas quantidades de produtos de degradação do TBP (principalmente o fosfato de di-butila (DBP)) e do diluente³⁶. Como tal, o zircônio é retido na fase orgânica, reduzindo o fator de descontaminação do processo e complicando o ciclo do solvente.

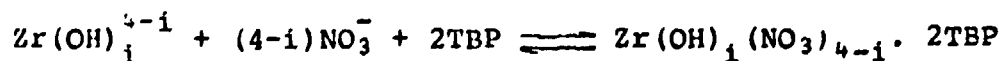
Muitos trabalhos sobre o mecanismo de extração do zircônio têm apresentado contradições quanto ao número de moléculas de TBP que solvatam os seus nitratos.

Para EGOROV e colaboradores²⁷, a formação de mono- e di-solvatos depende da concentração de TBP livre.

De acordo com SOLOVKIN^{72,74}, o número de moléculas de TBP no solvato também depende da concentração de TBP e varia de 1 a 1,8. Considerou, então, o seguinte mecanismo de extração:



Em um trabalho posterior, no entanto, SOLOVKIN⁷⁵, por uma análise termodinâmica dos dados experimentais, mostrou que a extração ocorre com a formação de di-solvatos na fase orgânica, segundo a reação:



com $i < 4$ e propôs uma expressão termodinâmica para o cálculo da distribuição:

$$D_{Zr} = (E_a)^q \cdot a_{NO_3}^2 \cdot (K_0^0 \cdot v_4 \cdot \alpha_{NO_3} \cdot M_4^i + K_1^0 \cdot v_3 \cdot \alpha_{NO_3} \cdot M_3^i + \dots)$$

onde:

$(E_a)^q$ = concentração ativa do agente extrator

α_{NO_3} = $|NO_3|_a \cdot v_{NO_3}$

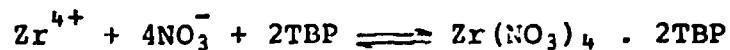
v_i = coeficiente de atividade

K_i^0 = constantes de extração

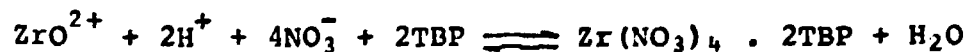
M_i^i = frações dos íons de zircônio relativas à concentração do metal na fase aquosa.

MURBACK & McVEY⁵⁸ demonstraram que três moléculas de TBP combinavam com um átomo de zircônio.

McKAY³ conclui que a extração do zircônio o corria de acordo com o seguinte mecanismo:



HADSWELL & HATCHEN, segundo ADAMSKI¹, encontraram uma relação entre a distribuição e as concentrações do íon hidrogênio e do TBP e consideraram o mecanismo:



ADAMSKI e colaboradores¹, utilizando os mecanismos de extração já propostos, apresentaram a seguinte equação para a distribuição do zircônio:

$$D_{Zr} = \bar{K} \left| \text{NO}_3^- \right|^4 \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^2 = K \left| \text{NO}_3^- \right|^4 \cdot v_{\pm}^5 \cdot \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^2 \cdot v_T^2 / v_e$$

onde:

\bar{K} e K = constantes de equilíbrio aparente e real, respectivamente.

v_{\pm} , v_T , v_e = coeficientes de atividade do zircônio, do TBP e do $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$, respectivamente.

SICZEK & MEISENHEDER⁷¹, estudaram a distribuição do zircônio extraível e não extraível em TBP 30% - n-dodecano e obtiveram a relação:

$$D_{Zr} = \frac{C_0}{C_A + C'_A}$$

onde C_A e C'_A são as concentrações do zircônio na fase aquosa na forma extraível e não extraível, respectivamente, e C_0 , a concentração do zircônio na fase orgânica. Colocaram num gráfico C_0 versus C_A^T ($C_A^T = C_A + C'_A$) e obtiveram uma reta:

$$C_A^T = \frac{C_0}{K} + C'_A$$

onde a inclinação da reta é o valor da constante de distribuição K e a intersecção com o eixo das ordenadas, o valor de C'_A .

Fizeram o mesmo para a fase orgânica e apresentaram as seguintes expressões:

$$D_{Zr} = \frac{C_0 + C_0'}{C_A}$$

sendo $C_0 = KC_A$, $C_0^T = C_0 + C_0'$ e substituindo tem-se:

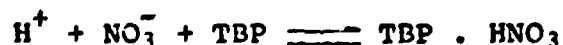
$$C_0^T = KC_A + C_0'$$

Do mesmo modo que para a fase aquosa, obtiveram o valor de C_0' pela intersecção com a ordenada e o valor de K pela inclinação da reta.

Nota-se que o estudo da extração do zircônio pelo TBP vem-se realizando ao longo dos anos, no interesse de se alcançar as melhores condições para a sua separação das soluções do processo.

II.3. O mecanismo de extração do ácido nítrico com TBP

A extração do HNO_3 pelo TBP é um fenômeno complexo em toda faixa de concentração de ambos. Vários pesquisadores, interpretando os dados de distribuição, são unânimes em afirmar que o TBP tende a saturar o HNO_3 na relação 1:1ⁿ:



COLLOPY e colaboradores²⁰, escolheram a constante de equilíbrio (K) para avaliar a relação do HNO₃ com o TBP. Concluíram que os valores de K são linearmente dependentes da concentração de TBP de acordo com a equação empírica:

$$K_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3} = 98,53 \left| \text{TBP} \right|^{-1} + 1,07$$

Vários outros pesquisadores^{1,5,11,24,32,70} estudaram a região onde um maior número de moléculas do ácido nítrico se une ao TBP. São formados complexos do tipo TBP . 2HNO₃, TBP . 3HNO₃ e TBP . 4HNO₃, hidratados ou não.

Alguns autores^{20,53} determinaram a constante de distribuição do HNO₃, mostrando, também, uma dependência linear de acordo com a expressão:

$$K_{d(\text{HNO}_3)} = 0,437 \left| \text{TBP} \right| - 0,0017$$

Visto que a quantidade de água pode diminuir, aumentar ou permanecer constante com a transferência do ácido nítrico, dependendo da relação TBP-diluyente e da natureza do diluyente, a presença da água parece não afetar a reação do HNO₃ com o TBP ou com o TBP . H₂O⁵¹.

Na verdade, um tratamento matemático dos dados da literatura mostrou que o HNO₃ reage tanto com o TBP quanto com o TBP . H₂O para formar o solvato TBP . H₂O . HNO₃^{4,24}.

Assim, em baixa acidez, o processo de extra

ção é equivalente para ambos⁵¹.

Em acidez média, onde a quantidade de H₂O é menor, as espécies hidratadas dão lugar às não hidratadas. O HNO₃ pode substituir a água do solvato TBP . H₂O, aumentando a fração de TBP . HNO₃. Daí o aumento da distribuição do HNO₃ na faixa de 1 a 2M⁵¹.

Quando a acidez é elevada, mais HNO₃ se dissolve na fase orgânica, isto é, a relação HNO₃ : TBP não é mais 1:1, provavelmente devido ao aumento da natureza polar do solvente³.

BURNS & HANSON¹⁸ estudaram a extração do ácido nítrico no sistema TBP 20 e 30% - querosene/H₂O e admitiram a formação do solvato TBP . HNO₃. Chegaram à seguinte expressão:

$$D_H = \frac{K_H C |H^+|_a}{1 + K_H |H^+|_a^2}$$

onde:

K_H = constante de equilíbrio

C = concentração total de TBP

$|H^+|_a$ = concentração de H⁺ na fase aquosa

Concluíram, ainda, que os desvios da equação nas concentrações mais altas de HNO₃ eram devidos a dois fatores: (1) o uso de concentrações ao invés de coeficientes de

atividade e (2) o fato de que os solvatos de TBP contêm mais do que uma molécula de HNO_3 .

MILES⁵⁷ estudou a distribuição do HNO_3 em baixa concentração, de 0,1 a 0,5M, utilizando os sistemas TBP 20 e 30% - querosene, nas temperaturas de 15, 20, 25 e 30°C. A constante de equilíbrio foi obtida por meio de coeficientes de atividade:

$$C_{\text{HNO}_3} \cdot Y_{\text{HNO}_3} \cdot \text{TBP} = K_{\text{HNO}_3} \cdot C_{\text{TBP}} \cdot Y_{\text{TBP}}$$

onde:

C = concentrações na fase orgânica

Y = coeficiente de atividade

Verifica-se que a maioria dos trabalhos admitem a formação do solvato $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$. Isto se deve ao fato de que a sua constante de formação varia de 0,15 a 0,20^{4, 5, 20, 25, 38, 49, 70}, enquanto as constantes de formação dos solvatos $\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3$ e $\text{TBP} \cdot 3\text{HNO}_3$ são estimadas em 0,004 e 0,04, respectivamente^{1, 5}.

II.4. O TBP livre

O TBP livre pode ser definido como o TBP que não foi complexado nem pelo ácido nítrico nem por qualquer e

lemento presente na solução durante uma extração.

A extração do rutênio e do zircônio depende da concentração do TBP livre e, portanto, desenvolveram-se algumas expressões para o seu cálculo.

FLETCHER e colaboradores^{34,72} calcularam a concentração de TBP livre pela expressão:

$$|\text{TBP}|_{\ell} = |\text{TBP}|_{\text{inicial}} - |\text{HNO}_3|^0$$

admitindo a formação do solvato TBP . HNO₃ na fase orgânica.

ROZEN e MOISEENKO⁷² obtiveram a relação:

$$|\text{TBP}|_{\ell} = \frac{|\text{TBP}|_{\text{inicial}}}{1 + 0,9 |\text{HNO}_3|^2 + 0,004 |\text{HNO}_3|^4}$$

EGOROV e colaboradores²⁷ derivaram a seguinte expressão:

$$|\text{TBP}|_{\ell} = \frac{|\text{TBP}|_{\text{inicial}}}{1 + K_1 |\text{H}^+|_a |\text{NO}_3^-|_a + K_2 |\text{H}^+|_a^2 (1 + \Delta V)}$$

Das três equações, a formulada por FLETCHER é a que encontra uma maior utilização, devido à formação de maior quantidade do solvato TBP . HNO₃ e, principalmente, à sua forma simplificada.

III. REAGENTES. EQUIPAMENTOS. MÉTODOS ANALÍTICOS.
TÉCNICA EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes

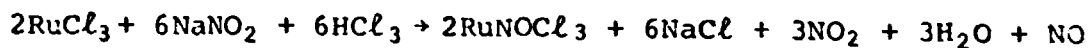
III.1.1. Soluções de rutênio.

Foram obtidas a partir do cloreto de rutênio trihidratado: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, grau analítico. Procedência: MATHESON COLEMAN & BELL Manufacturing Chemists, Norwood, Ohio, U.S.A.

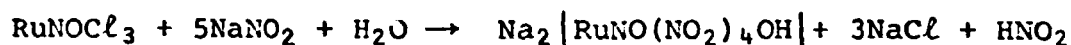
III.1.1.1. Síntese dos complexos do nitrato de nitrosil - ru
tênio

Foram preparados segundo o método descrito por FLETCHER³³:

- preparação do tricloreto de nitrosil-rutênio (RuNOCl_3): adição lenta de quantidade estequiométrica de nitrato de sódio à mistura de RuCl_3 e HCl , em ebulição:



- preparação do sal dissódico do ácido tetranitrito de nitrosil-rutênio ($\text{Na}|\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}|$): adição vagarosa de NaNO_2 em excesso à solução de RuNOCl_3 , a 80°C e $\text{pH} = 7$, acertado com NH_4OH conc.:



- transformação do $\text{Na}_2|\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}|$ em complexos do nitrato de nitrosil-rutênio: adição de HNO_3 8M ao sal dissódico do ácido correspondente, à ebulição.

O espectro de absorção da solução, após o envelhecimento de 15 dias, está na Figura 4, onde o pico de maior absorção ocorre no comprimento de onda de 490nm.

III.1.1.2. Soluções estoque de rutênio

Preparadas conforme o procedimento descrito no item III.1.1.1.

| Solução de RuNO^{3+} | Concentração de rutênio (M) | Concentração de H^+ (M) |
|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | 0,63 | 0,28 |
| 2 | 0,55 | 0,30 |
| 3 | 1,85 | 0,75 |

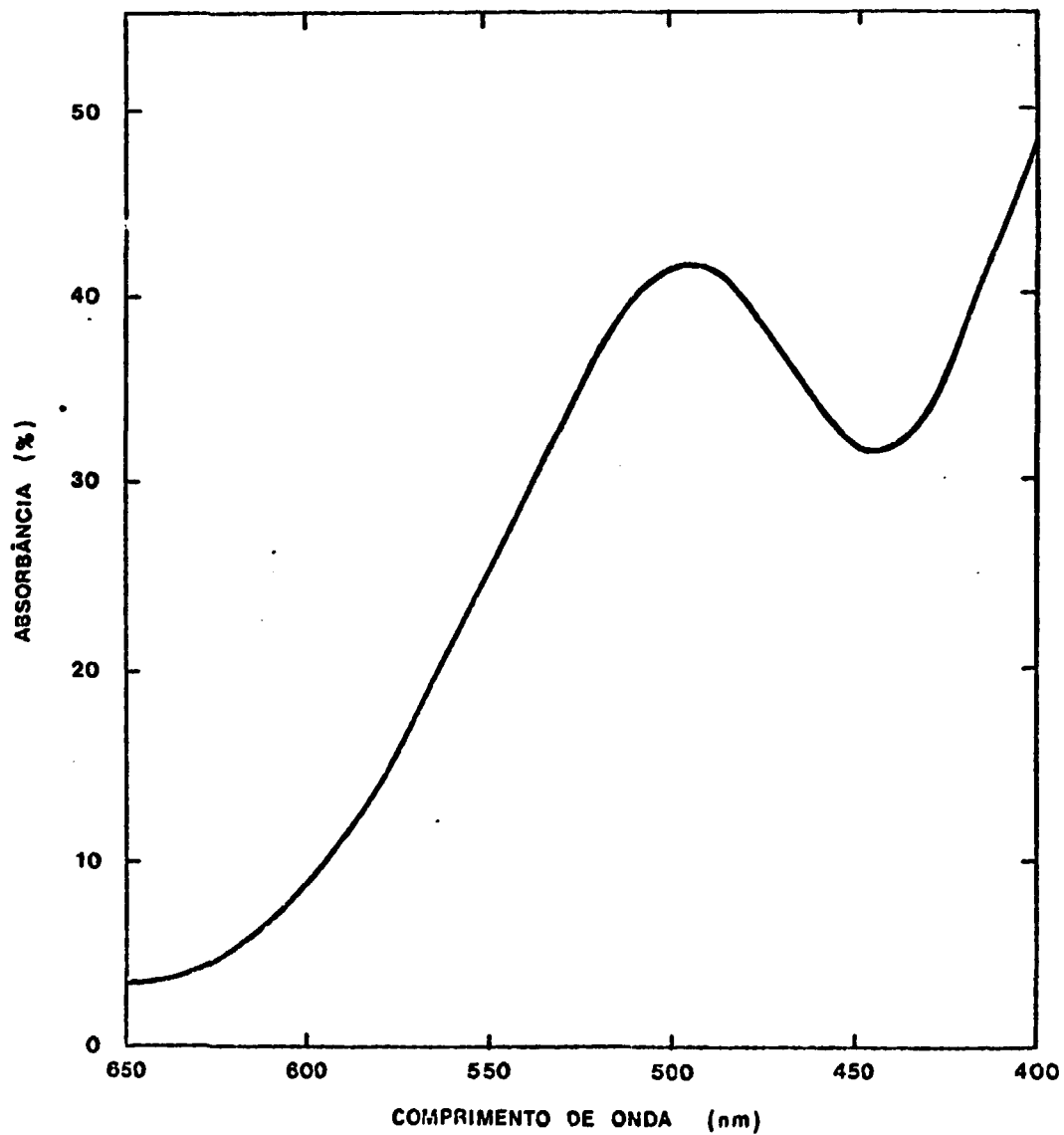


FIGURA 4 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS NITRATOS DE RuNO³⁺.

([Ru] = 0,63 M ; HNO₃ = 0,3 M ; cubeta = 1 cm)

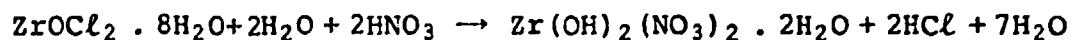
Estas soluções foram usadas na preparação das demais utilizadas nos experimentos de extração, por diluição e acerto da concentração de HNO_3 .

III.1.2. Solução de zircônio

Foram obtidas a partir do oxiclreto de zircônio octahidratado: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grau analítico. Procedência: E.MERCK, DARMSTADT, Alemanha Ocidental.

III.1.2.1. Preparação do hidroxinitrato de zircônio

Dissolveu-se o $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com água destilada e adicionou-se HNO_3 para a transformação em nitrato.



III.1.2.2. Solução estoque de zircônio

Preparada segundo o procedimento descrito no item III.1.2.1.:

concentração de Zr : 0,25M

concentração de H^+ : 0,30M

III.1.3. Traçadores

III.1.3.1. Traçador $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$

Procedência: AMERSHAM-SEARLE Co, ILLINOIS, U. S.A.; solução sob a forma de nitratos de nitrosil-rutênio em HNO_3 4M, como indicado pelo espectro de absorção da Figura 5. Solução original com concentração radioativa de $1,51 \times 10^3$ bq/mL. Desta solução preparou-se uma segunda com 64.000 bq/mL em meio de HNO_3 4M. Com alíquotas desta solução marca_{ram}-se as soluções de nitrato de nitrosil-rutênio.

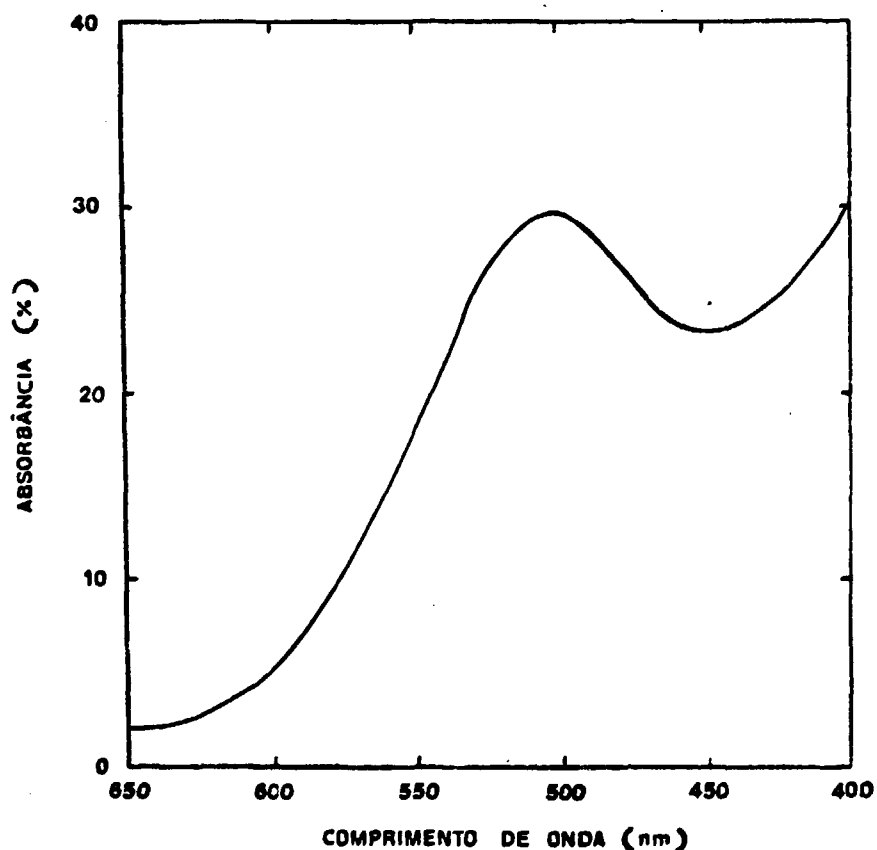


FIGURA 5 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO TRAÇADOR $^{106}\text{Ru}-$
 ^{106}Rh SOB A FORMA DE NITRATO DE RuNO^{3+} .
($|\text{Ru}| = 64000$ bq/mL ; $\text{HNO}_3 = 4\text{M}$; cubeta = 1 cm)

III.1.3.2. Traçador ^{95}Zr - ^{95}Nb

Uma lâmina de ZIRCALOY-4 foi fornecida pelo Departamento de Metalurgia Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo (IPEN-CNEN/SP), apresentando as seguintes impurezas: 0,2 at%Fe, 0,11 at%Cr, 1,5% Sn, 1.400 ppm O e 26 ppm N. Foi irradiada por 135 horas no reator IEA-R1 a um fluxo médio de nêutrons térmicos de 10^{13} nêutrons/cm².s. Após um período de resfriamento de 8 dias, dissolveu-se a lâmina com H₂SO₄ conc., à quente. Reduziu-se o volume, adicionou-se HNO₃ conc. e completou-se o volume com água destilada. Obteve-se uma concentração radioativa de 42.000 bq/mL.

III.1.4. Fase orgânica

Agente extrator: fosfato de tri-n-butila (TBP).

Marca: E.MERCK, DARMSTADT, Alemanha Ocidental.

Diluyente: n-dodecano comercial. Procedência: Alemanha Ocidental. A composição aproximada foi determinada por cromatografia gasosa (Figura 6):

C₁₁ : 4,94%

C₁₂ : 46,67%

C₁₃ : 35,84%

C₁₄ : 12,06%

outros : 0,49%

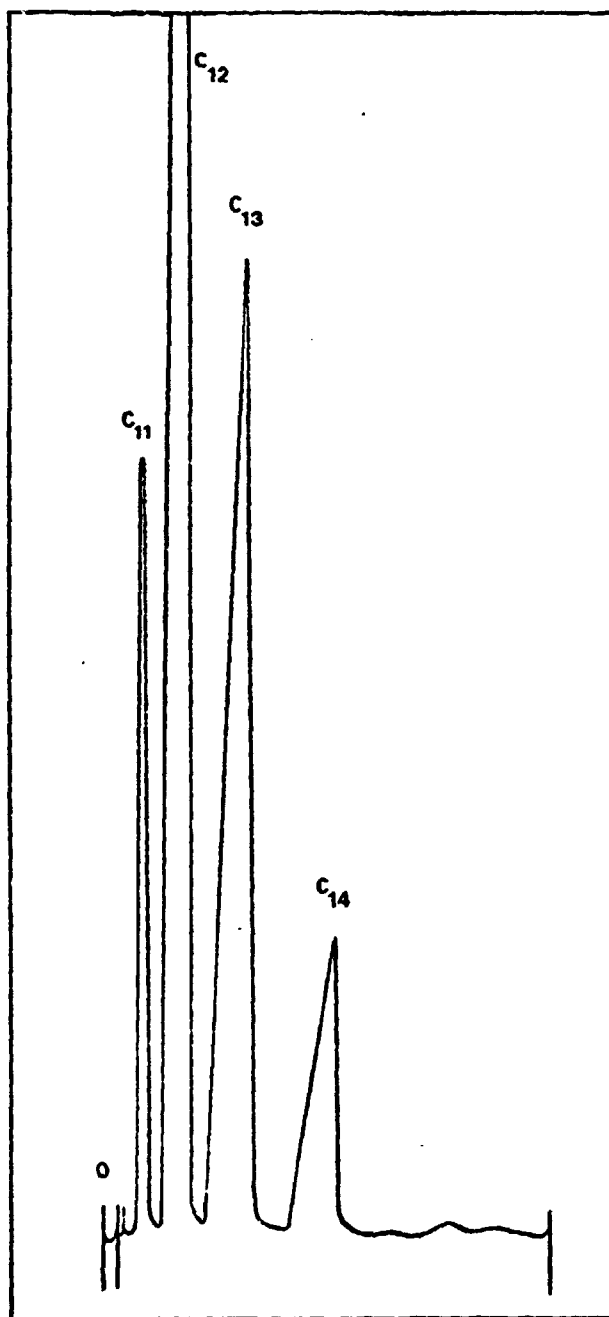


FIGURA 6 : CROMATOGRAMA DO π -DODECANO .

Condições de análise : volume = 1 μ L
temperatura inicial = 80°C
atenuação = 128×10^{-10}
velocidade = 20 cm/h
coluna = CROMOSSORB W com 3% OV225

Obtiveram-se as soluções orgânicas pela diluição do TBP com n-dodecano na relação volumétrica TBP : n-dodecano = 20 : 80, isto é, 20% v/v em TBP.

Estas foram pré-equilibradas com soluções de HNO₃ de concentrações iguais àquelas das fases aquosas dos experimentos.

III.1.5. Outros reagentes

- Ácido Nítrico: HNO₃, marca Carlo Erba, Brasil, grau analítico
- Ácido Sulfúrico: H₂SO₄, marca Carlo Erba, Brasil, grau analítico
- Ácido Clorídrico: HCl, marca E.Merck, Brasil, grau analítico
- Nitrito de Sódio: NaNO₂, Marca E.Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental, grau analítico.

III.2. Equipamentos

- Material para obtenção dos nitratos de nitrosil-rutênio: béquer de 100 mL, vidro de relógio e bagueta de vidro; aquecimento obtido por placa agitadora-aquecedora, modelo PC-357, marca Corning, Brasil.

- Extrações realizadas em um conjunto de 5 funis cilíndricos com agitação mecânica proporcionada por hastes de agitação em vidro com pás de Teflon. Motor marca Janke & Kunkel, Alemanha Ocidental.
- Banho termostaticado, modelo UTE-01, marca Elka, Brasil.
- Balança analítica, modelo H64; marca Mettler, Suíça.
- Tacômetro e cronômetro, marca Jaquet, Suíça.
- Tensiômetro, tipo K8551, marca Krüss, Hamburg, Alemanha Ocidental.
- Potenciôgrafo, tipo Titroprint, modelo E475, com "dosimat" E535 e agitador magnético E549, marca Metrohm, Herisau, Suíça.
- Densímetro, tipo DMA-02C, marca Paar com impressora, Newport, U.S.A.
- Potenciômetro, modelo E512, marca Metrohm, Herisau, Suíça.
- Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 25, marca Beckman, U.S.A.
- Espectrômetro de raios-X fluorescentes seqüencial, tipo SRS-1, marca Siemens, Alemanha Ocidental.
- Sistema de detecção gama constituído de um analisador de

4.096 canais, modelo 6.240, com um detector de cintilação de cristais de NaI(Tl) de 3", tipo poço, ou com um detector de germânio de alta pureza, modelo GEM 15/80; Ortec Inc. , Oak Ridge, U.S.A.

III.3. Métodos Analíticos

III.3.1. Determinação do ^{95}Zr

Tomou-se a área integral correspondente ao pico de 0,756 MeV do ^{95}Zr . Detector: germânio de alta pureza.

III.3.2. Determinação do ^{106}Ru

Fez-se a determinação do ^{106}Ru pela medida da área integral do pico de 0,512 MeV de seu descendente ^{106}Rh . Detector: cristal de NaI(Tl).

III.3.3. Determinação da concentração do zircônio

Determinou-se a concentração do zircônio na solução estoque por espectrometria de raios-X fluorescentes. A amostra foi diluída com solução de estrôncio, que atua como padrão interno. Para a excitação usou-se um tubo de tungstênio. Este método permite a determinação do zircônio até um

limite inferior de 0,2 g/L.

III.3.4. Determinação complexométrica do rutênio por espectrofotometria de absorção molecular.

Fez-se a determinação segundo o procedimento descrito por AYRES⁷ e MARSHALL⁵². Usou-se como complexante uma solução de tiouréia a 10% m/v. Fez-se a leitura no espectrofotômetro de absorção molecular, no comprimento de onda de 620 nm. O método é usado na faixa de concentração de 2 a 20 ppm de rutênio.

III.3.5. Determinação da acidez livre

Determinou-se a acidez livre das soluções de rutênio e de zircônio por titulação com NaOH, após complexação com oxalato de potássio.

III.3.6. Determinação da densidade

Determinou-se a densidade das fases aquosa e orgânica por densimetria de precisão, segundo o método descrito por BROWN e colaboradores¹⁵.

III.3.7. Determinação das tensões superficial e interfacial

Fizeram-se as medidas das tensões superficial e interfacial pelo método do anel de DU NOUY^{2,8}, utilizando um tensiômetro equipado com anel de Pt-Ir.

A tensão superficial é medida em cada fase separadamente, enquanto a tensão interfacial é medida na interface das duas fases.

O valor das tensões é lido diretamente no aparelho, na unidade de dina/cm.

III.4. Técnica Experimental

Todos os experimentos foram realizados segundo um procedimento padrão, que constitui no 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.

Na Figura 7 vê-se o arranjo experimental para os experimentos de extração.

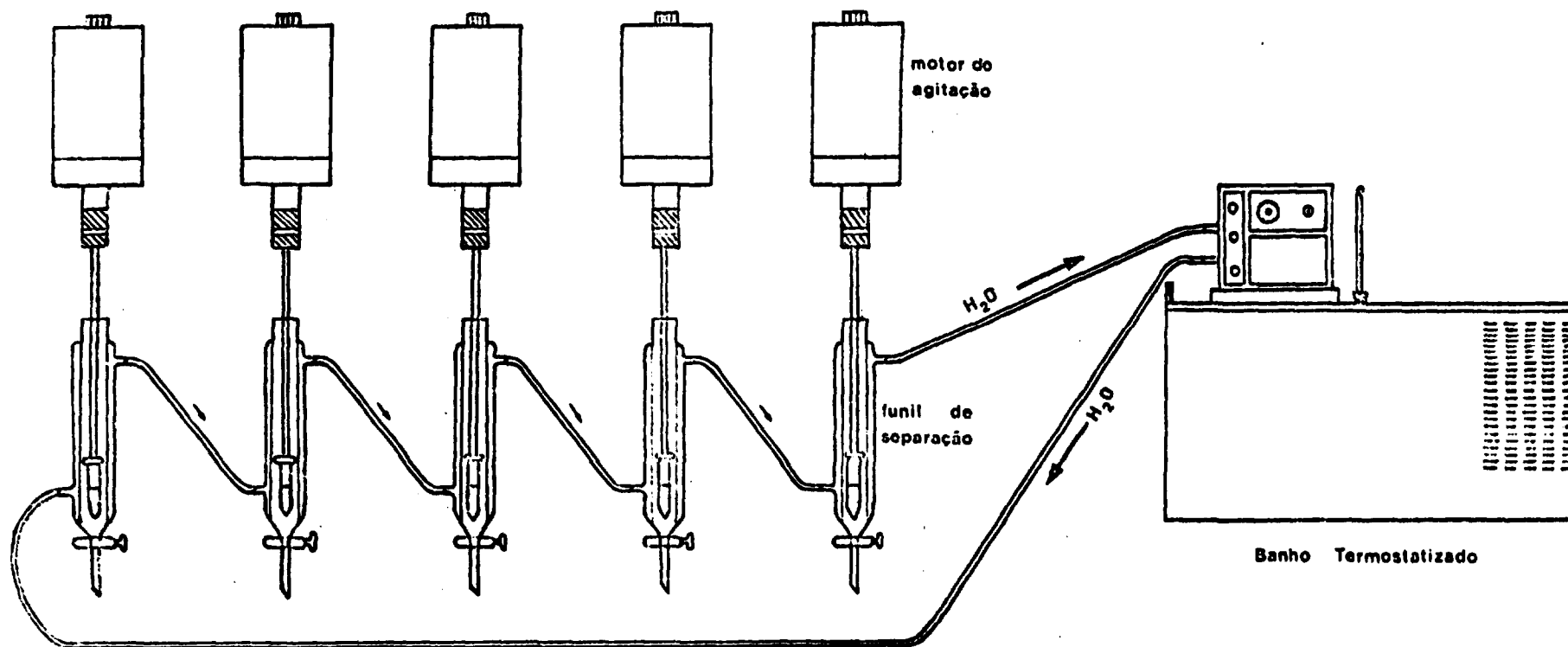


FIGURA 7: ARRANJO EXPERIMENTAL PARA OS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE.

III.5. Abreviação dos termos utilizados

Os termos usados neste trabalho estão relacionados a seguir, com os seus respectivos significados:

| | | |
|-----------|---|---|
| F.A. | = | fase aquosa |
| F.O. | = | fase orgânica |
| $ H _A$ | = | concentração de HNO_3 na F.A. de alimentação (M) |
| $ Ru _A$ | = | concentração de rutênio na F.A. de alimentação (M) |
| $ Zr _A$ | = | concentração de zircônio na F.A. de alimentação (M) |
| $ H _a$ | = | concentração de HNO_3 na F.A. (M) |
| $ M _a$ | = | concentração de rutênio ou de zircônio na F.A. (M) |
| $ H ^0$ | = | concentração de HNO_3 na F.O. (M) |
| $ M ^0$ | = | concentração de rutênio ou de zircônio na F.O. (M) |
| N_a | = | concentração de íons nitrato (NO_3^-) na F.A. (M) |
| $ TBP _i$ | = | concentração inicial de TBP (M) |
| $ TBP _l$ | = | concentração de TBP livre (M) |
| R_a^0 | = | relação volumétrica entre a F.O. e a F.A. |
| T | = | temperatura (°C) |
| t_c | = | tempo de contacto entre as fases (min) |
| t_d | = | tempo de decantação após o contacto (min) |
| v | = | velocidade de agitação (rpm) |
| ρ_a | = | densidade da F.A. (g/cm^3) |
| ρ^0 | = | densidade da F.O. (g/cm^3) |

| | | |
|----------------|---|--|
| σ_{s_a} | = | tensão superficial da F.A. (dina/cm) |
| σ_s^0 | = | tensão superficial da F.O. (dina/cm) |
| σ_i | = | tensão interfacial (dina/cm) |
| D_H | = | distribuição do HNO_3 |
| D_{Ru} | = | distribuição do rutênio |
| D_{Zr} | = | distribuição do zircônio |
| \bar{K}_H | = | constante aparente de equilíbrio do HNO_3 |
| \bar{K}_{Ru} | = | constante aparente de equilíbrio do rutênio |
| \bar{K}_{Zr} | = | constante aparente de equilíbrio do zircônio |

III.5.1. O tratamento matemático dos dados experimentais

A distribuição de um soluto entre dois líquidos é um processo de separação que encontra aplicações importantes, tanto em escala de laboratório quanto em escala industrial. Consiste na separação de uma substância (soluto) entre duas fases, de pequena solubilidade mútua, de uma maneira definida.

Em 1892, BERTHELOT e JUNGFLISCH postularam a "Lei de Distribuição", a qual foi posteriormente comprovada por NERNST, em 1891.

Sabendo-se que, na prática, o importante é co

Para conhecer a fração total do soluto em cada uma das fases, sem considerar a dissociação, associação ou interação com outras espécies dissolvidas, definiu-se a grandeza distribuição (D) do soluto:

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

Os termos coeficiente de extração, coeficiente de distribuição ou razão de distribuição também são usados no lugar de D^{43} .

Estes dados de distribuição são obtidos com o objetivo de se prever o comportamento de extração de um elemento durante um processo. Os experimentos são, geralmente, realizados em batelada, simulando as condições do processo real.

A partir destes dados procura-se extrair o máximo de informações, as quais serão utilizadas no aperfeiçoamento de um processo de separação. Com base na interpretação das medidas experimentais tomam-se decisões críticas, das quais dependerão todo um processo.

A representação de dados experimentais por meio de equações algébricas é uma necessidade prática na engenharia. Estas equações devem representar, verdadeiramente, os dados e serem simples na forma.

Devido aos métodos estatísticos utilizados na determinação de expressões matemáticas²⁴, o número de dados deve ser relativamente elevado. A validade de um dado de dis

tribuição s̄o é assegurada se este puder ser reproduzido, des
de que, nas mesmas condições.

Após a visualização dos diagramas de equilí
brio e de uma análise teórica, sugere-se, então, uma forma pa
ra as equações, sendo necessário avaliar algumas constantes.

Portanto, conclui-se que a significância das
conclusões baseadas nos resultados numéricos é determinada
pela confiabilidade dos dados e dos métodos pelos quais as e
quações foram obtidas.

IV. DADOS EXPERIMENTAIS

Com a finalidade de simular as condições reais de extração do rutênio, do zircônio e do ácido nítrico no sistema TBP 20% - n-dodecano/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, estudou-se a variação da distribuição destes em função da acidez na fase aquosa. Mantiveram-se constantes a temperatura, a velocidade de agitação, a relação de fases e a composição da fase orgânica, para que os dados apresentassem uma boa reprodutibilidade.

Pela observação dos diagramas de equilíbrio pode-se, então, determinar as melhores condições para a descontaminação do urânio dos elementos rutênio e zircônio nas soluções de processo.

Devido à baixa concentração dos elementos em estudo nas soluções, empregou-se a técnica do traçador. Esta consiste na marcação das soluções com um traçador radioativo de mesmas propriedades químicas que o elemento estável.



IV.1. Determinação do tempo de equilíbrio para a extração do nitrato de nitrosil-rutênio e do hidroxinitrato de zircônio com TBP 20% - n-dodecano.

Determinou-se a distribuição do zircônio e do rutênio em função do tempo de contacto entre as fases.

Utilizou-se uma solução de nitrato de nitrosil-rutênio, com concentração de rutênio igual a 4×10^{-3} M e acidez livre de 3M e uma solução de hidroxinitrato de zircônio, com concentração de 3×10^{-3} M em zircônio e acidez livre 3M.

Realizaram-se os experimentos à temperatura de 25°C, velocidade de agitação de 1.500 rpm, relação de fases unitária e uma fase orgânica contendo TBP 20% - n-dodecano. Variou-se o tempo de contacto entre as fases de 1 a 20 minutos.

Observou-se que em ambos casos (Figuras 8 e 9) o equilíbrio se estabeleceu logo nos primeiros minutos. Desta forma, os demais experimentos realizaram-se com um tempo de agitação de 5 minutos e de decantação de 15 minutos.

IV.2. Estudo da influência do tempo de envelhecimento da solução de nitrato de nitrosil - rutênio na extração com TBP 20% - n-dodecano.

Partindo-se da solução estoque de nitrato de nitrosil-rutênio nº 3, prepararam-se as demais utilizadas

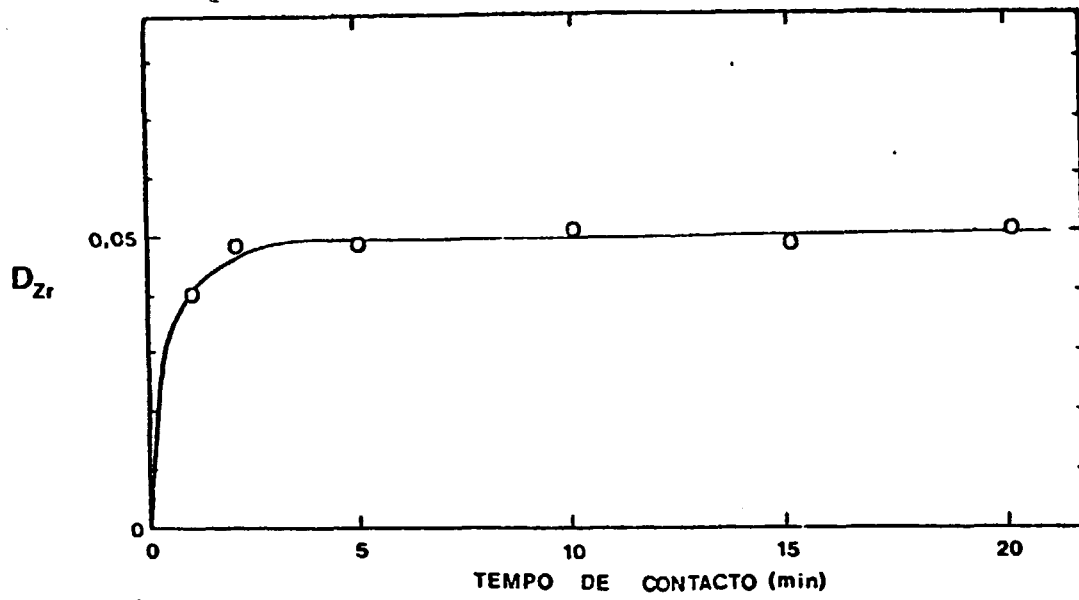


FIGURA 8 : TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DO HIDROXINITRATO DE ZIRCÔNIO COM TBP 20% - π - DODECANO.

$[Ru]_A = 3 \times 10^{-3} M$; $[HI]_A = 3M$; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

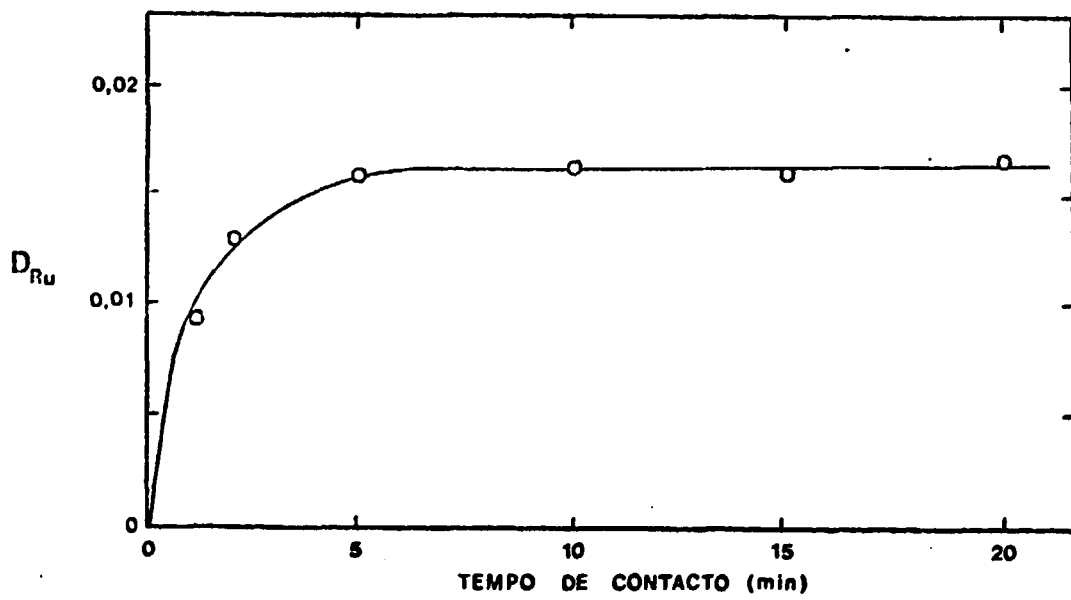


FIGURA 9 : TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DOS NITRATOS DE $RuNO_3^{3+}$ COM TBP 20% - π - DODECANO.

$[Ru]_A = 4 \times 10^{-3} M$; $[HI]_A = 3M$; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

neste experimento, com concentração de rutênio igual a $3,7 \times 10^{-3} \text{ M}$ e acidez livre 3M.

Fez-se a primeira extração 6 horas após a preparação da solução estoque e a última após 406 horas, perfazendo-se um total de 17 dias de envelhecimento.

A Figura 10 mostra que nas primeiras horas a distribuição do rutênio manteve-se baixa, mas sempre com valores crescentes. Aproximadamente após 10 dias de envelhecimento, a distribuição tornou-se constante, mostrando que o equilíbrio entre as diversas espécies de RuNO^{3+} não se estabelece instantaneamente.

Nos demais experimentos, todas as soluções de rutênio empregadas tiveram um envelhecimento de, no mínimo, 15 dias.

IV.3. Diagrama de equilíbrio do nitrato de nitrosil-rutênio

Variou-se a concentração de rutênio de 10^{-2} a 10^{-5} M e a acidez de 0,05 a 5M.

Pelo diagrama de equilíbrio (Figura 11) pode-se observar um máximo de distribuição em HNO_3 1M, indicando que neste ponto ocorre a formação do solvato $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$.

Pela Figura 12 nota-se que para o intervalo

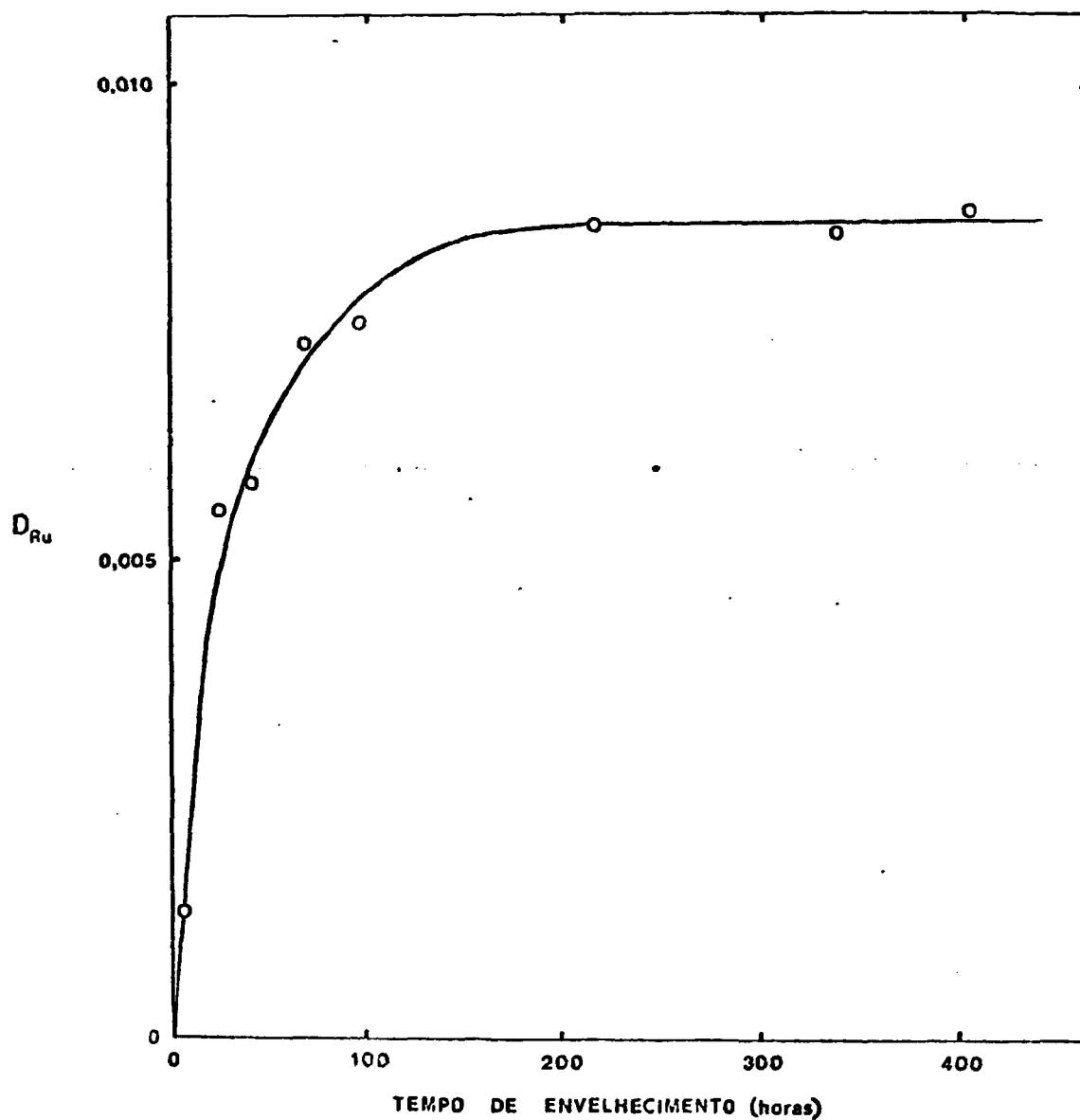


FIGURA 10: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE $RuNO_3^+$ NA EXTRAÇÃO COM TBP 20% - η -DODECANO.

$[Ru]_A = 3,7 \times 10^{-3} M$; $[H]_A = 3M$; $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_g^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

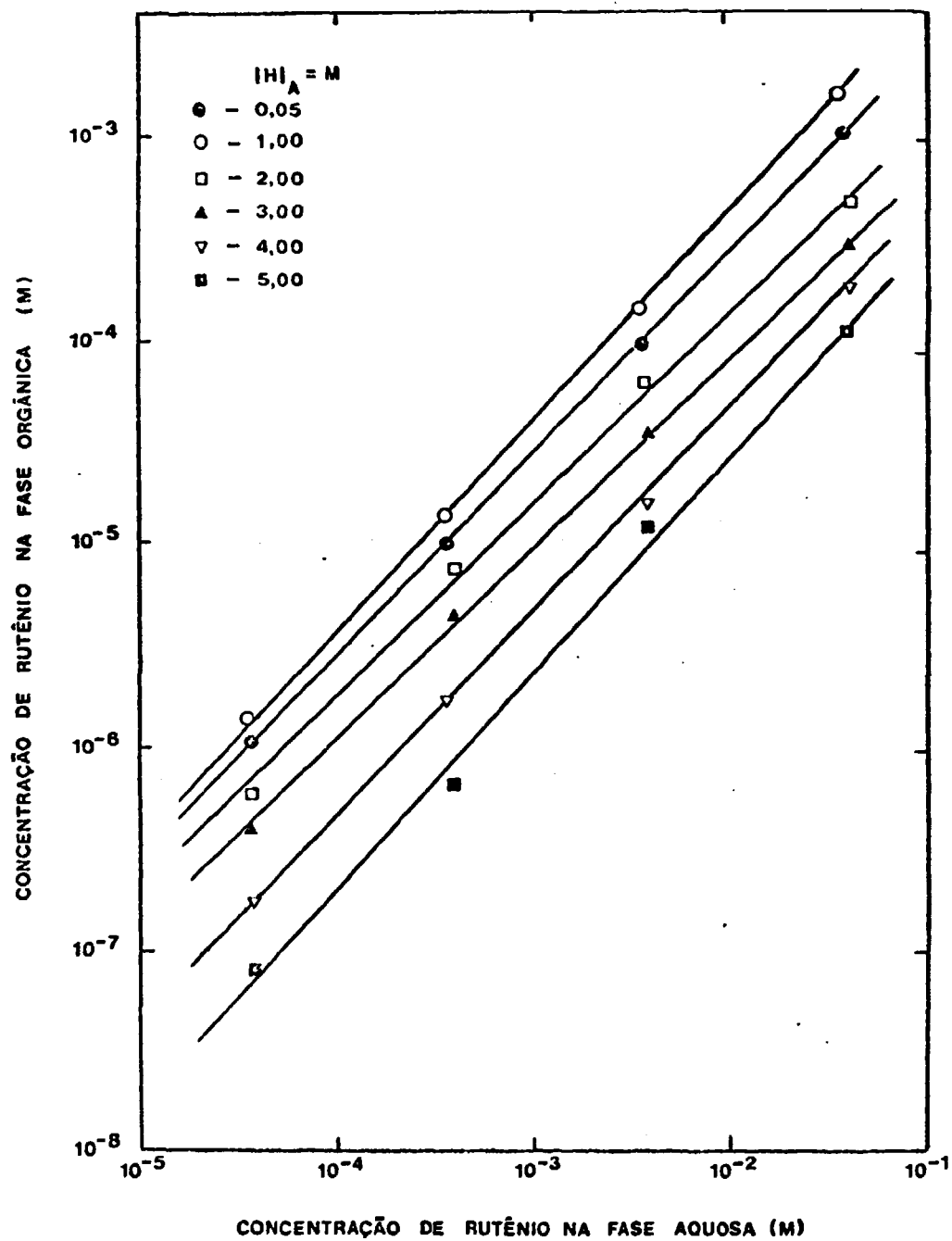


FIGURA 11: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO
 COM TBP 20% - π - DODECANO.

$t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_s^0 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

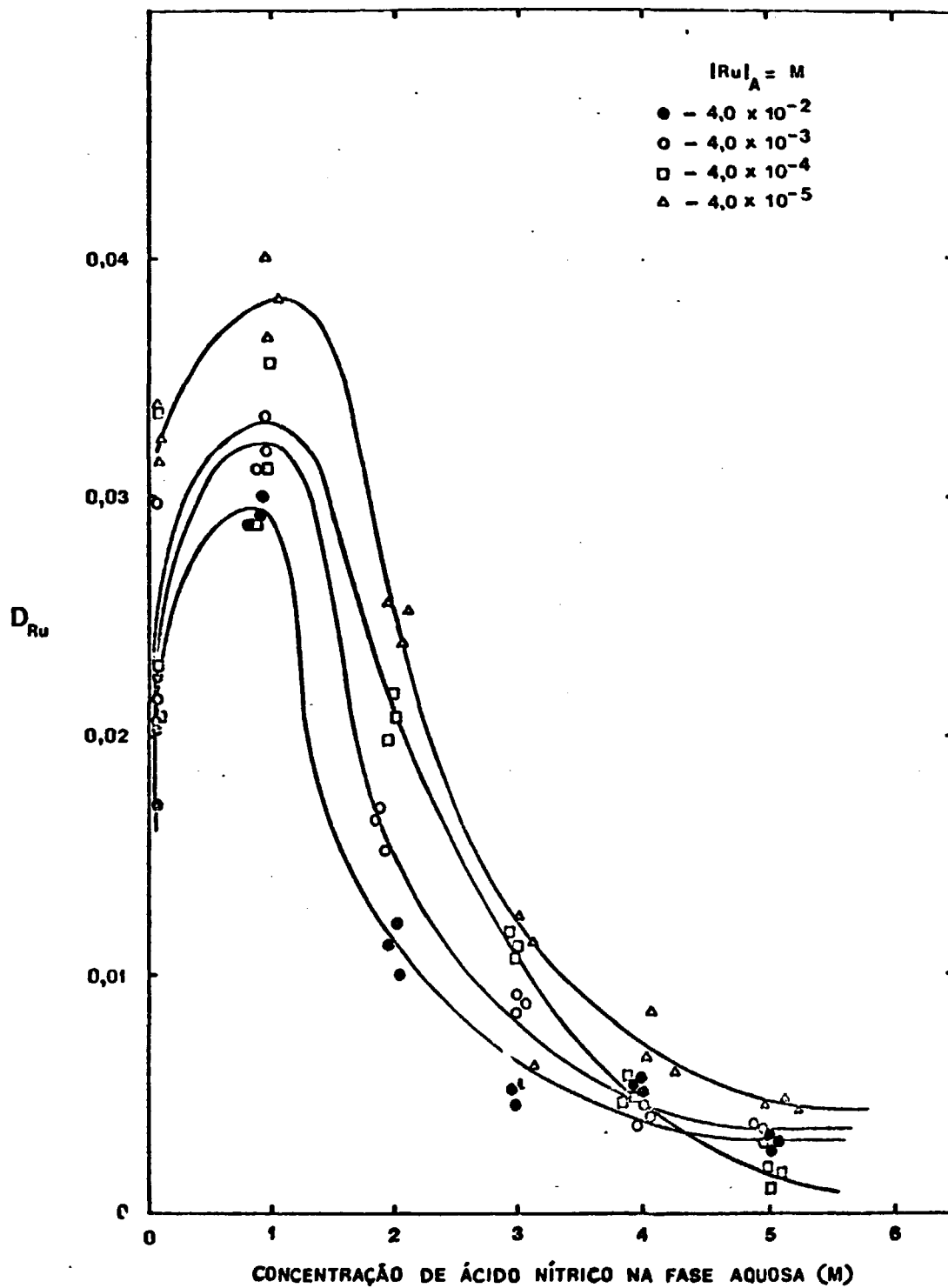


FIGURA 12: DISTRIBUIÇÃO DO RUTÊNIO NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO

TBP 20% - π -DODECANO / HNO_3 / H_2O .

$t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_2^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

de concentração do rutênio estudado, esta é pouco significativa na distribuição, principalmente às concentrações mais altas de HNO_3 . A distribuição aumenta ligeiramente à medida que a concentração de rutênio diminui.

IV.4. Diagrama de equilíbrio do hidroxinitrato de zircônio

Estudou-se a distribuição do hidroxinitrato de zircônio na faixa de concentração de zircônio de 10^{-1} a 10^{-4} M e acidez livre variando de 0,05 a 5M.

Pelo diagrama de equilíbrio (Figura 13) verifica-se que o aumento da concentração de HNO_3 na fase aquosa de alimentação provoca um aumento da distribuição do zircônio.

O diagrama da distribuição do zircônio em função da sua concentração na fase aquosa (Figura 14) mostra que o aumento da concentração de zircônio leva a uma diminuição da sua distribuição.

IV.5. Diagrama de equilíbrio do ácido nítrico

Após a extração do rutênio e do zircônio, tomou-se cada uma das fases e determinou-se a acidez livre.

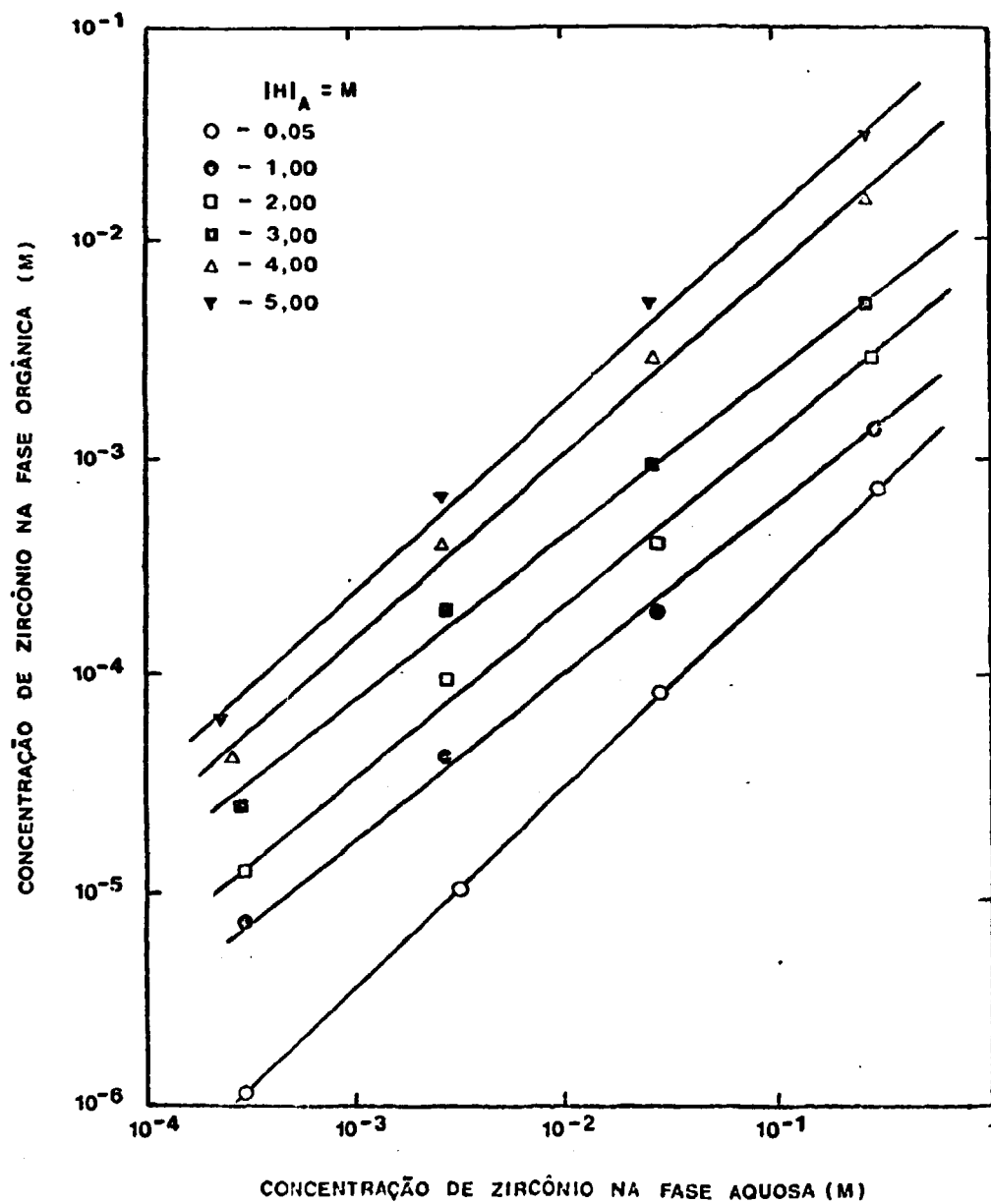


FIGURA 13: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO
COM TBP 20% - η -DODECANO.

$t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500$ rpm.

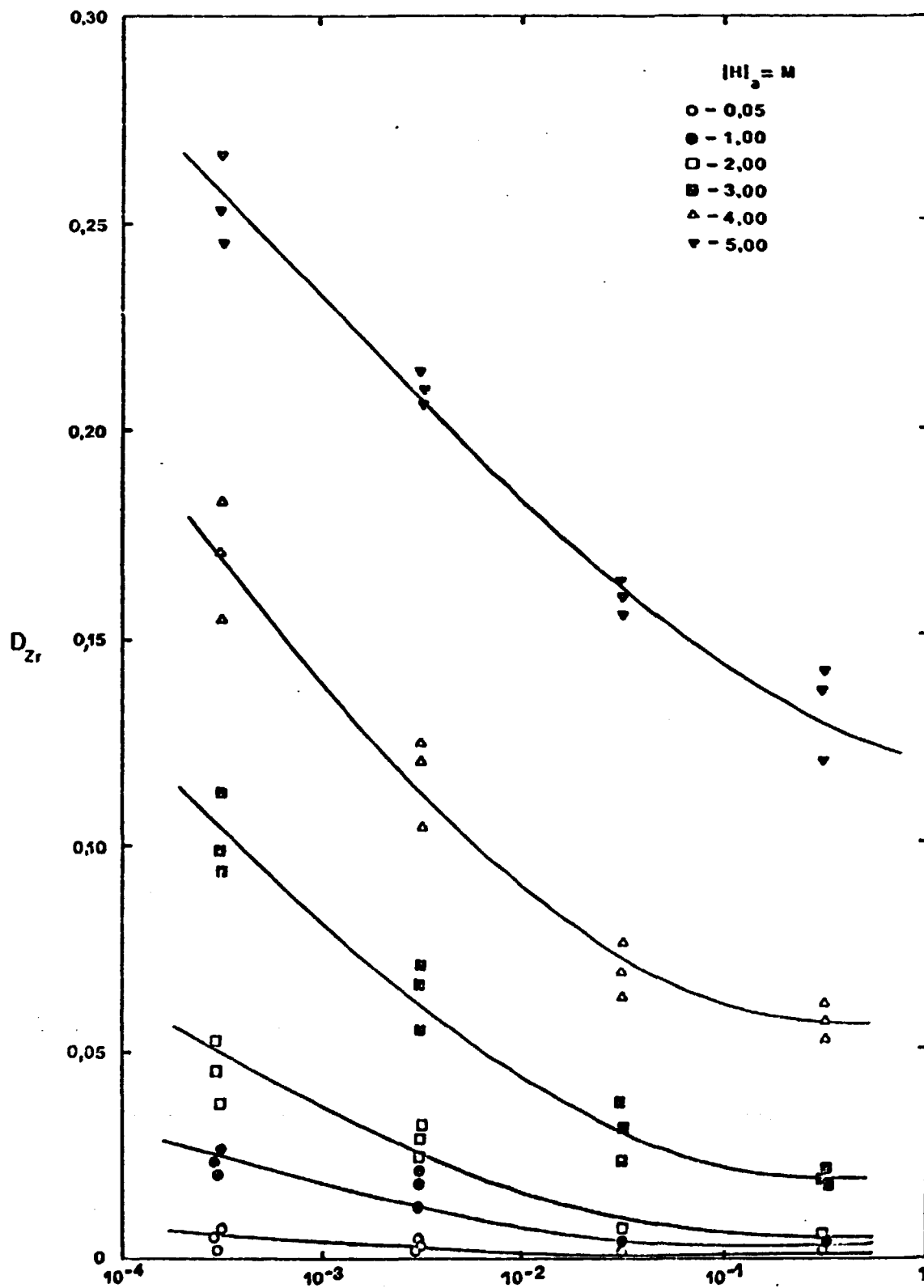


FIGURA 14: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO NA EXTRAÇÃO DO $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ COM TBP 20%-*n*-DODECANO.

$t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_0^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

Verifica-se que o comportamento de extração do HNO_3 apresenta uma semelhança nos dois sistemas estudados (Figuras 15 e 16). Há um aumento da distribuição com o aumento da acidez sem demonstrar dependência em relação à concentração dos elementos rutênio e zircônio.

A distribuição do ácido nítrico, portanto, é mais função da acidez do meio, independentemente da existência de rutênio ou de zircônio na solução, devido à baixa concentração destes elementos utilizada nos experimentos.

IV.6. Densidade das fases aquosa e orgânica após a extração do rutênio e do zircônio

Devido às baixas concentrações dos elementos rutênio e zircônio utilizadas nos experimentos, verificou-se que a densidade apresenta uma maior dependência da concentração de ácido nítrico. As Figuras 17 e 19 mostram que a densidade da fase orgânica independe da concentração dos elementos em estudo. Já para a fase aquosa (Figuras 18 e 20) verifica-se que quanto maior a concentração do rutênio ou do zircônio, maior a densidade.

Portanto, pode-se observar que a diminuição da concentração de TBP aumenta a diferença de densidade entre as fases; o TBP, que apresenta uma densidade de $0,973 \text{ g/cm}^3$, muito próxima à da água, após a diluição a 20% v/v em diluen

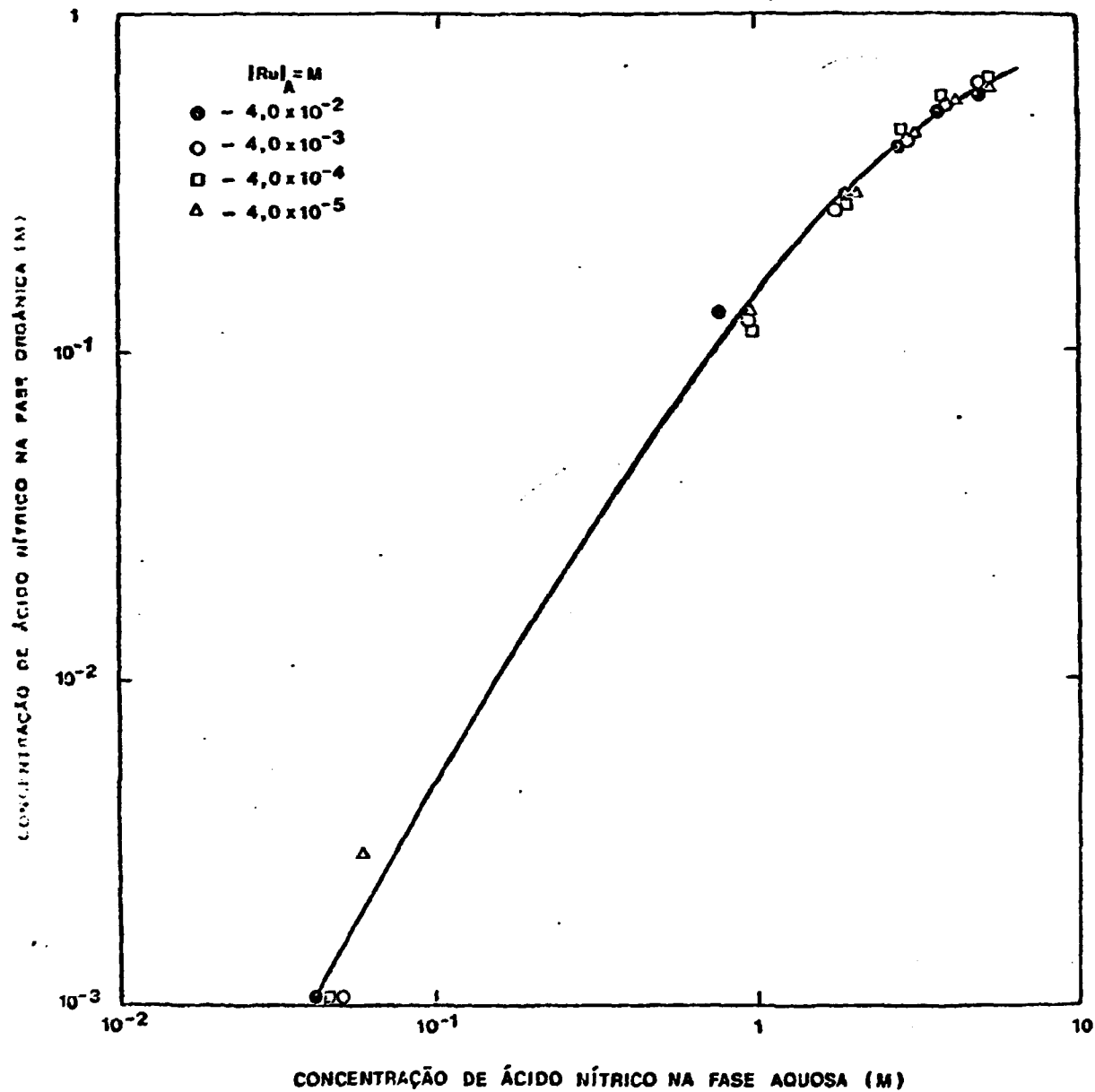


FIGURA 15: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA EXTRAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO COM TBP 20% - n -DODECANO EM PRESENÇA DE NITRATOS DE NITROSILRUTÊNIO.

$t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_D^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

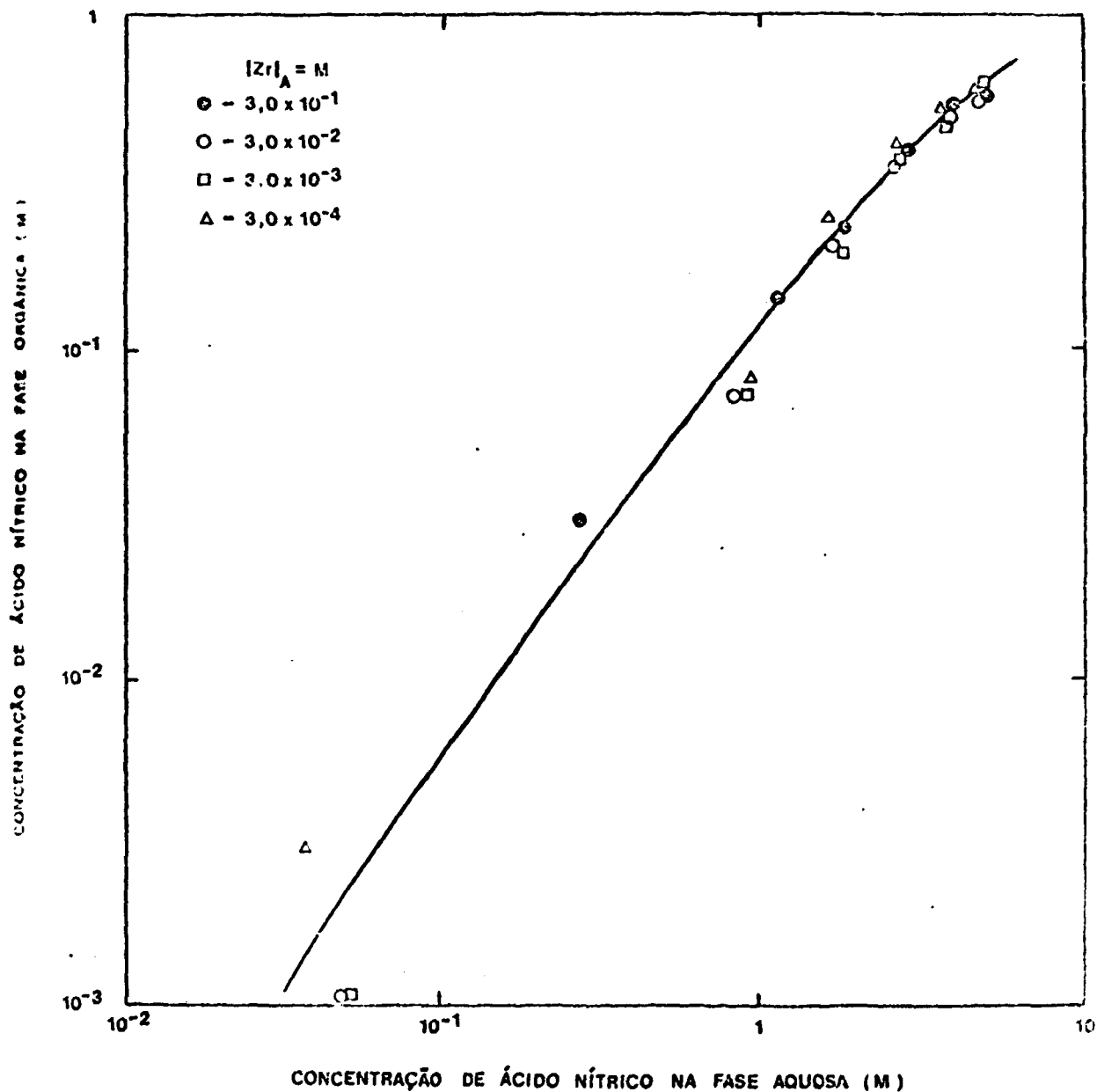


FIGURA 16: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA EXTRAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO COM TBP 20% - η -DODECANO EM PRESENÇA DE $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

$t_c = 5$ min ; $t_d = 15$ min ; $R_2^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

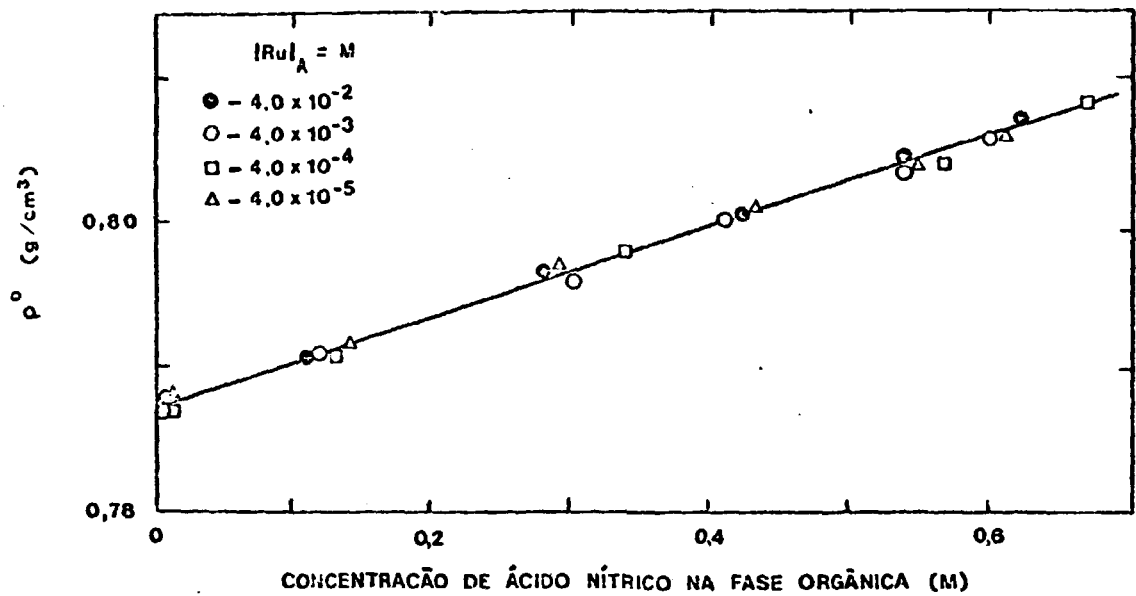


FIGURA 17: DENSIDADE DA FASE ORGÂNICA APÓS A EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO.

CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO: $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_0^o = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

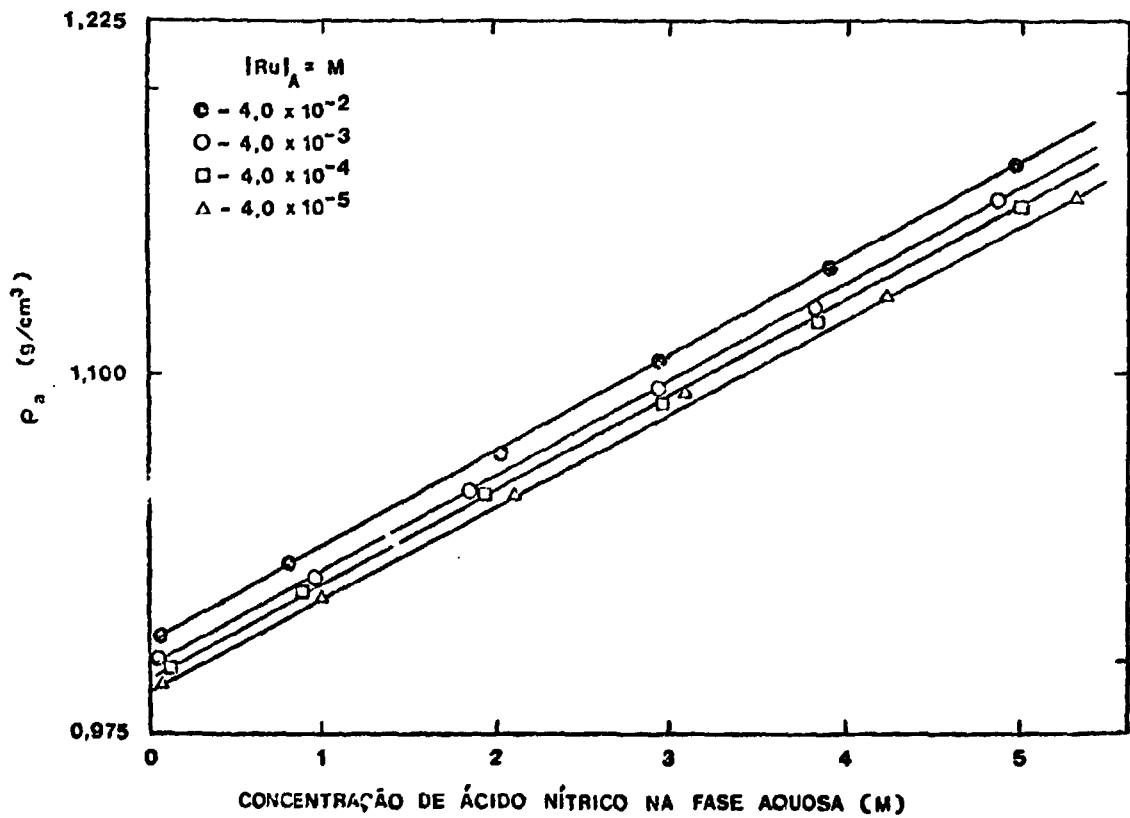


FIGURA 18: DENSIDADE DA FASE AQUOSA APÓS A EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO.

CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO: $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_0^o = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

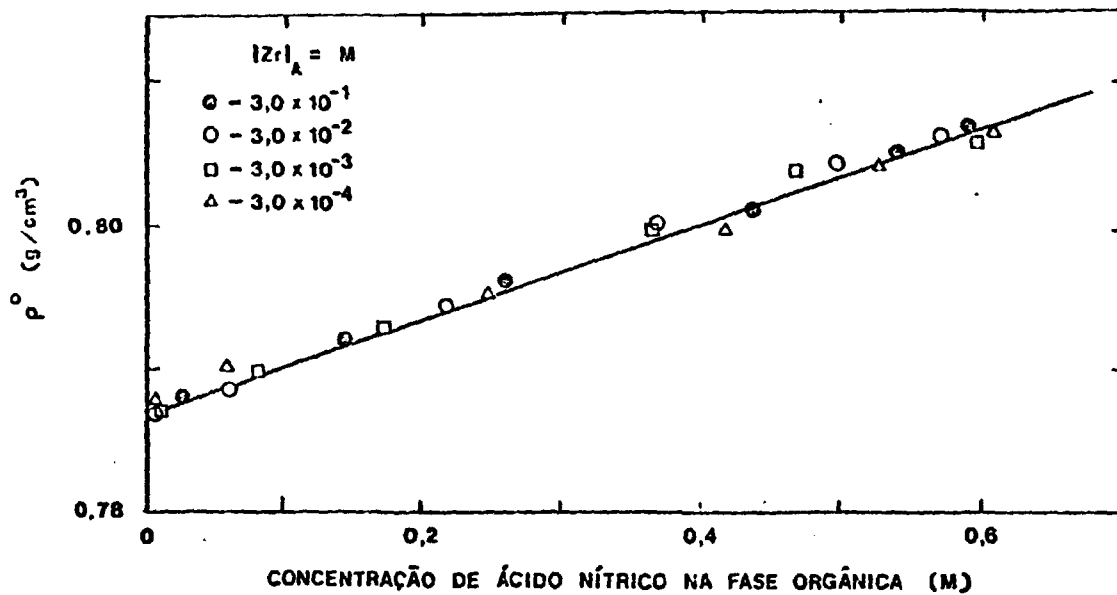


FIGURA 19: DENSIDADE DA FASE ORGÂNICA APÓS A EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO .

CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO: $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_a^o = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

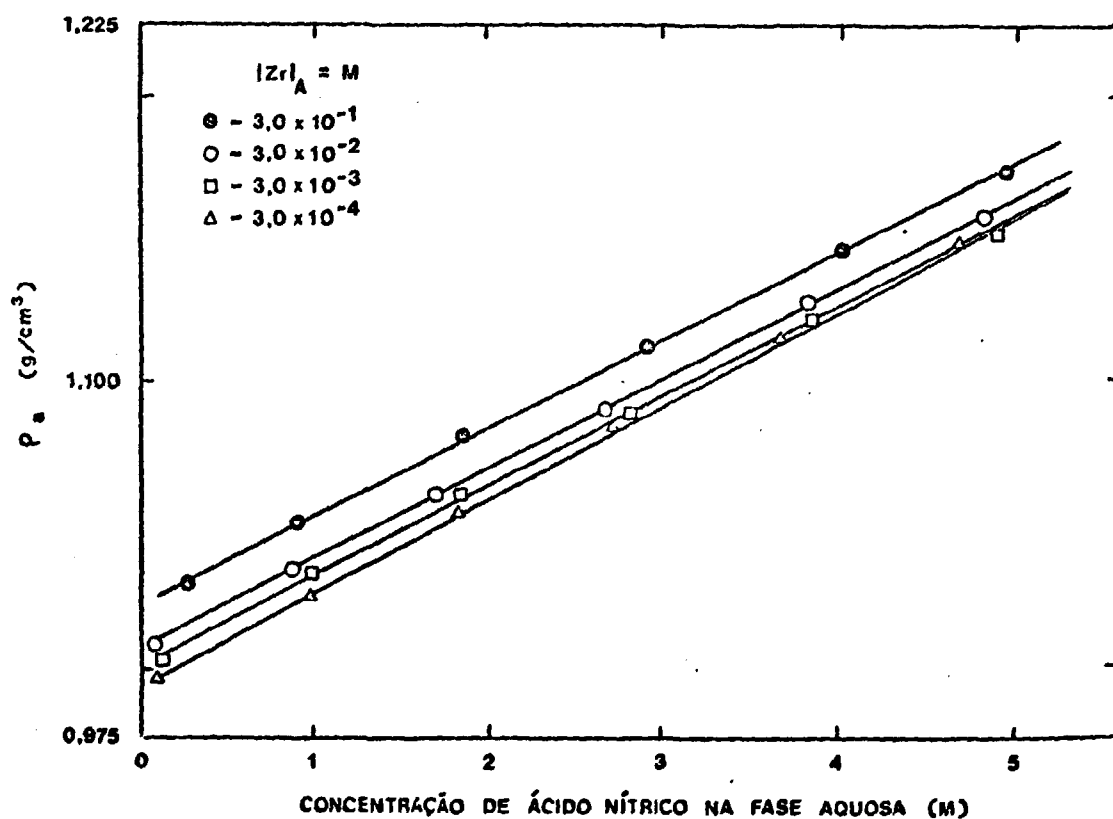


FIGURA 20: DENSIDADE DA FASE AQUOSA APÓS A EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO .

CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO: $t_c = 5 \text{ min}$; $t_d = 15 \text{ min}$; $R_a^o = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500 \text{ rpm}$.

te atinge uma densidade de aproximadamente $0,80 \text{ g/cm}^3$, o que proporciona uma separação mais rápida das fases.

A densidade é, também, um parâmetro importante no dimensionamento das tubulações de processo.

IV.7. Tensões superficial e interfacial após a extração do rutênio e do zircônio

A determinação das tensões superficial e interfacial fornecem informações sobre o comportamento dos solvatos na fronteira entre as fases.

Após a extração do rutênio e do zircônio, de terminou-se as tensões superficial e interfacial.

A tensão superficial da fase orgânica não apresenta alterações com a variação das concentrações de HNO_3 , de rutênio e de zircônio (Figuras 21 e 23).

No entanto, tanto em presença de zircônio quanto de rutênio, a tensão superficial da fase aquosa aumenta rapidamente com o aumento da acidez, mostrando a formação de substâncias menos ativas superficialmente. Nota-se, ainda, que quanto maior a concentração do zircônio ou do rutênio, menor a tensão superficial (Figuras 22 e 24).

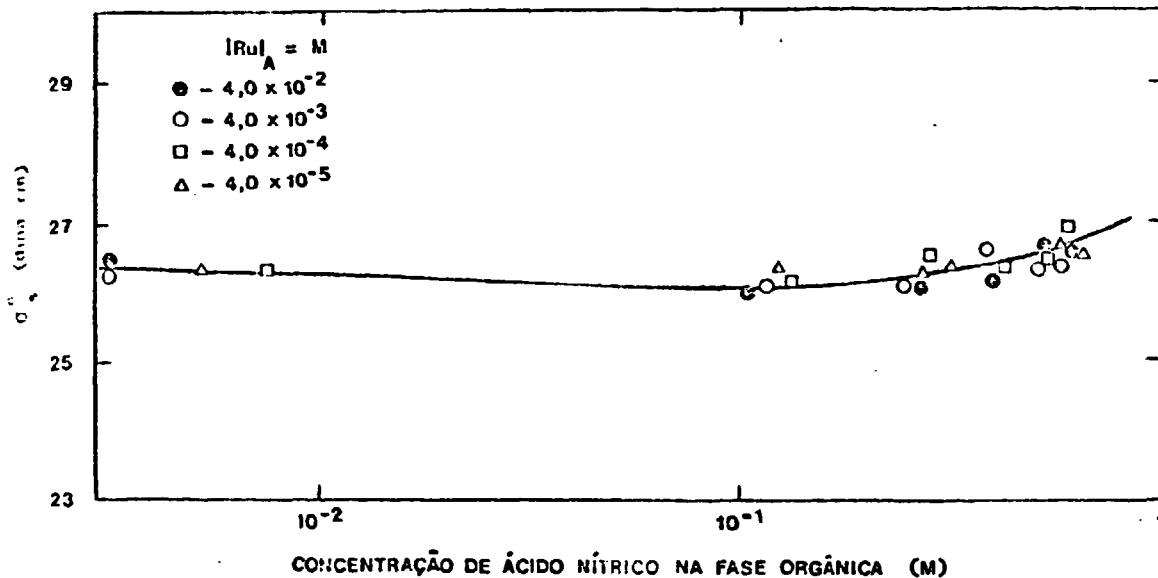


FIGURA 21: TENSÃO SUPERFICIAL DA FASE ORGÂNICA APÓS A EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO COM TBP 20% - n-DODECANO.

Condições de extração: $t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_0^0 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500$ rpm.

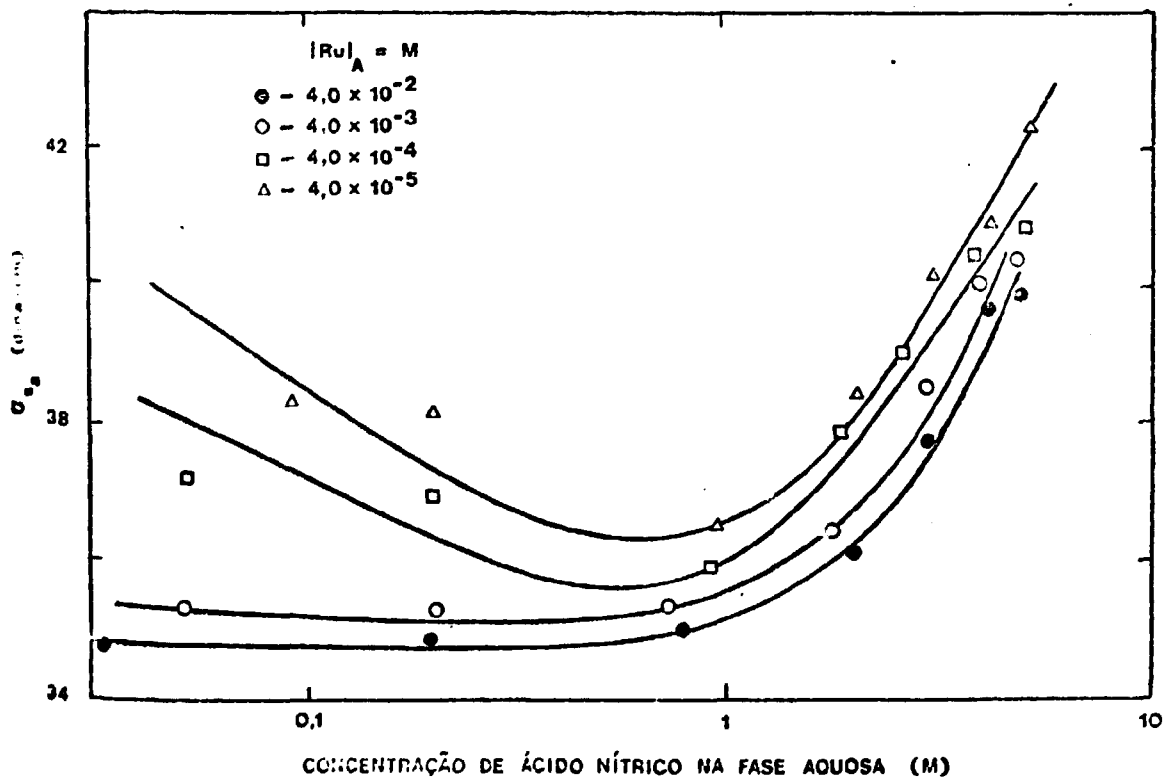


FIGURA 22: TENSÃO SUPERFICIAL DA FASE AQUOSA APÓS A EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO COM TBP 20% - n-DODECANO.

Condições de extração: $t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_0^0 = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 1500$ rpm.

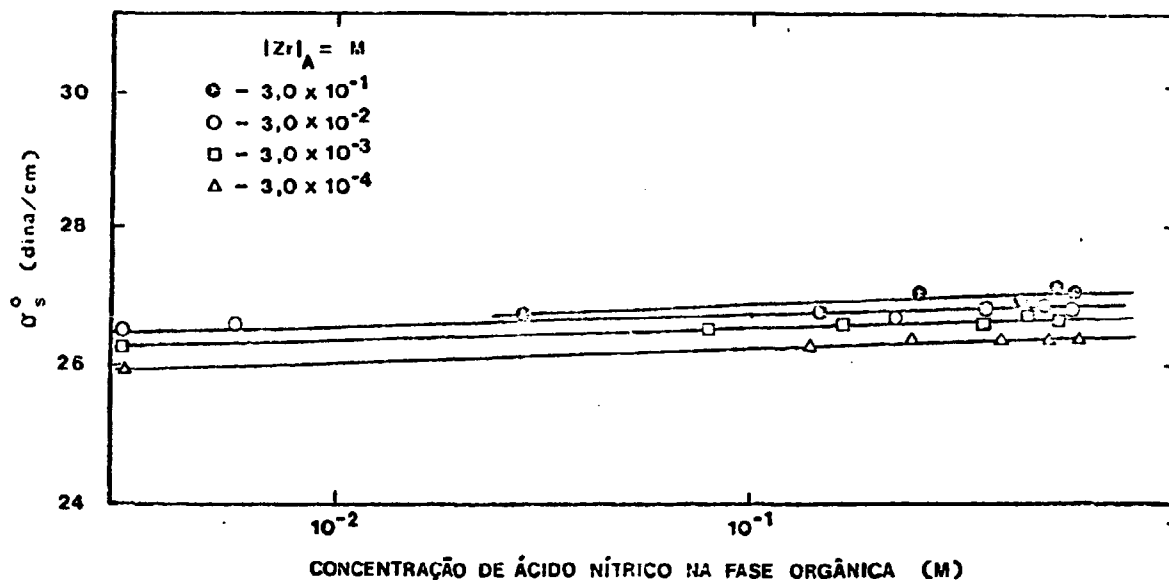


FIGURA 23: TENSÃO SUPERFICIAL DA FASE ORGÂNICA APÓS A EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 20% - n-DODECANO.

Condições de extração: $t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

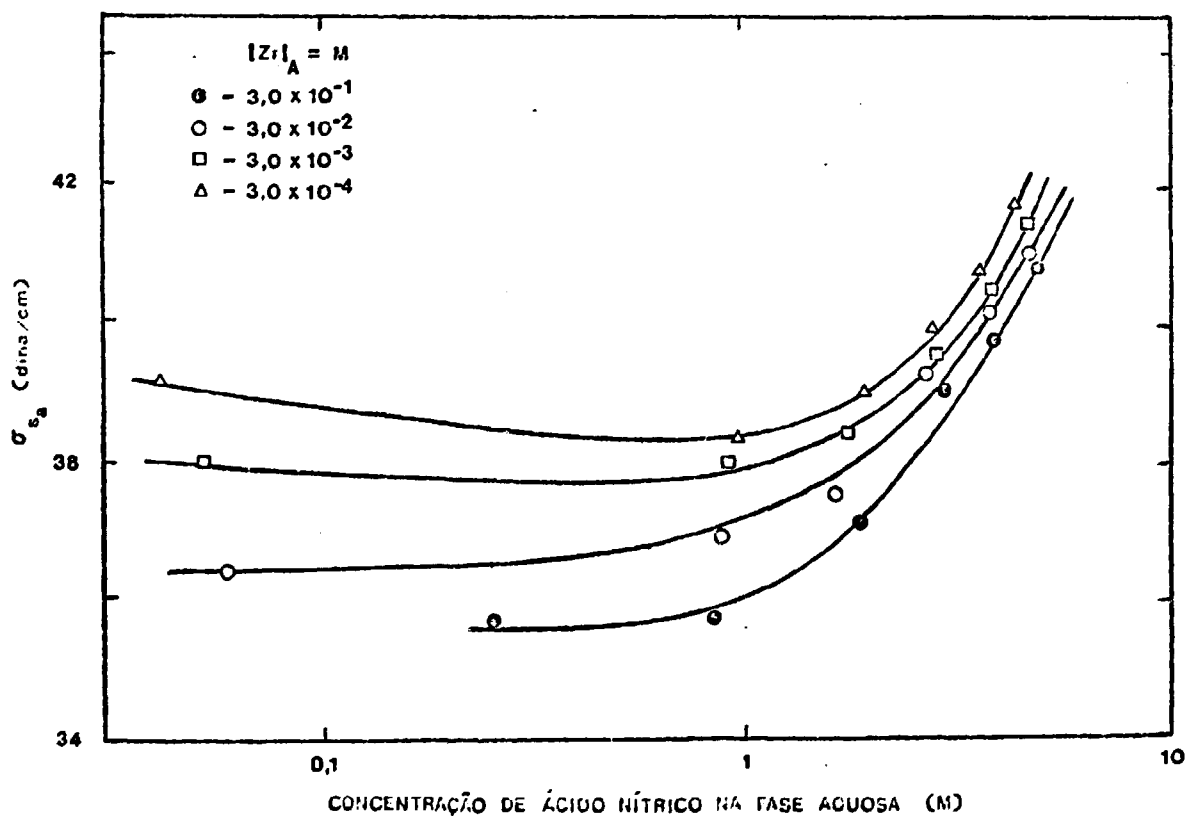


FIGURA 24: TENSÃO SUPERFICIAL DA FASE AQUOSA APÓS A EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 20% - n-DODECANO.

Condições de extração: $t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

Verifica-se que todas as curvas obtidas para a tensão interfacial em função da acidez na fase aquosa apresentam um mínimo, tanto para o rutênio (Figura 25) como para o zircônio (Figura 26). Isto indica a formação de um complexo de alta atividade interfacial

No caso do zircônio, à medida que a acidez aumenta, a tensão interfacial aumenta, devido à formação do solvato $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$, que exibe uma baixa atividade interfacial 46.

Para o rutênio, a diminuição da tensão interfacial após aproximadamente HNO_3 2M, mostra que os solvatos apresentam uma atividade interfacial alta.

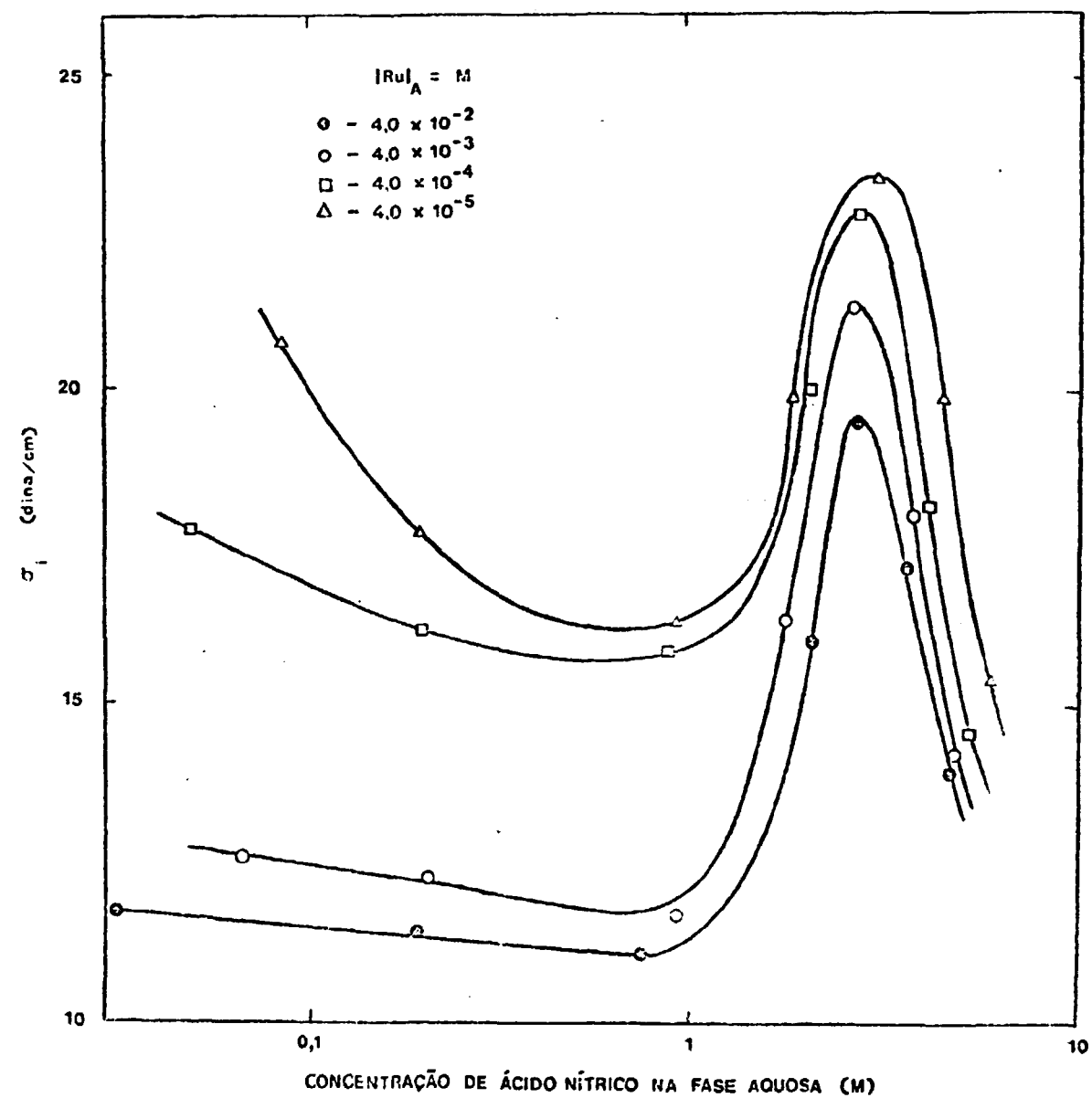


FIGURA 25: TENSÃO INTERFACIAL APÓS A EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO COM TBP 20% -
 π -DODECANO.

Condições de extração: $t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_a^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

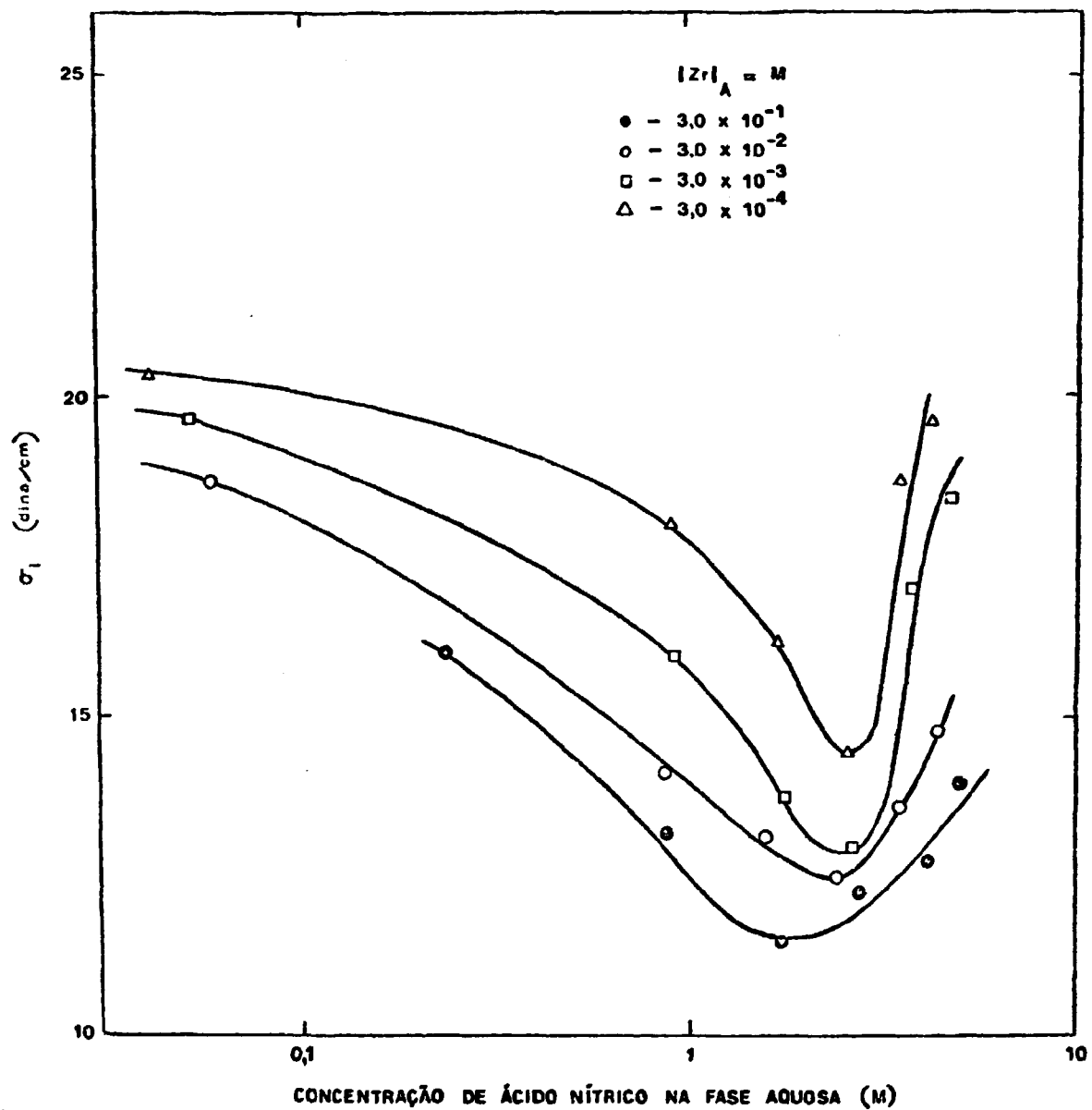


FIGURA 26: TENSÃO INTERFACIAL APÓS A EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 20% -
 n - DODECANO.

Condições de extração: $t_c = 5$ min; $t_d = 15$ min; $R_{10}^0 = 1$; $T = 25^\circ C$; $v = 1500$ rpm.

V. MODELO MATEMÁTICO

Nos últimos anos, o uso de programas de computação para simular um processo tem assumido um lugar de destaque. Por meio de modelos matemáticos que representam o comportamento de um determinado processo, os computadores são alimentados com dados e fornecem uma resposta rápida sobre as condições de operação.

Portanto, com o objetivo de se obter informações antecipadas sobre o comportamento de extração dos elementos aqui estudados, serão propostos modelos matemáticos para o cálculo da distribuição, baseados nos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente neste trabalho e nos dados da literatura.

V.1. A Regressão

O ajuste de dados experimentais a uma função especificada é denominada regressão²⁶. Obtem-se, desta forma, modelos que descrevem matematicamente o comportamento destes

dados.

Neste trabalho, serão considerados ajustes do tipo:

$$y_i = a_0 + a_1 x_i + \epsilon_i \quad (1)$$

utilizando o método dos mínimos quadrados, onde a_0 e a_1 são parâmetros, ϵ_i os resíduos, x_i os suportes e y_i os valores observados^{19,23}.

O ajuste pelo método dos mínimos quadrados consiste em escolher a_0 e a_1 de maneira que a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados y_i e os valores ajustados por a_0 e $a_1 x_i$ seja mínima:

$$Q(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n \left| y_i - (a_0 + a_1 x_i) \right|^2 \quad (2)$$

Após a derivação desta equação e alguns desenvolvimentos matemáticos chega-se às chamadas Equações Normais:

$$\begin{cases} n\hat{a}_0 + \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \hat{a}_1 = \sum_{i=1}^n y_i \\ \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \hat{a}_0 + \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) \hat{a}_1 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{cases} \quad (3)$$

Estas podem ser simplificadas notacionalmente para o cálculo de \hat{a}_0 e \hat{a}_1 :

$$\hat{a}_0 = \bar{y} - \hat{a}_1 \bar{x} \quad (4)$$

$$\hat{a}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

Assim, os valores ajustados são dados por:

$$\hat{y}_i = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 x_i = \bar{y} + \hat{a}_1 (x_i - \bar{x}) \quad (6)$$

e os desvios, ou resíduos, por:

$$\hat{e}_i = y_i - \hat{y}_i \quad (7)$$

O método dos mínimos quadrados, na forma apresentada, destina-se aos modelos lineares. Apesar dos modelos propostos neste trabalho não serem lineares, pode-se dizer que são "intrinsecamente lineares"²⁶, pois por meio de transformações adequadas das variáveis, podem ser expressos por modelos lineares. Por exemplo, um modelo exponencial:

$$Y = e^{\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2} \cdot \epsilon \quad (8)$$

ao se aplicar o logaritmo natural, chega-se à seguinte forma linearizada:

$$\ln Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \ln \epsilon \quad (9)$$

A adequação do ajuste é verificada pela análise de variância da regressão.

Partindo-se da seguinte identidade:

$$y_i - \hat{y}_i = y_i - \bar{y} - (\hat{y} - \bar{y}) \quad (10)$$

e elevando-se ao quadrado, chega-se à expressão:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (11)$$

O membro da esquerda é a SOMA DE QUADRADOS TOTAL. A primeira somatória do membro direito é a SOMA DE QUADRADOS DEVIDA À REGRESSÃO e a segunda, A SOMA DE QUADRADOS RESIDUAL. A razão entre estes dois é chamada COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO MÚLTIPLA, R^2 . O seu valor está sempre entre zero e um e o ajuste é considerado bom quando R^2 for próximo a um.

Além de R^2 , a análise de variância fornece os testes de hipótese t e F. O primeiro possibilita verificar se o suporte deve ou não ser incluído no modelo. O outro analisa a validade do modelo como um todo, isto é, verifica a significância da regressão.

Em qualquer ajuste é imprescindível analisar os resíduos. No caso específico da regressão, há uma tendência de muitos pesquisadores se limitarem a uma verificação do valor de R^2 e de alguns testes de hipótese baseados na análise de variância. Esta prática é muito perigosa, pois um ajuste só será satisfatório quando todos os parâmetros observados forem igualmente bons.

A saber, o gráfico de resíduos contra um suporte x_i indicará um bom ajuste quando este não apresentar nenhuma estrutura, isto é, os resíduos devem estar bem distribuídos, sem demonstrar qualquer tendência, seja uma curva ou uma reta.

Utilizou-se nos trabalhos de regressão, o programa SAS (Statistical Analysis System) instalado no computador IBM/377 modelo 155 do Departamento de Processamento de Dados do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo, com a seguinte seqüência de operação:

- (1) forneceu-se ao computador os dados de equilíbrio e o modelo que se submeterão à regressão;
- (2) como resposta, obteve-se o valor dos parâmetros ajustados, uma tabela de análise de variância e os gráficos de resíduos;
- (3) com base na resposta, modificou-se o modelo e retirou-se os pontos aberrantes ("outliers") até se obter o melhor ajuste.

Na apresentação dos resultados do ajuste de cada modelo matemático haverá uma tabela com os seguintes dados: parâmetro estimado, teste t, teste F, o resultado das comparações com os valores críticos (t' , F') e R^2 .

Estes, juntamente com os gráficos de resíduos, permitirão uma avaliação dos modelos propostos.

V.2. Seleção dos dados de literatura

A fim de tornar os modelos matemáticos os mais abrangentes possíveis, colheram-se dados da literatura sobre a distribuição do HNO_3 , do rutênio e do zircônio.

Foram os seguintes os critérios de seleção:

- a fase orgânica deveria ser constituída pelo TBP 20% em diluente;
- nenhum agente salificador deveria estar presente na fase aquosa, a não ser o ácido nítrico;
- os elementos deveriam estar exclusivamente sob a forma de nitratos.

Não se fez restrições quanto à temperatura, mas, para a regressão, foram aproveitados somente os que apresentaram temperatura de 25°C, para que fossem incorporados

dos aos dados experimentais.

Também, foram utilizados somente os dados de distribuição do rutênio total, isto é, quando todas as formas, tri-, di- e mono-nitrato, estivessem em equilíbrio na solução aquosa.

V.3. Organização da tabela dos dados de equilíbrio

Organizou-se a tabela baseando-se nos trabalhos de PETRICH e KOLARIK^{62,63}, com auxílio do programa SAS.

A tabela constante no Anexo 1 foi construída da seguinte maneira:

1. os dados foram separados, inicialmente, por ordem crescente de concentração do ácido nítrico na fase aquosa de equilíbrio;
 2. dentro de cada grupo de mesma concentração de ácido nítrico, os dados foram reordenados de acordo com a concentração crescente de rutênio e de zircônio;
 3. finalmente, foram ordenados segundo uma ordem crescente de temperatura.
-

Os títulos acima das colunas representam:

REF = origem dos dados, isto é, a referência bibliográfica de onde foram retirados (Anexo 2)

Cada referência é composta de 4 dígitos, os quais possuem os seguintes significados:

1º dígito: código do país onde o dado foi obtido. São eles:

1. U.S.A.
2. Grã-Bretanha
3. França
4. URSS
5. Brasil
6. Outros

2º dígito: indica a maneira de apresentação do dado.

0-3 : valor original

4-6 : de gráfico, estimando uma fase

7-9 : de tabela, estimando uma fase

RJA = concentração de rutênio na fase aquosa de equilíbrio (M);

ZRA = concentração do zircônio na fase aquosa de equilíbrio (M);

HA = concentração de HNO₃ na fase aquosa de equilíbrio (M);

DRU = distribuição do rutênio;

DZR = distribuição do zircônio;

DH = distribuição do ácido nítrico;

T = temperatura (°C).

Os pontos que aparecem nas colunas indicam a inexistência de dados.

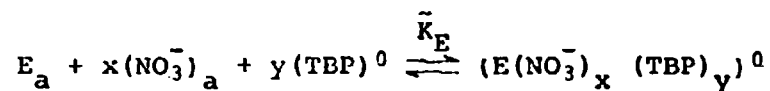
Os dados que foram utilizados na regressão estão indicados com um asterisco logo acima da referência bibliográfica.

V.4. A constante aparente de equilíbrio

De posse de todos os dados experimentais e da literatura, partiu-se para a obtenção dos modelos matemáticos.

O ponto de partida deste estudo é a determinação da constante aparente de equilíbrio (\tilde{K}_E) a qual engloba as variáveis pesquisadas^{9,60}.

Generalizando, a reação de equilíbrio para a extração do ácido nítrico do zircônio e do rutênio, pode ser escrita da seguinte forma:



onde E_a representa um dos três elementos, H, Zr ou Ru, na fase aquosa, x é o número de íons nitrato e y o número de moléculas de TBP que solvatam o complexo.

Para esta reação tem-se a seguinte relação de equilíbrio:

$$\tilde{K}_E = \frac{|\text{E}(\text{NO}_3^-)_x (\text{TBP})_y|_l^0}{|\text{E}|_a |\text{NO}_3^-|_a^x |\text{TBP}|_l^y} \quad (12)$$

onde os colchetes representam as concentrações em mol/L.

Sendo a distribuição (D_E) a razão entre a concentração do elemento na fase orgânica e a sua concentração na fase aquosa:

$$D_E = \frac{|\text{E}(\text{NO}_3^-)_x (\text{TBP})_y|_l^0}{|\text{E}|_a} \quad (13)$$

e substituindo na equação 12, tem-se:

$$\tilde{K}_E = \frac{D_E}{N_a^x |\text{TBP}|_l^y} \quad (14)$$

Finalmente, a distribuição pode ser escrita como:

$$D_E = \tilde{K}_E \cdot N_a^x |\text{TBP}|_l^y \quad (15)$$

V.4.1. Cálculo da concentração de TBP livre

A concentração de TBP inicial foi calculada pela expressão¹⁸:

$$\left| \text{TBP} \right|_i = \frac{0,973 \cdot \%v/v \cdot 10}{266,3} \quad (16)$$

onde:

0,973 = densidade do TBP (g/cm³)

% v/v = percentagem de TBP, em volume

266,3 = massa molecular do TBP

Segundo FLETCHER^{34,72}, a concentração de TBP livre pode ser calculada pela expressão:

$$\left| \text{TBP} \right|_l = \left| \text{TBP} \right|_i - \left| \text{H} \right|^0 \quad (17)$$

Esta, na forma em que se encontra, destina-se ao cálculo do TBP livre em soluções onde há somente o ácido nítrico para ser solvatado.

No entanto, considerando-se a presença de ou tros elementos, deve-se acrescentar outro termo à esta ex pressão:

$$\left| \text{TBP} \right|_l = \left| \text{TBP} \right|_i - y \left| \text{M} \right|^0 - \left| \text{H} \right|^0 \quad (18)$$

onde:

M = zircônio ou rutênio

y = número de moléculas de TBP que solvatam o complexo, geralmente 2^{1,3,53,63,69,71,73}.

V.4.2. Cálculo da concentração de íons nitrato

Calcula-se a concentração de íons nitrato (N_a) segundo a expressão:

$$N_a = |H|_a + x|M|_a \quad (19)$$

Desta forma, considera-se os íons nitrato ligados ao íon H^+ e ao elemento em estudo, rutênio ou zircônio. Para o zircônio, devido à formação do hidroxinitrato de zircônio, x vale 2 e para o rutênio, admitindo-se que o complexo mais extraído é o trinitrato de nitrosil-rutênio, x é igual a 3.

Novamente, quando nenhum destes dois elementos está presente, o segundo termo do membro direito da expressão é nulo, e, portanto:

$$N_a = |H|_a \quad (20)$$

V.5. Resultados

Após a observação dos dados experimentais e dos dados da literatura, chegou-se às conclusões necessárias à obtenção dos modelos matemáticos:

- (1) a distribuição do zircônio depende tanto da concentração de íons nitrato quanto da sua própria concentração (Figura 27); sendo assim, estas duas variáveis serão incluídas no modelo;
- (2) a distribuição do rutênio mostra uma maior dependência da concentração de íons nitrato; a Figura 28 mostra que entre 0 e 1 M ocorre uma maior distribuição;
- (3) da mesma forma, a distribuição do HNO_3 depende somente da concentração de íons nitrato, mesmo em presença de rutênio ou de zircônio (Figura 29).

Baseando-se nestas informações, estudou-se a constante aparente de equilíbrio (\tilde{K}_E) em função da concentração de íons nitrato.

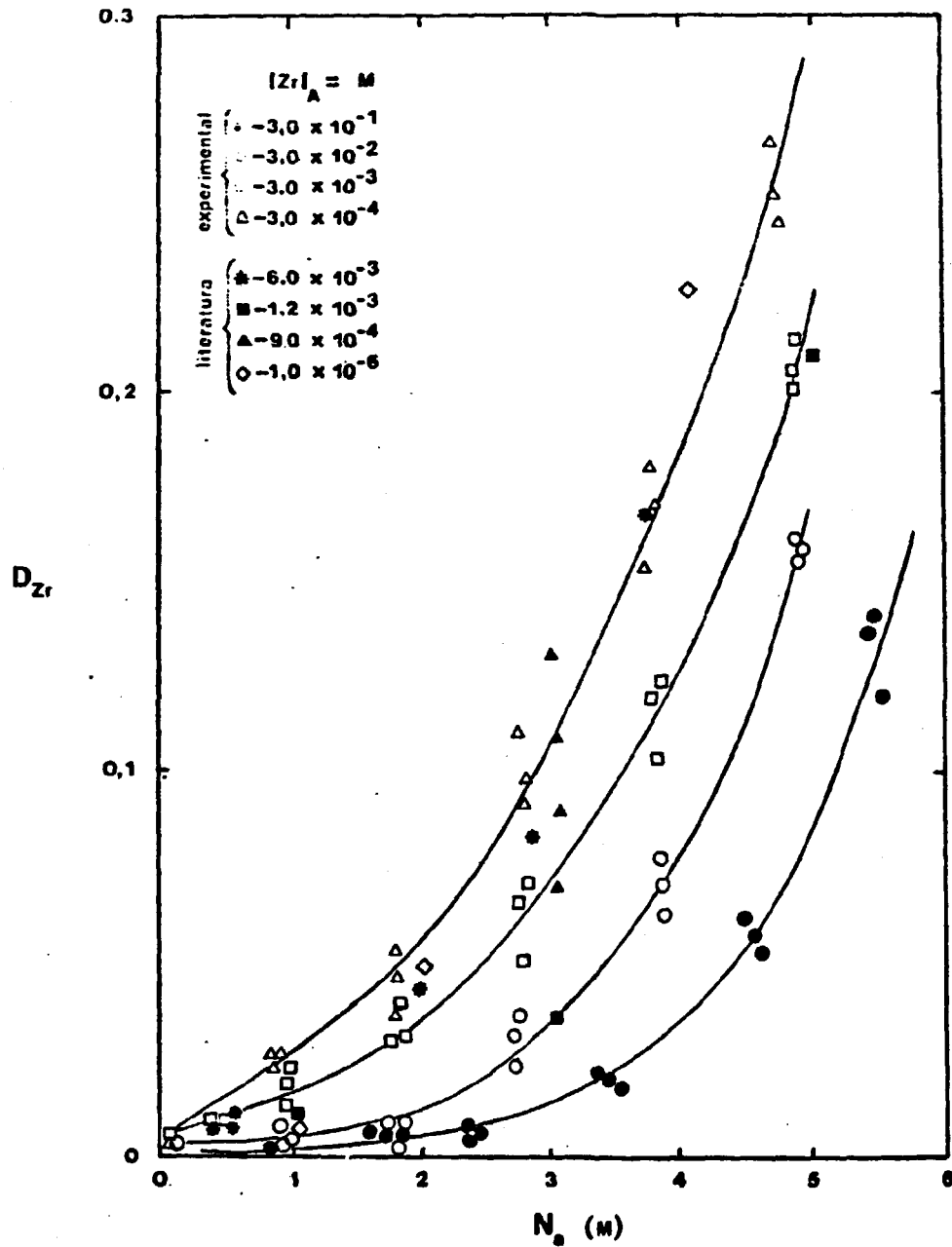


FIGURA 27: INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE ZIRCÔNIO E DE ÍONS
 NITRATO NA DISTRIBUIÇÃO DO $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ EM
 TBP 20% - DILUENTE / HNO_3 / H_2O .

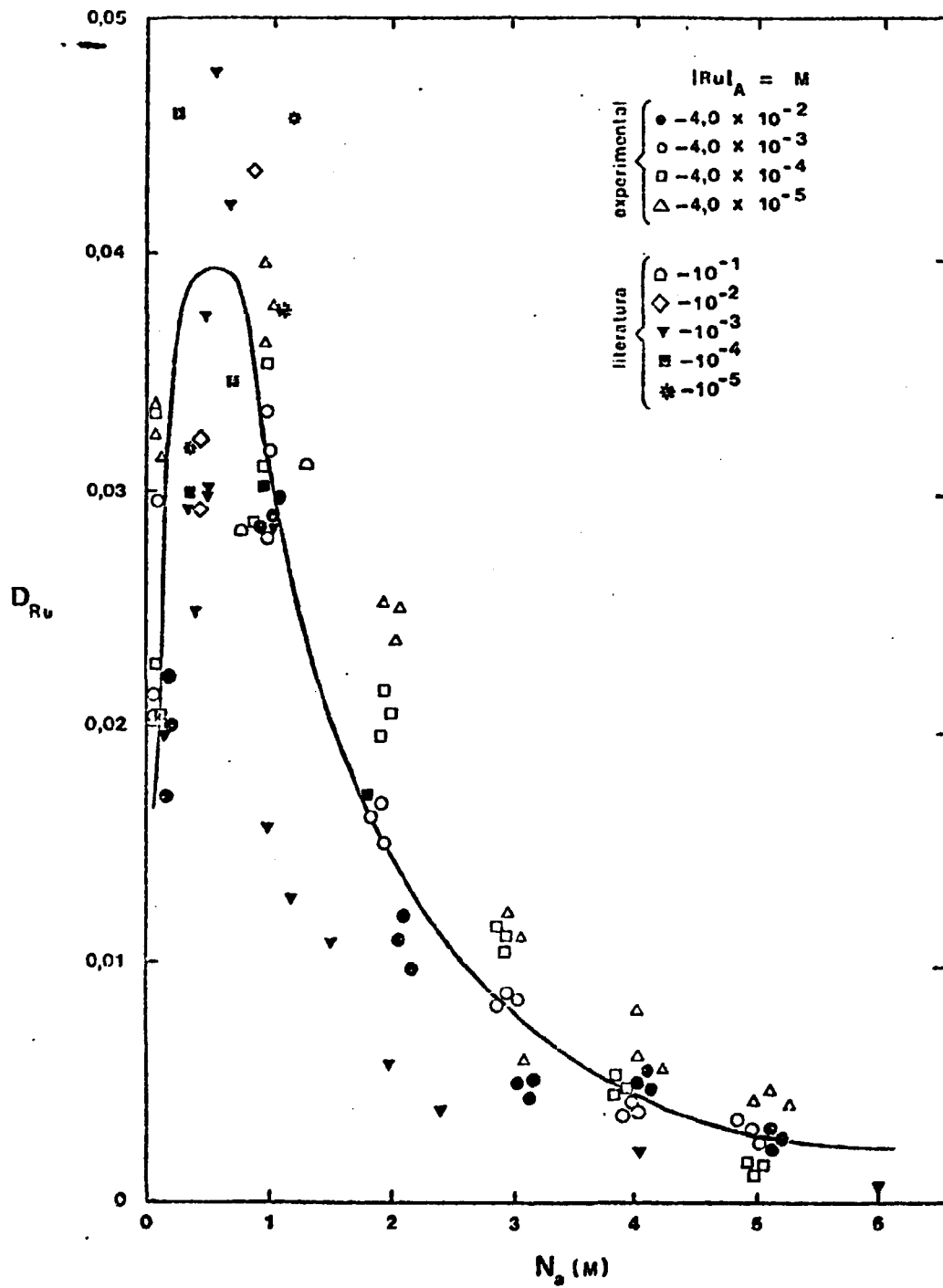


FIGURA 28 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NITRATO NA DISTRIBUIÇÃO DOS NITRATOS DE $RuNO_3^+$ EM TBP 20% - DILUENTE.

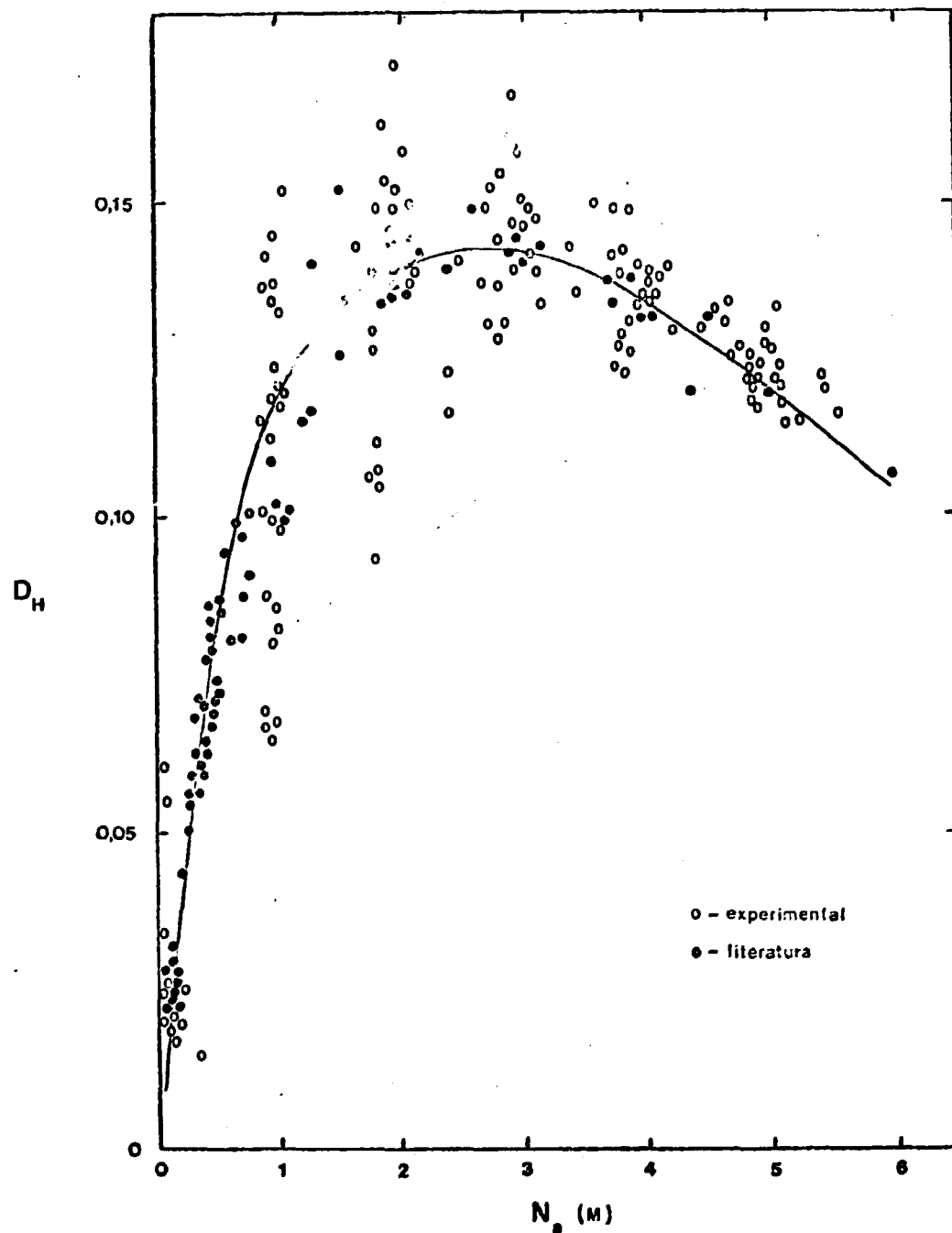
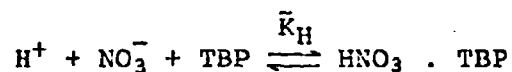


FIGURA 29 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NITRATO NA DISTRIBUIÇÃO DO HNO_3 EM TBP 20% - DILUENTE .

V.5.1. Modelo matemático da distribuição do ácido nítrico na extração com TBP 20% em diluente

Admitiu-se que o HNO_3 é aparentemente extraído de acordo com a reação^{50,56}:



Para as soluções contendo rutênio ou zircônio, utilizou-se a equação 18 para o cálculo do TBP livre e a equação 19 no cálculo da concentração de íons nitrato.

Na ausência destes elementos, o TBP livre foi calculado pela equação 17 e N_a pela equação 20.

Calculou-se a constante aparente de equilíbrio, \tilde{K}_H , segundo a equação 14.

Observando a Figura 30 pode-se sugerir o seguinte modelo²²:

$$\tilde{K}_H = a_0 N_a^{a_1} e^{a_2 N_a} \quad (21)$$

Para proceder o ajuste, linearizou-se esta expressão:

$$\ln \tilde{K}_H = \ln a_0 + a_1 \ln N_a + a_2 N_a \quad (22)$$

Fez-se a regressão com um total de 202 pontos,

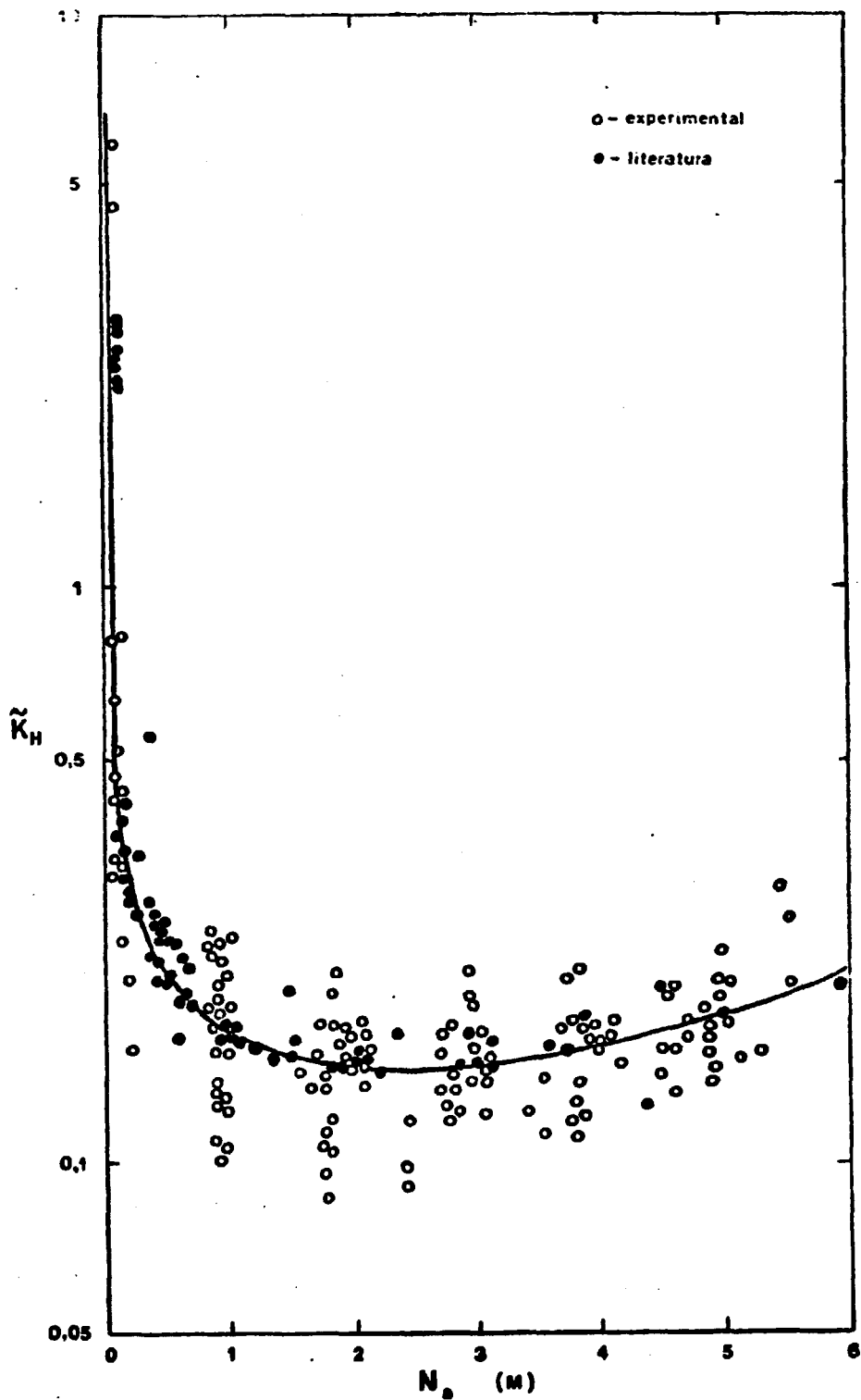


FIGURA 30 : AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO HNO_3
 SEGUNDO A EQUAÇÃO :

$$\tilde{K}_H = 0,136 N_0^{-0,469} e^{0,209 N_0}$$

sendo 144 experimentais e 58 da literatura.

Este primeiro ajuste visou verificar a adequação do modelo proposto, o qual mostrou ser plenamente satisfatório devido à boa configuração do gráfico de resíduos, dos valores obtidos nos testes de hipótese e de R^2 igual a 0,9333.

Após a retirada dos pontos aberrantes ("outliers") com base no gráfico de resíduos, fez-se uma segunda regressão. O resultado se encontra na tabela abaixo:

| a_i | Parâmetro Estimado | teste-t | t' | teste-F | F' | R^2 |
|-------|--------------------|---------|--------|----------|--------|--------|
| a_0 | 0,136 | -45,669 | 0,0001 | | | |
| a_1 | -0,469 | 22,193 | 0,0001 | 2267,544 | 0,0001 | 0,9588 |
| a_2 | 0,209 | 10,408 | 0,0001 | | | |

Observando estes resultados e o gráfico de resíduos (Figura 31) vê-se que o modelo se ajusta perfeitamente aos dados.

Portanto, \tilde{K}_H pode ser calculada pela expressão:

$$\tilde{K}_H = 0,136 N_a^{-0,469} e^{0,209 N_a} \quad (23)$$

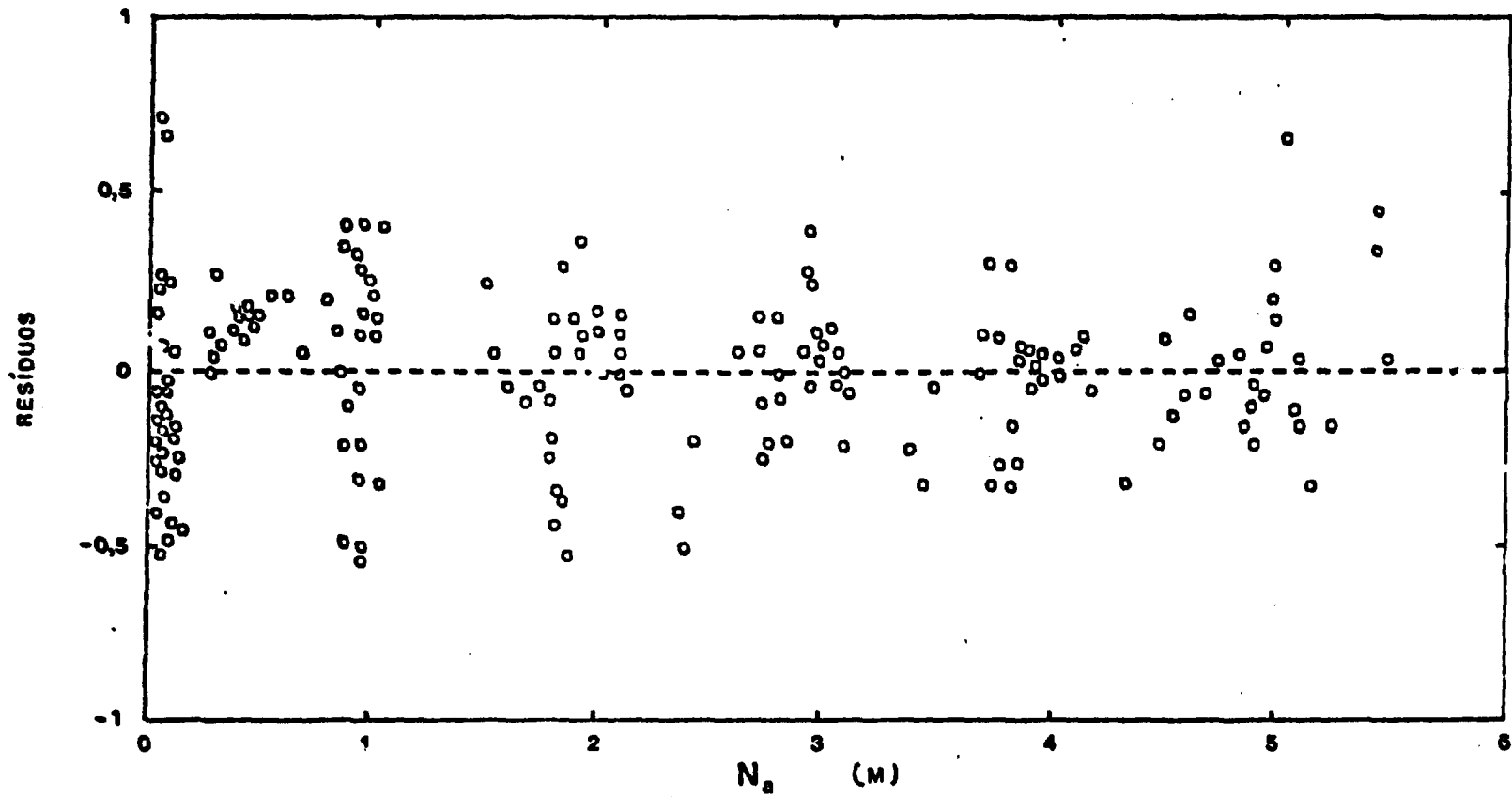


FIGURA 31 : RESÍDUOS DO AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO HNO_3 CONTRA O SUPORTE Na .

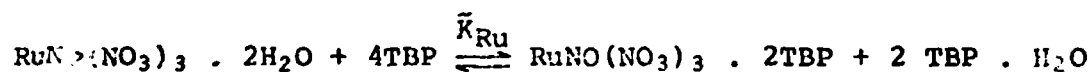
Ainda, na Figura 30 foi incluída a curva ajustada segundo a equação 23.

Substituindo a equação 23 na equação 15, chega-se ao modelo matemático da distribuição do HNO_3 :

$$D_H = 0,136 N_a^{0,531} e^{0,209 N_a} |TBP|_l \quad (24)$$

V.5.2. Modelo matemático da distribuição do rutênio na extração com TBP 20% em diluente

Considerando-se o trinitrato de nitrosil-rutênio como o complexo mais extraível na fase orgânica, tem-se a seguinte reação durante a extração:



Calculou-se a concentração de TBP livre pela equação 18, N_a pela equação 19 e \tilde{K}_{Ru} segundo a equação 14, para os 72 pontos experimentais e os 30 pontos da literatura.

De acordo com a Figura 32, propôs-se o seguinte modelo:

$$\tilde{K}_{\text{Ru}} = a_0 N_a^{a_1} \quad (25)$$

que linearizada toma a seguinte forma:

$$\ln \tilde{K}_{\text{Ru}} = \ln a_0 + a_1 \ln N_a \quad (26)$$

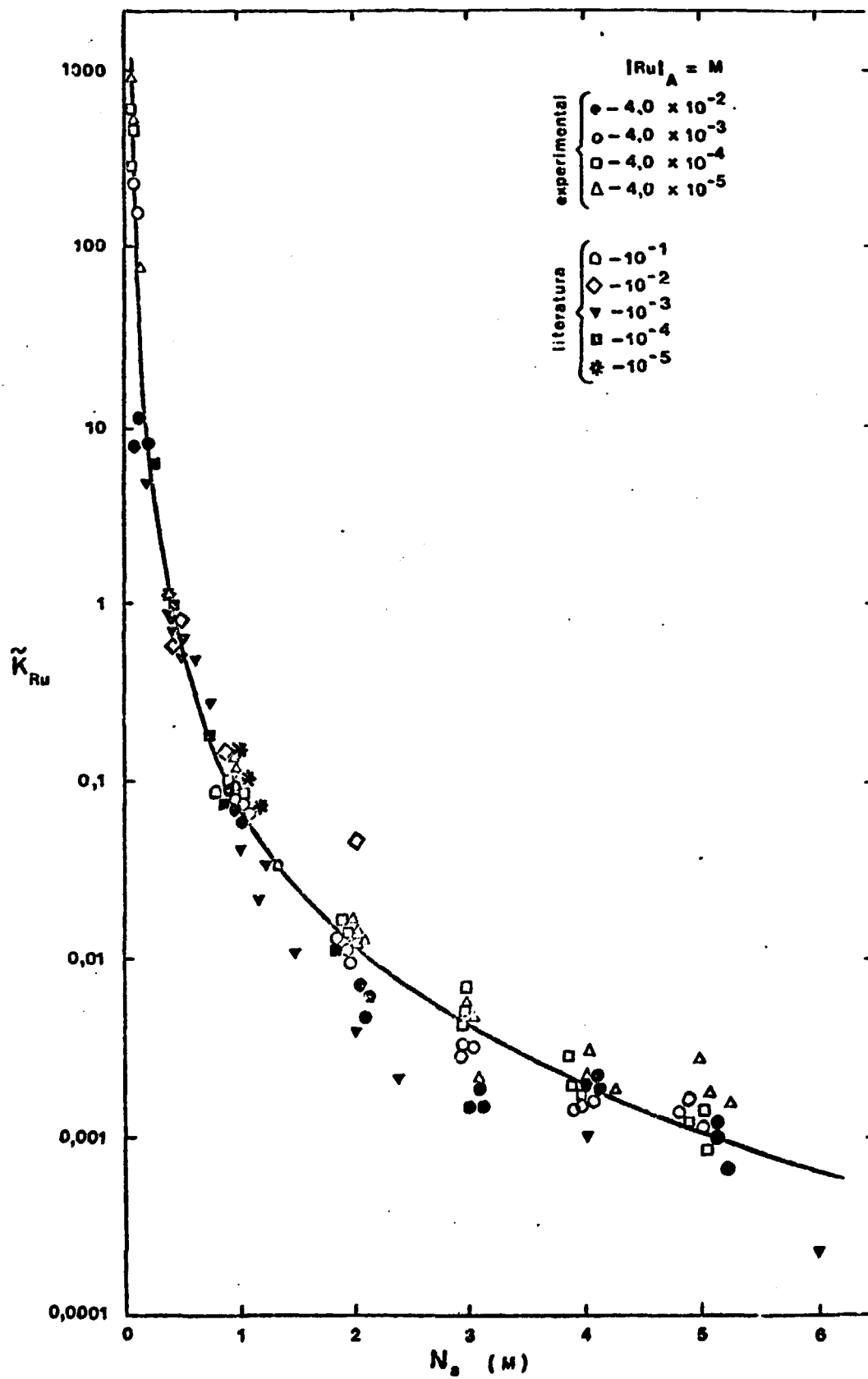


FIGURA 32 : AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO NITRATO DE $RuNO_3^+$ SEGUNDO A EQUAÇÃO :

$$\tilde{K}_R = 0.085 N^{-2,756}$$

Fez-se o ajuste dos 102 pontos e o modelo foi aceito devido aos bons resultados obtidos para o gráfico de resíduos, testes de hipótese e R^2 igual a 0,9858.

Procedeu-se a retirada dos pontos que apresentavam os maiores resíduos e fez-se novo ajuste, cujos resultados finais estão na tabela abaixo:

| a_i | Parâmetro Estimado | teste-t | t' | teste-F | F' | R^2 |
|-------|-----------------------|----------|--------|-----------|--------|--------|
| a_0 | 0,085 | - 69,169 | 0,0001 | | | |
| a_1 | -2,756 | -108,301 | 0,0001 | 11729,102 | 0,0001 | 0,9931 |

Estes resultados, bem como o gráfico de resíduos (Figura 33), mostram que o modelo proposto apresenta-se coerente em relação aos dados.

Substituindo, então, os parâmetros estimados na equação 25, tem-se que:

$$\tilde{K}_{Ru} = 0,085 N_a^{-2,756} \quad (27)$$

Na Figura 32 pode-se ver o ajuste da curva aos dados.

Substituindo, finalmente, a equação 27 na equação 15, obtem-se o modelo matemático da distribuição do rutênio:

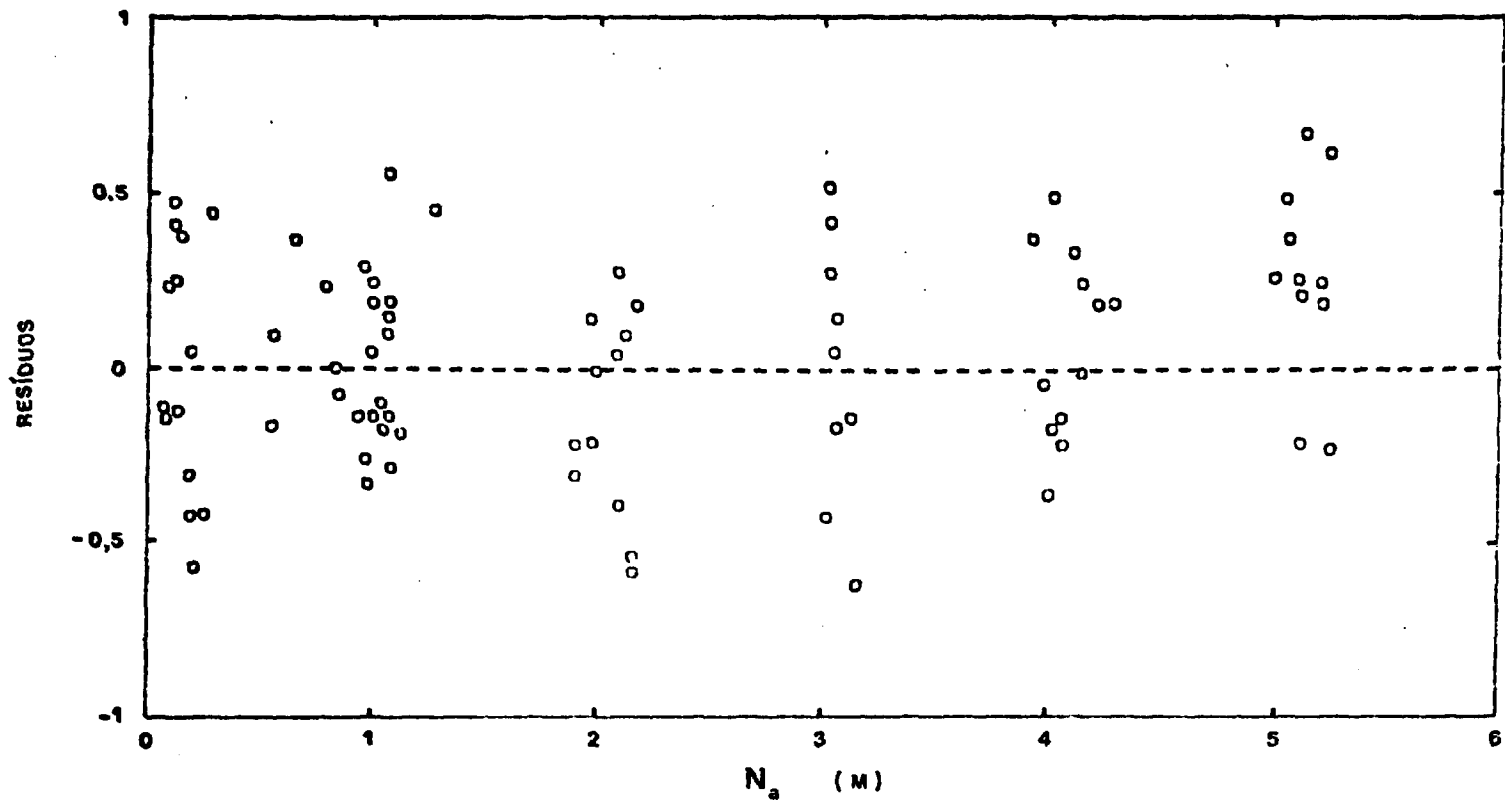
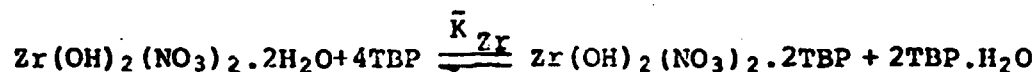


FIGURA 33 : RESÍDUOS DO AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO RUTÊNIO CONTRA O SUPORTE N_a .

$$D_{Ru} = 0,085N_a^{0,244} |TBP|_l^2 \quad (28)$$

V.5.3. Modelo matemático da distribuição do zircônio na ex
tração com TBP 20% em diluente

Para os cálculos, admitiu-se a seguinte rea
ção da extração do hidroxinitrato de zircônio:



A concentração de TBP livre foi calculada pe
ka equação 18, N_a pela equação 19 e \bar{K}_{Zr} segundo a equação 14.

Observando a Figura 34, propôs - se inicialmen
te o seguinte modelo para o ajuste dos 72 dados experimen
tais e 17 dados de literatura:

$$\bar{K}_{Zr} = a_0 N_a^{a_1} e^{a_2 N_a} + a_3 \ln |Zr|_a \quad (29)$$

Como o gráfico de resíduos contra $\ln |Zr|_a$ a
presentou uma curva, concluiu-se que deveria ser incluído no
modelo o termo $(\ln Zr_a)^2$. Obteve-se, então, um novo modelo:

$$\bar{K}_{Zr} = a_0 N_a^{a_1} e^{a_2 N_a} + a_3 \ln |Zr|_a + a_4 (\ln |Zr|_a)^2 \quad (30)$$

Fez-se nova regressão utilizando a forma li
nearizada:

$$\ln \bar{K}_{Zr} = \ln a_0 + a_1 \ln N_a + a_2 N_a + a_3 \ln |Zr|_a + a_4 (\ln |Zr|_a)^2 \quad (31)$$

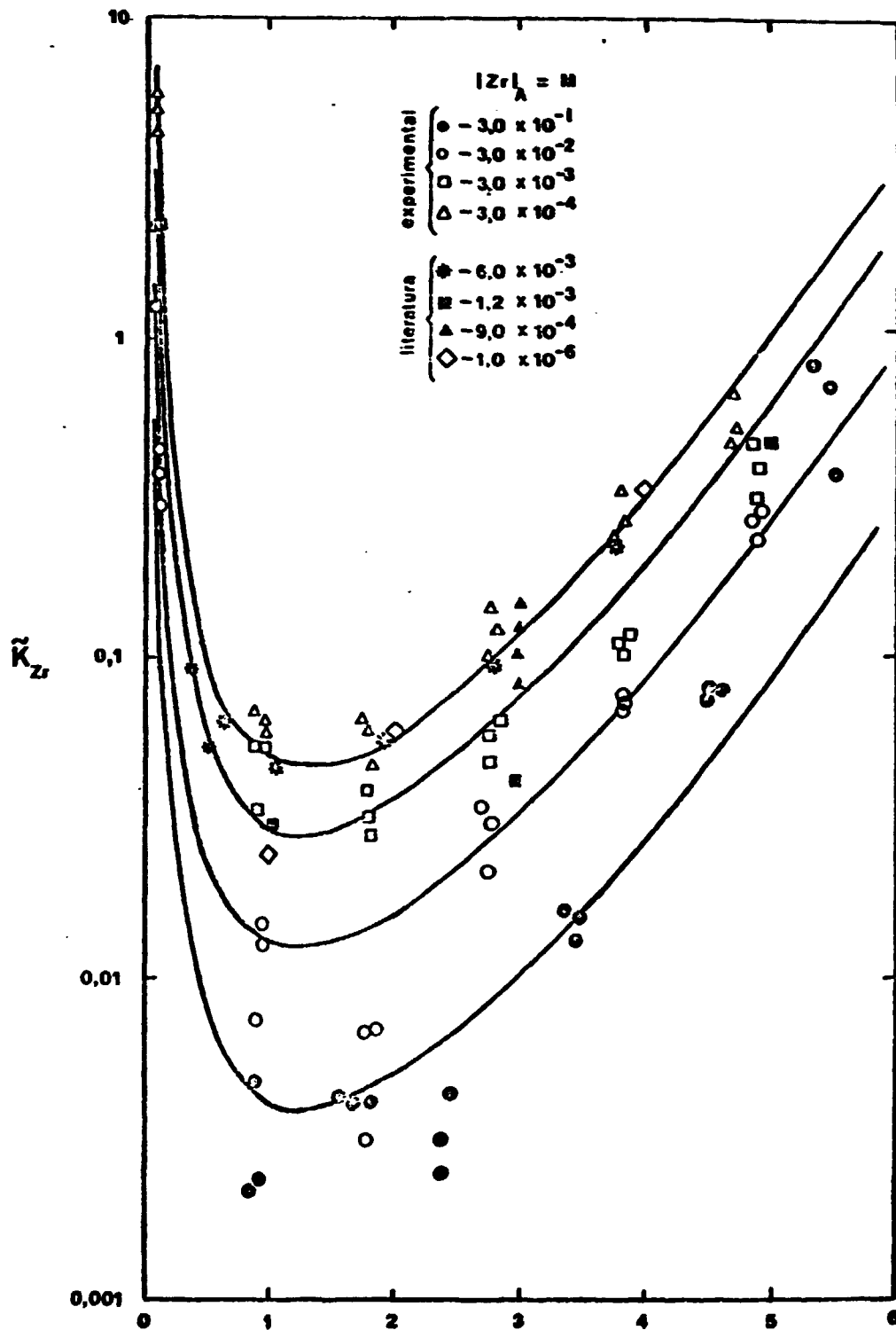


FIGURA 34 : AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO

$Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ SEGUNDO A EQUAÇÃO :

$$\tilde{K}_{Zr} = 4,25 \times 10^{-4} \frac{e^{1,552 N_a - 0,031 (\ln |Zr|_a)^2}}{|Zr|_a^{0,846} N_a^{2,0}}$$

Verificou-se que este modelo se ajusta muito bem aos dados pela observação do gráfico de resíduos, pelos testes de hipótese e por R^2 igual a 0,9569.

Retirou-se os pontos aberrantes e fez-se um terceiro ajuste, cujos resultados encontram-se tabelados a baixo:

| a_i | Parâmetro Estimado | teste-t | t' | teste-F | F' | R^2 |
|-------|-----------------------|---------|--------|----------|--------|--------|
| a_0 | $4,25 \times 10^{-4}$ | -52,634 | 0,0001 | | | |
| a_1 | -2,000 | -24,531 | 0,0001 | | | |
| a_2 | 1,552 | 58,950 | 0,0001 | 1253,241 | 0,0001 | 0,9789 |
| a_3 | -0,646 | -15,282 | 0,0001 | | | |
| a_4 | -0,031 | -9,657 | 0,0001 | | | |

Pelo gráfico de resíduos (Figuras 35 e 36) e pelos resultados da Tabela, nota-se que o modelo é representativo do sistema estudado.

Assim, substituindo os parâmetros estimados na equação 30, tem-se que:

$$K_{Zr} = 4,25 \times 10^{-4} \frac{e^{1,552N_a - 0,031(\ln|Zr|_a)^2}}{|Zr|_a^{0,646} N_a^{2,0}} \quad (32)$$

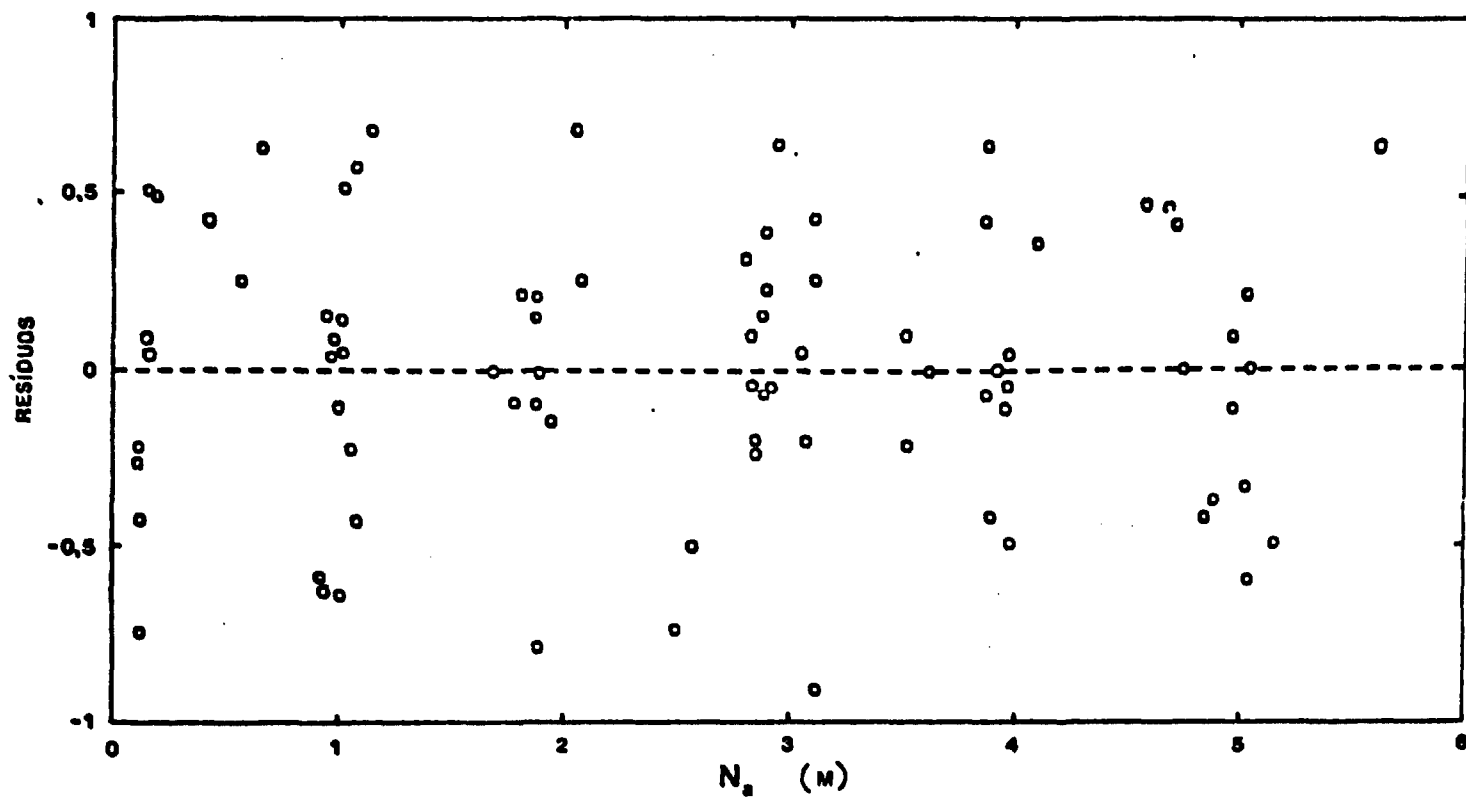


FIGURA 35 : RESÍDUOS DO AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO ZIRCÔNIO CONTRA O SUPORTE N_p .

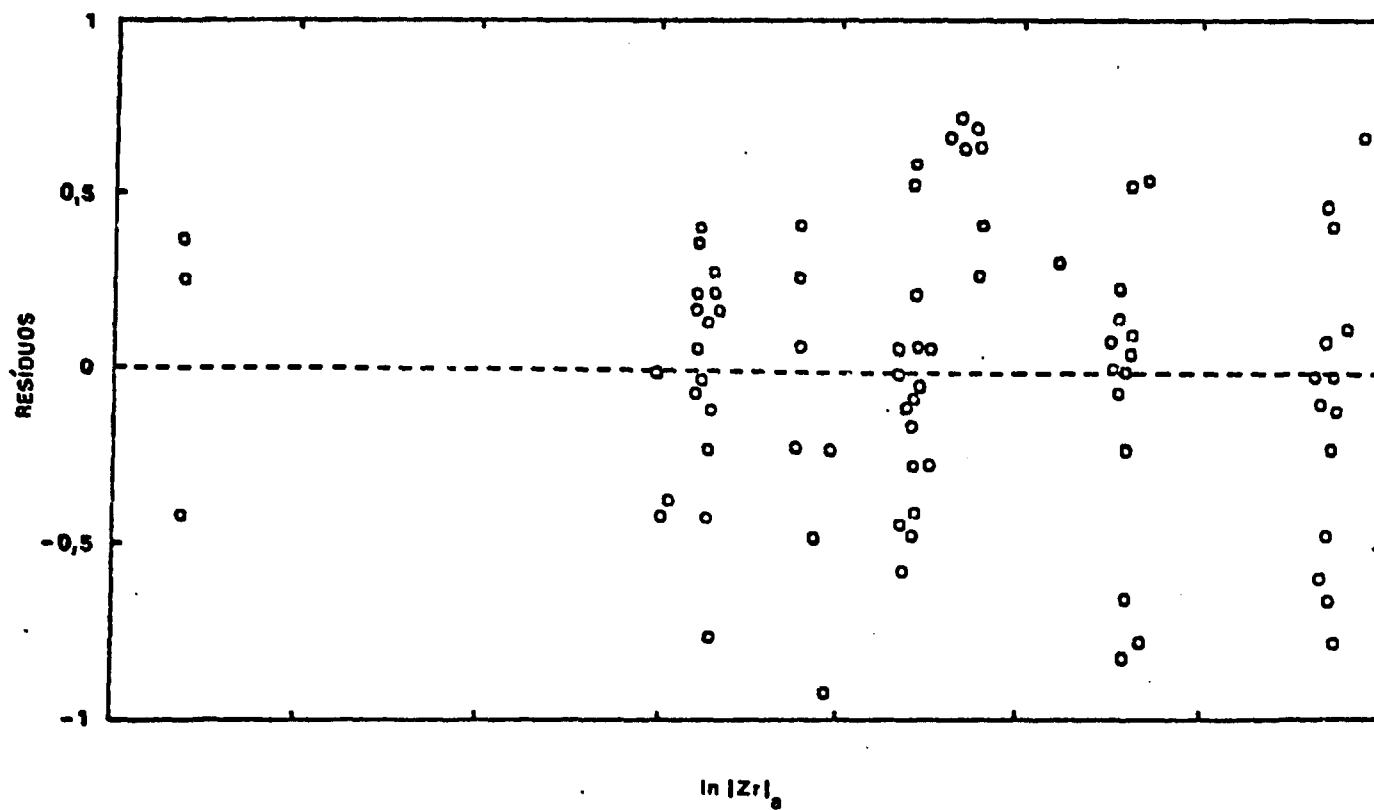


FIGURA 36 : RESÍDUOS DO AJUSTE DA CONSTANTE APARENTE DE EQUILÍBRIO DO ZIRCÔNIO
 CONTRA O SUPORTE $\ln |Zr|_a$.

A Figura 34 mostra a curva ajustada segundo a equação 32.

E, finalmente, substituindo-se a equação 32 na equação 15, chega-se à expressão para o cálculo da distribuição do zircônio:

$$D_{Zr} = 4,25 \times 10^{-4} \frac{|TBP|_{\ell}^2}{|Zr|_a^{0,646}} e^{1,552N_a - 0,031(\ln|Zr|_a)^2} \quad (33)$$

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De acordo com o objetivo deste trabalho, estudou-se a distribuição do rutênio, do zircônio e do ácido nítrico no sistema TBP 20% - diluente. Obtiveram-se, assim, informações que permitiram a avaliação do uso do TBP em menor concentração que a usual e a elaboração de modelos matemáticos para o cálculo da distribuição.

Comparando com os sistemas de extração que utilizam TBP 30% em diluente (concentração mais comumente empregada) pode-se verificar que os valores de distribuição dos produtos de fissão, rutênio e zircônio, são bem menores para o TBP 20% - diluente^{68,69,71}. No entanto, verifica-se que o comportamento de extração não difere nos dois sistemas^{65,28,71,72}.

A menor extração destes elementos pelo TBP 20% v/v proporciona, também, uma recuperação mais fácil do solvente, usando-se, conseqüentemente, menor quantidade de reagentes na sua regeneração.

Verificou-se, ainda, que a extração do rutênio é influenciada pelo equilíbrio entre seus complexos. As soluções utilizadas nas extrações necessitaram de 15 dias de envelhecimento até que atingissem um valor de distribuição constante. Acredita-se que este seja um dos fatores que determinam a variação dos dados de distribuição encontrados na

literatura.

A distribuição do zircônio mostrou ser dependente tanto da acidez quanto da sua própria concentração. O aumento da acidez e a diminuição da sua concentração provocam um aumento na distribuição.

Nos dois sistemas estudados, notou-se que a distribuição do ácido nítrico independe da concentração de rutênio ou de zircônio, apresentando um diagrama de equilíbrio semelhante em ambos os casos.

Outro ponto estudado foi a importância da diferença de densidade entre as fases. Reduzindo-se a densidade da fase orgânica pelo uso de menor quantidade, em volume, de solvente na referida fase, pode-se obter uma separação rápida das fases. Este fato é, atualmente, de importância relevante devido ao uso, cada vez maior, de contactores centrífugos nas operações de extração com solvente para o reprocessamento do combustível nuclear irradiado.

A tensão interfacial nos dois sistemas, nitrato de RuNO^{3+} e hidroxinitrato de zircônio/TBP 20% - n-dodecano/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, apresentam um mínimo, indicando que neste ponto ocorre a formação de substâncias de atividade interfacial elevada. Não foram feitos outros estudos no sentido de se determinar quais eram estas substâncias. Baseou-se, principalmente, nas conclusões de KOLARIK & PIPKIN⁴⁶ em um trabalho sobre a tensão interfacial no sistema TBP-diluyente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Finalmente, com os dados de equilíbrio obtidos neste trabalho e os dados retirados da literatura, elaboraram-se modelos matemáticos que permitiram o cálculo da distribuição do rutênio, do zircônio e do ácido nítrico no sistema estudado.

Para a obtenção dos dados, variaram-se as concentrações do rutênio, do zircônio e do ácido nítrico, mantendo-se constantes os parâmetros: temperatura, relação de fases, velocidade de agitação e concentração do solvente. Portanto, os modelos são válidos somente nas seguintes condições:

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$R_a^0 = 1$$

$$v = 1.500 \text{ rpm}$$

$$\text{F.O.} = \text{TBP } 20\% \text{-diluente}$$

Obtiveram-se as expressões para o cálculo da distribuição a partir da determinação das constantes aparentes de equilíbrio, utilizando-se o método dos mínimos quadrados na regressão dos dados a uma determinada função proposta.

Admitiu-se que os solvatos $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$, $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ e $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ se formavam durante a extração, de acordo com as conclusões de vários trabalhos já publicados.

Os modelos matemáticos propostos possuem coeficientes de correlação múltipla (R^2), testes de hipótese e

gráficos de resíduos compatíveis, o que os torna representativos do sistema estudado.

V.1. Comparação entre os dados experimentais e os dados teóricos de distribuição

Para finalizar este trabalho faz-se necessário uma comparação entre os dados experimentais tabelados e os valores obtidos utilizando-se os modelos matemáticos aqui propostos.

Primeiramente, calculou-se a concentração de TBP livre teórico ($|TBP|_{\ell}^T$) utilizando-se as constantes aparentes de equilíbrio.

Sabendo-se que $D_E = |E|^0/|E|_a$ e substituindo-se na equação 15, calculou-se $|H|^0$ e $|M|^0$:

$$|H|^0 = \tilde{K}_H N_a |H|_a |TBP|_{\ell}^T \quad (34)$$

$$|M|^0 = \tilde{K}_M N_a^X |M|_a (|TBP|_{\ell}^T)^Y \quad (35)$$

Substituindo-se, então, as equações 34 e 35 nas equações 17 e 18, respectivamente, chegou-se às expressões para o cálculo de $|TBP|_{\ell}^T$:

$$(1) \quad \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T = \left| \text{TBP} \right|_i - \bar{K}_H N_a \left| H \right|_a \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T$$

e segundo a equação 20, $N_a = \left| H \right|_a$, portanto:

$$\left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T = \left| \text{TBP} \right|_i - \bar{K}_H N_a^2 \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T$$

$$\left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T = \frac{\left| \text{TBP} \right|_i}{1 + \bar{K}_H N_a^2} \quad (36)$$

$$(2) \quad \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T = \left| \text{TBP} \right|_i - 2\bar{K}_M N_a^x \left| M \right|_a \left(\left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T \right)^2 - \bar{K}_H N_a \left| H \right|_a \left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T$$

e desenvolvendo-se esta equação do 2º grau, tem-se que:

$$\left| \text{TBP} \right|_{\ell}^T = \frac{\left| (1 + \bar{K}_H N_a \left| H \right|_a)^2 + 8 \left| \text{TBP} \right|_i \bar{K}_M N_a^x \left| M \right|_a \right|^{1/2} - \bar{K}_H N_a \left| H \right|_a - 1}{4\bar{K}_M N_a^x \left| M \right|_a} \quad (37)$$

Substituindo-se a equação 36 na equação 24 e a equação 37 nas equações 28 e 33, obtiveram-se os valores de D_H^T , D_{Ru}^T e D_{Zr}^T que são, respectivamente, as distribuições do HNO_3 , do rutênio e do zircônio, segundo as expressões resultantes do ajuste.

Calculou-se, também, a distribuição (D_E^C) utilizando-se o $\left| \text{TBP} \right|_{\ell}$ (equações 17 e 18), para comparação com D_E^T .

Nota-se que D_E^T apresentou valores mais próximos dos experimentais que D_E^C . Os erros percentuais calculados

ladas pela expressão:

$$\%E = \frac{(D_E)_{\text{teórico}} - (D_E)_{\text{experimental}}}{(D_E)_{\text{teórico}}} \times 100 \quad (\%) \quad (38)$$

evidenciam esta conclusão. O resultado destes cálculos encontram-se nas Tabelas IV a VIII.

E, finalmente, as Figuras 37, 38 e 39 possibilitam uma visualização melhor das comparações entre os dados experimentais e os dados teóricos.

Cabe, ainda, repetir, que os modelos propostos neste trabalho são restritos por se limitarem às condições já mencionadas anteriormente.

No entanto, poderão ser realizados trabalhos futuros mais abrangentes, obtendo-se modelos matemáticos mais completos e mais representativos das condições de um processo de extração, onde os parâmetros aqui fixados sejam variáveis.

TABELA IV. Comparação entre alguns dados de distribuição experimental e teóricos do rutênio no sistema de extração nitrato nitrosil-rutênio/TBP 20%-dilúente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

| ‡ $E_{\text{médio}}^T = 14\%$ | | | | ‡ $E_{\text{médio}}^C = 18\%$ | | |
|-------------------------------|-------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| $ \text{Ru} _a$ | N_a | D_{Ru} | $ \text{TBP} _{\ell}$ | D_{Ru}^C | $ \text{TBP} _{\ell}^T$ | D_{Ru}^T |
| 0,308000 | 1,324 | 0,0315 | 0,675 | 0,0414 | 0,628 | 0,0359 |
| 0,039140 | 0,157 | 0,0224 | 0,743 | 0,0299 | 0,742 | 0,0298 |
| 0,015300 | 0,446 | 0,0320 | 0,704 | 0,0345 | 0,702 | 0,0340 |
| 0,038916 | 1,037 | 0,0271 | 0,604 | 0,0313 | 0,639 | 0,0352 |
| 0,039530 | 2,119 | 0,0119 | 0,445 | 0,0102 | 0,454 | 0,0210 |
| 0,039793 | 3,109 | 0,0052 | 0,340 | 0,0134 | 0,306 | 0,0105 |
| 0,039797 | 4,029 | 0,0051 | 0,206 | 0,0051 | 0,207 | 0,0051 |
| 0,039904 | 5,100 | 0,0024 | 0,126 | 0,0020 | 0,131 | 0,0022 |
| 0,003920 | 0,052 | 0,0205 | 0,745 | 0,0228 | 0,745 | 0,0229 |
| 0,001590 | 0,505 | 0,0380 | 0,694 | 0,0347 | 0,694 | 0,0347 |
| 0,003871 | 0,962 | 0,0333 | 0,616 | 0,0319 | 0,645 | 0,0351 |
| 0,003934 | 1,912 | 0,0167 | 0,156 | 0,0207 | 0,483 | 0,0232 |
| 0,003965 | 3,032 | 0,0086 | 0,296 | 0,0097 | 0,311 | 0,0108 |
| 0,003983 | 4,002 | 0,0042 | 0,206 | 0,0051 | 0,206 | 0,0051 |
| 0,003989 | 5,022 | 0,0028 | 0,136 | 0,0023 | 0,134 | 0,0023 |
| 0,000391 | 0,041 | 0,0226 | 0,745 | 0,0216 | 0,745 | 0,0217 |
| 0,000309 | 0,409 | 0,0300 | 0,705 | 0,0338 | 0,705 | 0,0338 |
| 0,000145 | 0,750 | 0,0350 | 0,663 | 0,0348 | 0,663 | 0,0348 |
| 0,000386 | 1,003 | 0,0300 | 0,626 | 0,0333 | 0,639 | 0,0347 |
| 0,000392 | 1,962 | 0,0217 | 0,466 | 0,0219 | 0,474 | 0,0225 |
| 0,000396 | 2,991 | 0,0110 | 0,306 | 0,0104 | 0,316 | 0,0111 |
| 0,000398 | 3,971 | 0,0047 | 0,216 | 0,0056 | 0,209 | 0,0052 |
| 0,000399 | 4,981 | 0,0017 | 0,106 | 0,0014 | 0,136 | 0,0023 |
| 0,000039 | 0,090 | 0,0314 | 0,738 | 0,0257 | 0,743 | 0,0260 |
| 0,000031 | 0,400 | 0,0320 | 0,705 | 0,0338 | 0,705 | 0,0313 |
| 0,000039 | 0,970 | 0,0363 | 0,606 | 0,0310 | 0,613 | 0,0340 |
| 0,000038 | 1,020 | 0,0382 | 0,623 | 0,0331 | 0,623 | 0,0331 |
| 0,000039 | 2,030 | 0,0238 | 0,466 | 0,0219 | 0,462 | 0,0216 |
| 0,000040 | 3,010 | 0,0111 | 0,296 | 0,0097 | 0,313 | 0,0109 |
| 0,000040 | 4,050 | 0,0061 | 0,196 | 0,0046 | 0,202 | 0,0049 |

TABELA V. Comparação entre alguns dados de distribuição experimental e teóricos do zircônio no sistema de extração hidroxinitrato de zircônio/TBP 20% - diluente/HNO₃/H₂O

‡ E_{médio}^T = 15‡

‡ E_{médio}^T = 22‡

| $ Zr _a$ | N_a | D_{Zr} | $ TBP _l$ | D_{Zr}^C | $ TBP _l^T$ | D_{Zr}^T |
|----------|-------|----------|-----------|------------|-------------|------------|
| 0,299401 | 0,899 | 0,002 | 0,715 | 0,002 | 0,673 | 0,002 |
| 0,298507 | 1,697 | 0,004 | 0,594 | 0,004 | 0,546 | 0,004 |
| 0,298211 | 2,446 | 0,006 | 0,483 | 0,009 | 0,422 | 0,007 |
| 0,294695 | 3,509 | 0,018 | 0,295 | 0,018 | 0,276 | 0,016 |
| 0,284900 | 4,610 | 0,053 | 0,196 | 0,086 | 0,173 | 0,035 |
| 0,267857 | 5,506 | 0,120 | 0,102 | 0,050 | 0,117 | 0,067 |
| 0,029940 | 0,110 | 0,002 | 0,745 | 0,002 | 0,743 | 0,002 |
| 0,029851 | 0,970 | 0,005 | 0,656 | 0,005 | 0,645 | 0,005 |
| 0,029791 | 1,820 | 0,007 | 0,556 | 0,015 | 0,501 | 0,012 |
| 0,029326 | 2,739 | 0,023 | 0,376 | 0,028 | 0,353 | 0,025 |
| 0,028175 | 3,866 | 0,064 | 0,243 | 0,068 | 0,220 | 0,056 |
| 0,025952 | 4,901 | 0,156 | 0,198 | 0,131 | 0,141 | 0,119 |
| 0,002988 | 0,056 | 0,004 | 0,715 | 0,004 | 0,745 | 0,004 |
| 0,005958 | 0,512 | 0,007 | 0,694 | 0,006 | 0,694 | 0,006 |
| 0,002962 | 0,906 | 0,013 | 0,686 | 0,012 | 0,654 | 0,011 |
| 0,002916 | 1,806 | 0,030 | 0,536 | 0,030 | 0,501 | 0,026 |
| 0,002750 | 2,786 | 0,050 | 0,366 | 0,065 | 0,344 | 0,058 |
| 0,002676 | 3,805 | 0,121 | 0,275 | 0,181 | 0,224 | 0,120 |
| 0,002486 | 4,895 | 0,207 | 0,135 | 0,225 | 0,143 | 0,254 |
| 0,000299 | 0,041 | 0,005 | 0,745 | 0,006 | 0,745 | 0,006 |
| 0,000299 | 0,921 | 0,022 | 0,666 | 0,019 | 0,652 | 0,018 |
| 0,000287 | 1,811 | 0,045 | 0,476 | 0,039 | 0,499 | 0,043 |
| 0,000274 | 2,801 | 0,093 | 0,346 | 0,096 | 0,342 | 0,093 |
| 0,000826 | 3,002 | 0,090 | 0,308 | 0,086 | 0,308 | 0,086 |
| 0,000254 | 3,761 | 0,191 | 0,186 | 0,124 | 0,228 | 0,187 |
| 0,000237 | 4,650 | 0,266 | 0,136 | 0,265 | 0,156 | 0,350 |

TABELA VI. Comparação entre alguns dados de distribuição experimental e teóricos do HNO_3 no sistema de extração nitrato de nitrosil-rutênio/TBP 20% - diluente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

$$\% E_{\text{médio}}^T = 7,5\%$$

$$\% E_{\text{médio}}^C = 10,0\%$$

| $ \text{Ru} _A$ | $ \text{H} _a$ | N_a | D_{H} | $ \text{TBP} _{\ell}$ | D_{H}^C | $ \text{TBP} _{\ell}^T$ | D_{H}^T |
|-----------------|----------------|-------|----------------|-----------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| 0,04000 | 0,04 | 0,157 | 0,025 | 0,743 | 0,039 | 0,742 | 0,039 |
| | 0,90 | 1,017 | 0,133 | 0,624 | 0,106 | 0,642 | 0,109 |
| | 2,02 | 2,139 | 0,139 | 0,465 | 0,148 | 0,451 | 0,144 |
| | 2,98 | 3,099 | 0,148 | 0,305 | 0,145 | 0,308 | 0,146 |
| | 3,91 | 4,029 | 0,138 | 0,206 | 0,136 | 0,207 | 0,137 |
| | 4,98 | 5,100 | 0,125 | 0,126 | 0,118 | 0,131 | 0,123 |
| 0,00400 | 0,05 | 0,062 | 0,020 | 0,745 | 0,023 | 0,745 | 0,023 |
| | 0,99 | 1,002 | 0,121 | 0,626 | 0,105 | 0,639 | 0,108 |
| | 1,90 | 1,912 | 0,153 | 0,456 | 0,131 | 0,483 | 0,138 |
| | 2,99 | 3,002 | 0,147 | 0,306 | 0,140 | 0,315 | 0,144 |
| | 3,99 | 4,002 | 0,135 | 0,206 | 0,135 | 0,206 | 0,135 |
| | 5,01 | 5,022 | 0,122 | 0,136 | 0,124 | 0,134 | 0,122 |
| 0,00040 | 0,05 | 0,051 | 0,020 | 0,745 | 0,021 | 0,745 | 0,021 |
| | 0,97 | 0,971 | 0,113 | 0,636 | 0,105 | 0,643 | 0,106 |
| | 1,96 | 1,961 | 0,143 | 0,465 | 0,136 | 0,474 | 0,139 |
| | 2,99 | 2,991 | 0,147 | 0,306 | 0,139 | 0,316 | 0,144 |
| | 3,97 | 3,971 | 0,134 | 0,216 | 0,140 | 0,209 | 0,135 |
| | 5,01 | 5,011 | 0,126 | 0,116 | 0,106 | 0,134 | 0,122 |
| 0,00004 | 0,04 | 0,040 | 0,025 | 0,745 | 0,019 | 0,745 | 0,019 |
| | 1,02 | 1,020 | 0,118 | 0,626 | 0,107 | 0,635 | 0,108 |
| | 2,03 | 2,030 | 0,138 | 0,466 | 0,141 | 0,462 | 0,140 |
| | 3,09 | 3,090 | 0,139 | 0,316 | 0,149 | 0,303 | 0,143 |
| | 4,05 | 4,050 | 0,136 | 0,196 | 0,131 | 0,202 | 0,134 |
| | 5,25 | 5,250 | 0,116 | 0,136 | 0,134 | 0,121 | 0,119 |

TABELA VII. Comparação entre alguns dados de distribuição experimentais e teóricos do HNO_3 no sistema de extração hidroxinitrato de zircônio/TBP 20% - diluente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

$$\% E_{\text{médio}}^T = 7,2\%$$

$$\% E_{\text{médio}}^C = 13,2\%$$

| $ \text{Zr} _A$ | $ \text{H} _a$ | N_a | D_H | $ \text{TBP} _\ell$ | D_H^C | $ \text{TBP} _\ell^T$ | D_H^T |
|-----------------|----------------|-------|-------|---------------------|---------|-----------------------|---------|
| 0,3000 | 0,30 | 0,899 | 0,100 | 0,714 | 0,111 | 0,673 | 0,105 |
| | 1,05 | 1,648 | 0,143 | 0,594 | 0,149 | 0,554 | 0,139 |
| | 1,85 | 2,446 | 0,141 | 0,482 | 0,176 | 0,422 | 0,154 |
| | 2,92 | 3,509 | 0,151 | 0,295 | 0,163 | 0,276 | 0,152 |
| | 4,04 | 4,610 | 0,134 | 0,176 | 0,141 | 0,173 | 0,139 |
| | 4,90 | 5,428 | 0,122 | 0,074 | 0,077 | 0,121 | 0,126 |
| 0,0300 | 0,05 | 0,110 | 0,020 | 0,745 | 0,032 | 0,743 | 0,032 |
| | 0,91 | 0,970 | 0,099 | 0,656 | 0,108 | 0,645 | 0,106 |
| | 1,73 | 1,790 | 0,127 | 0,526 | 0,142 | 0,506 | 0,136 |
| | 2,66 | 2,718 | 0,149 | 0,347 | 0,142 | 0,356 | 0,146 |
| | 3,81 | 3,866 | 0,131 | 0,243 | 0,152 | 0,220 | 0,138 |
| | 4,85 | 4,902 | 0,122 | 0,148 | 0,131 | 0,141 | 0,125 |
| 0,0030 | 0,05 | 0,056 | 0,020 | 0,745 | 0,022 | 0,745 | 0,022 |
| | 0,93 | 0,936 | 0,086 | 0,666 | 0,107 | 0,649 | 0,104 |
| | 1,80 | 1,806 | 0,117 | 0,536 | 0,146 | 0,501 | 0,136 |
| | 2,78 | 2,786 | 0,137 | 0,366 | 0,154 | 0,344 | 0,144 |
| | 3,82 | 3,825 | 0,128 | 0,255 | 0,158 | 0,222 | 0,137 |
| | 4,88 | 4,885 | 0,123 | 0,147 | 0,127 | 0,141 | 0,124 |
| 0,0003 | 0,04 | 0,041 | 0,025 | 0,745 | 0,019 | 0,745 | 0,019 |
| | 0,90 | 0,901 | 0,100 | 0,656 | 0,102 | 0,654 | 0,102 |
| | 1,80 | 1,801 | 0,139 | 0,496 | 0,135 | 0,501 | 0,136 |
| | 2,80 | 2,801 | 0,143 | 0,346 | 0,146 | 0,342 | 0,144 |
| | 3,75 | 3,751 | 0,141 | 0,216 | 0,130 | 0,229 | 0,138 |
| | 4,70 | 4,700 | 0,126 | 0,156 | 0,129 | 0,153 | 0,126 |

TABELA VIII. Comparação entre alguns dados de distribuição experimental e teóricos do HNO_3 no sistema de extração TBP 20%-diluyente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

$$\% E_{\text{m\u00e9dio}}^T = 7,4\%$$

$$\% E_{\text{m\u00e9dio}}^C = 10,3\%$$

| $ H _a = N_a$ | D_H | $ TBP _{\ell}$ | D_H^C | $ TBP _{\ell}^T$ | D_H^T |
|---------------|-------|----------------|---------|------------------|---------|
| 0,1000 | 0,029 | 0,728 | 0,030 | 0,728 | 0,030 |
| 0,1000 | 0,032 | 0,728 | 0,030 | 0,728 | 0,030 |
| 0,1140 | 0,029 | 0,728 | 0,032 | 0,727 | 0,032 |
| 0,2780 | 0,055 | 0,716 | 0,052 | 0,716 | 0,052 |
| 0,2960 | 0,059 | 0,713 | 0,054 | 0,714 | 0,054 |
| 0,3000 | 0,060 | 0,713 | 0,055 | 0,715 | 0,055 |
| 0,3014 | 0,059 | 0,713 | 0,055 | 0,714 | 0,055 |
| 0,3034 | 0,060 | 0,713 | 0,055 | 0,714 | 0,055 |
| 0,3056 | 0,056 | 0,714 | 0,055 | 0,714 | 0,055 |
| 0,3100 | 0,061 | 0,712 | 0,056 | 0,714 | 0,056 |
| 0,3750 | 0,070 | 0,705 | 0,062 | 0,708 | 0,062 |
| 0,4450 | 0,079 | 0,696 | 0,068 | 0,701 | 0,068 |
| 0,5000 | 0,085 | 0,689 | 0,072 | 0,694 | 0,073 |
| 0,5749 | 0,094 | 0,677 | 0,078 | 0,686 | 0,079 |
| 0,7200 | 0,096 | 0,662 | 0,088 | 0,667 | 0,089 |
| 1,5600 | 0,135 | 0,520 | 0,124 | 0,532 | 0,127 |
| 2,0800 | 0,144 | 0,431 | 0,134 | 0,444 | 0,133 |
| 2,5800 | 0,149 | 0,347 | 0,134 | 0,366 | 0,141 |
| 2,9600 | 0,145 | 0,302 | 0,136 | 0,314 | 0,141 |
| 3,2400 | 0,143 | 0,282 | 0,136 | 0,291 | 0,140 |
| 3,6700 | 0,138 | 0,225 | 0,131 | 0,232 | 0,136 |
| 3,8800 | 0,138 | 0,196 | 0,123 | 0,212 | 0,134 |
| 4,5000 | 0,131 | 0,142 | 0,110 | 0,163 | 0,126 |
| 4,3500 | 0,120 | 0,209 | 0,154 | 0,174 | 0,128 |

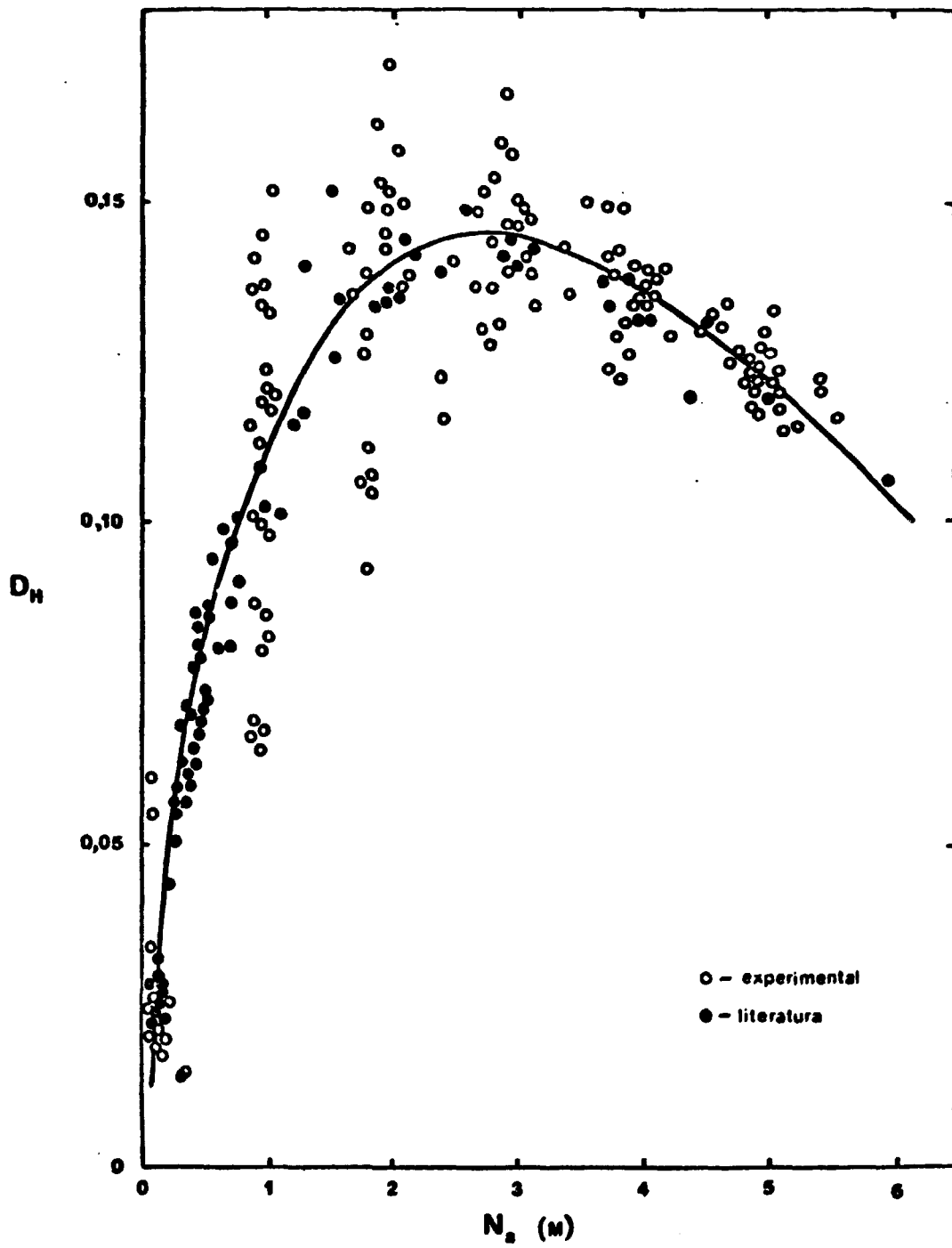


FIGURA 37 : CURVA DA DISTRIBUIÇÃO DO HNO₃ AJUSTADA PELA EQUAÇÃO:

$$D_H = 0,136 N_a^{0,531} e^{0,209 N_a} |TSP|_2^2$$

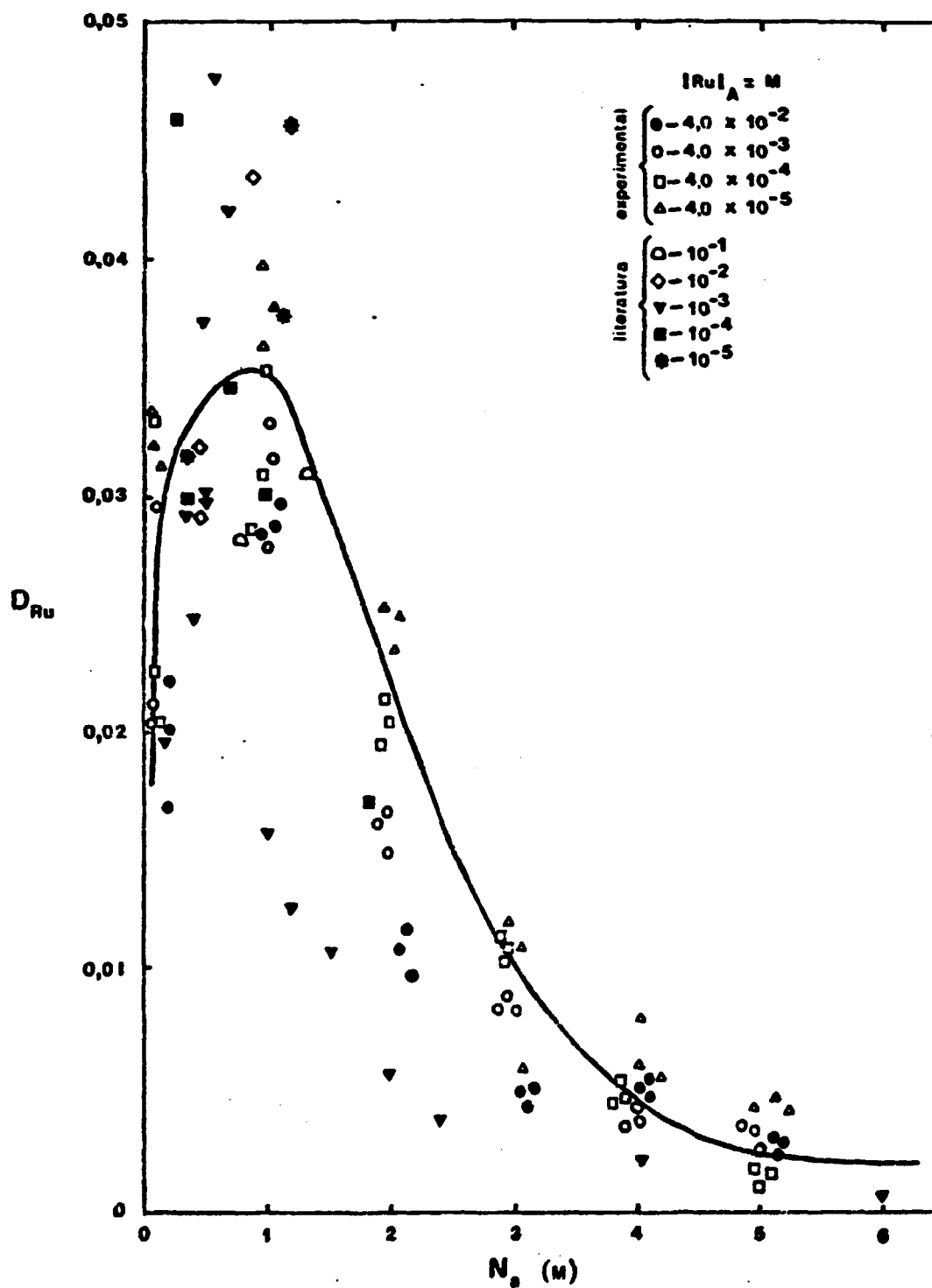


FIGURA 38 : CURVA DA DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO DE $RuNO_3^+$ AJUSTADA

PELA EQUAÇÃO:

$$D_{Ru} = 0,085 N_a^{0,244} |TBP|_L^2$$

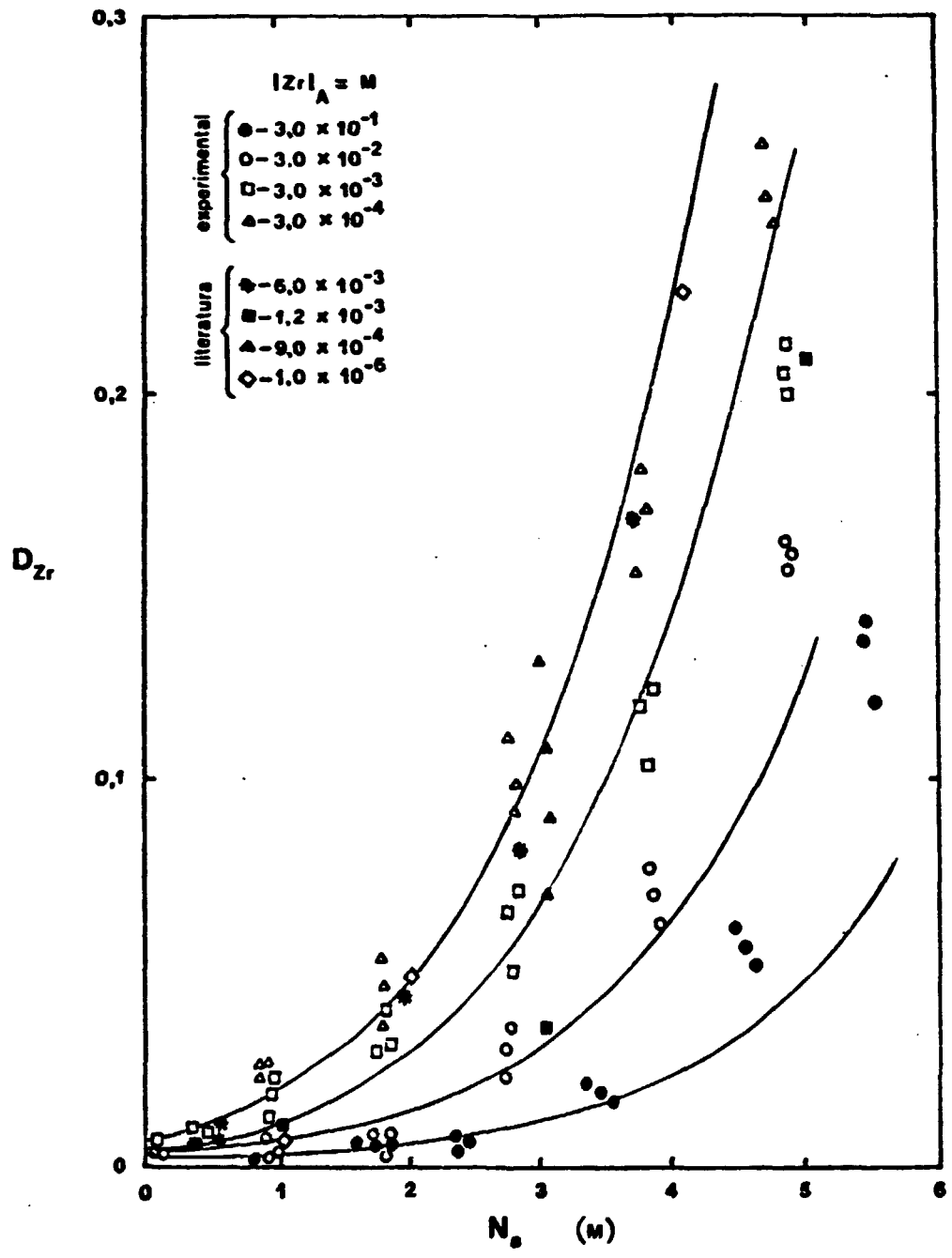


FIGURA 39 : CURVA DA DISTRIBUIÇÃO DO $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ AJUSTADA PELA EQUACÃO :

$$D_{Zr} = 4,25 \times 10^{-4} \frac{|TBP|_f^2}{|Zr|_s^{0,646}} e^{1,552N_o - 0,031(\ln|Zr|_s)^2}$$

ANEXO 1

Tabela dos dados de equilíbrio do ácido nítrico, do rutênio e do zircônio no sistema TBP 20%-diluyente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

| REF | RUA | ZRA | HA | DRU | OZR | UH | T |
|------|-----------|----------|------|-------|-------|-------|----|
| 5309 | . | 0.000299 | 0.03 | . | 0.003 | 0.033 | 25 |
| 5310 | . | 0.000299 | 0.04 | . | 0.004 | 0.025 | 25 |
| 5311 | . | 0.000299 | 0.04 | . | 0.005 | 0.025 | 25 |
| 5257 | 0.0000337 | . | 0.04 | 0.033 | . | 0.025 | 25 |
| 5233 | 0.0003910 | . | 0.04 | 0.023 | . | 0.025 | 25 |
| 5219 | 0.0004200 | . | 0.04 | 0.021 | . | 0.025 | 25 |
| 5201 | 0.0001000 | . | 0.04 | 0.022 | . | 0.025 | 25 |
| 5202 | 0.0003000 | . | 0.04 | 0.017 | . | 0.025 | 25 |
| 5327 | . | 0.002990 | 0.05 | . | 0.004 | 0.020 | 25 |
| 5329 | . | 0.002990 | 0.05 | . | 0.004 | 0.020 | 25 |
| 5292 | . | 0.002990 | 0.05 | . | 0.002 | 0.020 | 25 |
| 5213 | . | 0.002990 | 0.05 | . | 0.003 | 0.020 | 25 |
| 5256 | 0.0000333 | . | 0.05 | 0.032 | . | 0.060 | 25 |
| 5237 | 0.0003370 | . | 0.05 | 0.033 | . | 0.020 | 25 |
| 5237 | 0.0003920 | . | 0.05 | 0.020 | . | 0.020 | 25 |
| 5220 | 0.0003900 | . | 0.05 | 0.030 | . | 0.020 | 25 |
| 5241 | 0.0003200 | . | 0.05 | 0.021 | . | 0.020 | 25 |
| 5203 | 0.0002000 | . | 0.05 | 0.020 | . | 0.020 | 25 |
| 5223 | . | 0.002990 | 0.06 | . | 0.003 | 0.017 | 25 |
| 5291 | . | 0.002990 | 0.06 | . | 0.003 | 0.017 | 25 |
| 1709 | . | . | 0.08 | . | . | 0.021 | 25 |
| 2119 | . | . | 0.08 | . | . | 0.021 | 25 |
| 1710 | . | . | 0.09 | . | . | 0.022 | 25 |
| 5205 | 0.0000337 | . | 0.09 | 0.051 | . | 0.050 | 25 |
| 1713 | . | . | 0.10 | . | . | 0.032 | 25 |
| 2101 | . | . | 0.10 | . | . | 0.032 | 25 |
| 1724 | . | . | 0.10 | . | . | 0.024 | 25 |
| 2102 | . | . | 0.10 | . | . | 0.024 | 25 |
| 1711 | . | . | 0.10 | . | . | 0.024 | 25 |
| 1727 | . | . | 0.10 | . | . | 0.027 | 25 |
| 2105 | . | . | 0.10 | . | . | 0.024 | 25 |
| 2104 | . | . | 0.10 | . | . | 0.025 | 25 |
| 2113 | . | . | 0.10 | . | . | 0.023 | 25 |
| 1705 | . | . | 0.10 | . | . | 0.025 | 25 |
| 2105 | . | . | 0.10 | . | . | 0.024 | 25 |
| 2303 | 0.0009190 | . | 0.10 | 0.100 | . | . | 25 |
| 2401 | 0.0006200 | . | 0.10 | 0.160 | . | . | 25 |
| 1712 | . | . | 0.11 | . | . | 0.024 | 25 |
| 2121 | . | . | 0.12 | . | . | 0.023 | 25 |
| 0601 | 0.0016200 | . | 0.20 | 0.020 | . | . | 25 |
| 2402 | 0.0007000 | . | 0.20 | 0.285 | . | . | 25 |
| 4707 | . | 0.000990 | 0.24 | . | 0.001 | . | 25 |
| 5001 | 0.0003340 | . | 0.25 | 0.046 | . | . | 25 |

ANEXO 1 (cont.)

| REF | RGA | ZRA | HA | DRU | DZR | DH | T |
|-------|----------|----------|------|-------|-------|-------|----|
| 5273* | . | 0.299000 | 0.26 | . | 0.001 | 0.115 | 25 |
| 2201* | . | . | 0.28 | . | . | 0.068 | 20 |
| 1713* | . | . | 0.23 | . | . | 0.055 | 25 |
| 2110* | . | . | 0.28 | . | . | 0.050 | 25 |
| 5272* | . | 0.299000 | 0.29 | . | 0.001 | 0.059 | 25 |
| 1722 | . | . | 0.30 | . | . | 0.072 | 15 |
| 2100 | . | . | 0.30 | . | . | 0.075 | 15 |
| 1725 | . | . | 0.30 | . | . | 0.065 | 20 |
| 2107 | . | . | 0.30 | . | . | 0.067 | 20 |
| 1720 | . | . | 0.30 | . | . | 0.060 | 25 |
| 2100 | . | . | 0.30 | . | . | 0.059 | 25 |
| 2109* | . | . | 0.30 | . | . | 0.060 | 25 |
| 2119* | . | . | 0.30 | . | . | 0.059 | 25 |
| 2134* | . | . | 0.30 | . | . | 0.060 | 25 |
| 2135* | . | . | 0.30 | . | . | 0.059 | 25 |
| 2135* | . | . | 0.30 | . | . | 0.060 | 25 |
| 2137* | . | . | 0.30 | . | . | 0.060 | 25 |
| 1727 | . | . | 0.30 | . | . | 0.055 | 30 |
| 2110 | . | . | 0.30 | . | . | 0.058 | 30 |
| 5274* | . | 0.29900 | 0.30 | . | 0.002 | 0.100 | 25 |
| 2403 | 0.007690 | . | 0.30 | 0.300 | . | . | 20 |
| 1714* | . | . | 0.31 | . | . | 0.061 | 25 |
| 2117* | . | . | 0.31 | . | . | 0.061 | 25 |
| 2122* | . | . | 0.31 | . | . | 0.055 | 25 |
| 2225* | . | . | 0.35 | . | . | 0.014 | 25 |
| 4701* | . | 0.00596 | 0.36 | . | 0.007 | . | 25 |
| 4726 | . | 0.00597 | 0.36 | . | 0.005 | . | 70 |
| 1715* | . | . | 0.38 | . | . | 0.070 | 25 |
| 2120* | . | . | 0.38 | . | . | 0.071 | 25 |
| 2125* | . | . | 0.38 | . | . | 0.072 | 25 |
| 4707 | . | 0.00593 | 0.40 | . | 0.004 | . | 40 |
| 1401* | 0.000031 | . | 0.40 | 0.032 | . | . | . |
| 1400* | 0.000153 | . | 0.40 | 0.035 | . | . | . |
| 1405* | 0.000209 | . | 0.40 | 0.030 | . | . | . |
| 0002* | 0.001500 | . | 0.40 | 0.029 | . | . | 25 |
| 1409* | 0.002430 | . | 0.40 | 0.030 | . | . | . |
| 1406* | 0.002200 | . | 0.40 | 0.025 | . | . | . |
| 2404 | 0.007500 | . | 0.40 | 0.035 | . | . | 20 |
| 1404 | 0.015300 | . | 0.40 | 0.030 | . | . | . |
| 1407* | 0.015300 | . | 0.40 | 0.032 | . | . | . |
| 1412* | 0.024000 | . | 0.40 | 0.030 | . | . | . |
| 1411* | 0.175000 | . | 0.40 | 0.029 | . | . | . |
| 1410* | 0.308000 | . | 0.40 | 0.032 | . | . | . |
| 2123* | . | . | 0.41 | . | . | 0.077 | 25 |
| 2125* | . | . | 0.44 | . | . | 0.030 | 25 |
| 1710* | . | . | 0.45 | . | . | 0.079 | 25 |
| 2124* | . | . | 0.45 | . | . | 0.079 | 25 |
| 2131* | . | . | 0.45 | . | . | 0.080 | 25 |
| 2127* | . | . | 0.47 | . | . | 0.084 | 25 |
| 1723 | . | . | 0.50 | . | . | 0.100 | 15 |
| 2111 | . | . | 0.50 | . | . | 0.100 | 15 |
| 1719 | . | . | 0.50 | . | . | 0.090 | 20 |
| 2112 | . | . | 0.50 | . | . | 0.092 | 20 |
| 1717 | . | . | 0.50 | . | . | 0.067 | 25 |

ANEXO 1 (cont.)

| REF | RJA | ZRA | HA | DRU | DZR | DH | T |
|-------|-----------|----------|------|--------|-------|-------|----|
| 1721* | . | . | 0.50 | . | . | 0.035 | 25 |
| 2606 | . | . | 0.50 | 0.460 | . | 0.040 | 25 |
| 2113* | . | . | 0.50 | . | . | 0.035 | 25 |
| 2130* | . | . | 0.50 | . | . | 0.036 | 25 |
| 1728 | . | . | 0.50 | . | . | 0.078 | 30 |
| 2114 | . | . | 0.50 | . | . | 0.079 | 30 |
| 4702* | . | 0.005960 | 0.50 | . | 0.007 | . | 23 |
| 1707 | 0.0000000 | . | 0.50 | 0.300 | . | . | . |
| 6603* | 0.0015900 | . | 0.50 | 0.038 | . | . | 25 |
| 1708* | 0.0010000 | . | 0.50 | 0.030 | . | . | . |
| 2405 | 0.0070300 | . | 0.50 | 0.310 | . | . | 20 |
| 2126* | . | . | 0.51 | . | . | 0.087 | 25 |
| 2202 | . | . | 0.55 | . | . | 0.097 | 20 |
| 2129* | . | . | 0.53 | . | . | 0.094 | 25 |
| 4724 | . | 0.005930 | 0.58 | . | 0.012 | . | 70 |
| 4703* | . | 0.005930 | 0.60 | . | 0.011 | . | 25 |
| 6604* | 0.0015700 | . | 0.60 | 0.048 | . | . | 25 |
| 2132* | . | . | 0.63 | . | . | 0.099 | 25 |
| 4708 | . | 0.005950 | 0.66 | . | 0.008 | . | 40 |
| 6605* | 0.0015800 | . | 0.70 | 0.042 | . | . | 25 |
| 2400 | 0.0070900 | . | 0.70 | 0.300 | . | . | 20 |
| 2226 | . | . | 0.72 | . | . | 0.096 | 25 |
| 2801* | 0.0001450 | . | 0.75 | 0.035 | . | . | 25 |
| 2703 | 0.0004000 | . | 0.75 | 24.000 | . | . | 20 |
| 2901 | 0.0044200 | . | 0.75 | 1.200 | . | . | 20 |
| 2133* | . | . | 0.78 | . | . | 0.111 | 25 |
| 2203 | . | . | 0.80 | . | . | 0.127 | 20 |
| 2407 | 0.0077500 | . | 0.80 | 0.290 | . | . | 20 |
| 5204* | 0.0337000 | . | 0.80 | 0.026 | . | 0.133 | 25 |
| 5295* | . | 0.029900 | 0.83 | . | 0.003 | 0.030 | 25 |
| 5294* | . | 0.029300 | 0.89 | . | 0.006 | 0.067 | 25 |
| 5314* | . | 0.000293 | 0.90 | . | 0.023 | 0.100 | 25 |
| 5331* | . | 0.002960 | 0.90 | . | 0.013 | 0.067 | 25 |
| 2408 | 0.0078100 | . | 0.90 | 0.280 | . | . | 20 |
| 5205* | 0.0339000 | . | 0.90 | 0.026 | . | 0.133 | 25 |
| 5296* | . | 0.029900 | 0.91 | . | 0.005 | 0.099 | 25 |
| 5313* | . | 0.000294 | 0.92 | . | 0.022 | 0.037 | 25 |
| 5240* | 0.0003390 | . | 0.92 | 0.029 | . | 0.141 | 25 |
| 5206* | 0.0337000 | . | 0.92 | 0.027 | . | 0.152 | 25 |
| 5312* | . | 0.000293 | 0.93 | . | 0.024 | 0.065 | 25 |
| 5332* | . | 0.002940 | 0.93 | . | 0.020 | 0.035 | 25 |
| 5223* | 0.0038700 | . | 0.95 | 0.033 | . | 0.157 | 25 |
| 5330* | . | 0.002940 | 0.97 | . | 0.022 | 0.033 | 25 |
| 5260* | 0.0000384 | . | 0.97 | 0.040 | . | 0.134 | 25 |
| 5256* | 0.0000385 | . | 0.97 | 0.036 | . | 0.144 | 25 |
| 5242* | 0.0003880 | . | 0.97 | 0.031 | . | 0.113 | 25 |
| 5222* | 0.0039900 | . | 0.97 | 0.028 | . | 0.124 | 25 |
| 5224* | 0.0036600 | . | 0.99 | 0.029 | . | 0.121 | 25 |
| 2802* | . | . | 1.00 | 0.057 | . | . | . |
| 6701 | . | . | 1.00 | 19.000 | . | . | 20 |
| 1001 | . | . | 1.00 | . | . | 0.126 | 25 |
| 2803* | . | . | 1.00 | 0.300 | . | 0.040 | 25 |
| 2701* | . | 0.000001 | 1.00 | . | 0.010 | . | 25 |

ANEXO 1 (cont.)

| REF | ROA | ZRA | HA | DRU | DZR | DM | T |
|-------|-----------|----------|------|--------|-------|-------|----|
| 5101* | . | 0.001186 | 1.00 | . | 0.012 | . | 25 |
| 4725 | . | 0.005770 | 1.00 | . | 0.040 | . | 70 |
| 2416 | 0.0000062 | . | 1.00 | 23.000 | . | . | 20 |
| 5241* | 0.0003360 | . | 1.00 | 0.036 | . | 0.120 | 25 |
| 2904* | 0.0009710 | . | 1.00 | 0.030 | . | . | 20 |
| 6606* | 0.0018200 | . | 1.00 | 0.016 | . | . | 25 |
| 2409 | 0.0075700 | . | 1.00 | 0.270 | . | . | 20 |
| 1702 | 0.0035000 | . | 1.00 | 0.150 | . | . | . |
| 5259* | 0.0000335 | . | 1.02 | 0.036 | . | 0.113 | 25 |
| 4704* | . | 0.005380 | 1.04 | . | 0.019 | . | 25 |
| 5276* | . | 0.299000 | 1.05 | . | 0.004 | 0.143 | 25 |
| 2204 | . | . | 1.06 | . | . | 0.140 | 20 |
| 4715 | . | 0.005980 | 1.10 | . | 0.019 | . | 40 |
| 5273* | . | 0.298000 | 1.10 | . | 0.005 | 0.136 | 25 |
| 2227 | . | . | 1.19 | . | . | 0.123 | 25 |
| 5277* | . | 0.293000 | 1.20 | . | 0.005 | 0.107 | 25 |
| 6607* | 0.0016300 | . | 1.20 | 0.013 | . | . | 25 |
| 2604* | . | . | 1.26 | 0.046 | . | . | . |
| 2223 | . | . | 1.28 | . | . | 0.139 | 25 |
| 2205 | . | . | 1.30 | . | . | 0.148 | 20 |
| 2417 | 0.0000094 | . | 1.30 | 15.000 | . | . | 20 |
| 6608* | 0.0016300 | . | 1.30 | 0.011 | . | . | 25 |
| 2410 | 0.0062000 | . | 1.30 | 0.220 | . | . | 20 |
| 2206* | . | . | 1.32 | . | . | 0.152 | 20 |
| 2229* | . | . | 1.36 | . | . | 0.135 | 25 |
| 5297* | . | 0.029300 | 1.73 | . | 0.006 | 0.127 | 25 |
| 5299* | . | 0.029800 | 1.73 | . | 0.006 | 0.108 | 25 |
| 5275* | . | 0.029900 | 1.74 | . | 0.003 | 0.115 | 25 |
| 5516* | . | 0.000285 | 1.77 | . | 0.053 | 0.150 | 25 |
| 5534* | . | 0.000390 | 1.79 | . | 0.039 | 0.155 | 25 |
| 5281* | . | 0.299000 | 1.79 | . | 0.005 | 0.125 | 25 |
| 5519* | . | 0.000259 | 1.80 | . | 0.037 | 0.137 | 25 |
| 5535* | . | 0.002900 | 1.80 | . | 0.030 | 0.117 | 25 |
| 5280* | . | 0.299000 | 1.80 | . | 0.004 | 0.117 | 25 |
| 2207 | . | . | 1.31 | . | . | 0.153 | 20 |
| 5317* | . | 0.000287 | 1.31 | . | 0.045 | 0.149 | 25 |
| 5333* | . | 0.002910 | 1.82 | . | 0.031 | 0.093 | 25 |
| 4726 | . | 0.005460 | 1.82 | . | 0.099 | . | 70 |
| 5279* | . | 0.298000 | 1.85 | . | 0.006 | 0.141 | 25 |
| 5225* | 0.0039400 | . | 1.85 | 0.016 | . | 0.162 | 25 |
| 2905* | 0.0001470 | . | 1.86 | 0.017 | . | . | 25 |
| 3701 | 0.0000533 | . | 1.89 | 16.000 | . | . | 0 |
| 5227* | 0.0009300 | . | 1.90 | 0.017 | . | 0.153 | 25 |
| 5243* | 0.0009920 | . | 1.92 | 0.020 | . | 0.172 | 25 |
| 5226* | 0.0009400 | . | 1.93 | 0.015 | . | 0.145 | 25 |
| 4730* | . | 0.005740 | 1.94 | . | 0.044 | . | 25 |
| 5244* | 0.0006920 | . | 1.96 | 0.022 | . | 0.143 | 25 |
| 5209* | 0.0039600 | . | 1.95 | 0.011 | . | 0.158 | 25 |
| 5253* | 0.0000339 | . | 1.93 | 0.025 | . | 0.152 | 25 |
| 1802 | . | . | 2.00 | . | . | 0.115 | 20 |
| 1801* | . | 0.000001 | 2.00 | . | 0.050 | . | . |
| 4716 | . | 0.005700 | 2.00 | . | 0.053 | . | 40 |

ANEXO 1 (cont.)

| REF | RUA | ZRA | HA | DRU | DZR | CH | T |
|-------|-----------|----------|------|-------|-------|-------|----|
| 2418 | 0.0000167 | . | 2.00 | 8.000 | . | . | 20 |
| 6009* | 0.0016400 | . | 2.00 | 0.006 | . | . | 25 |
| 1501 | 0.0020600 | . | 2.00 | 0.215 | . | . | 22 |
| 2411 | 0.0005100 | . | 2.00 | 0.175 | . | . | 20 |
| 5203* | 0.0395000 | . | 2.00 | 0.012 | . | 0.150 | 25 |
| 1703 | 0.0457000 | . | 2.00 | 0.090 | . | . | . |
| 5245* | 0.0003920 | . | 2.01 | 0.021 | . | 0.149 | 25 |
| 5207* | 0.0396000 | . | 2.02 | 0.010 | . | 0.139 | 25 |
| 5262* | 0.0000390 | . | 2.03 | 0.024 | . | 0.138 | 25 |
| 2208* | . | . | 2.05 | . | . | 0.155 | 20 |
| 2230* | . | . | 2.08 | . | . | 0.144 | 25 |
| 5261* | 0.0000392 | . | 2.10 | 0.021 | . | 0.138 | 25 |
| 2209* | . | . | 2.30 | . | . | 0.155 | 20 |
| 6610* | 0.0015400 | . | 2.40 | 0.004 | . | . | 25 |
| 2419 | 0.0000305 | . | 2.50 | 3.900 | . | . | 20 |
| 2412 | 0.0005100 | . | 2.50 | 0.135 | . | . | 20 |
| 2210 | . | . | 2.55 | . | . | 0.155 | 20 |
| 2231* | . | . | 2.58 | . | . | 0.149 | 25 |
| 4721 | . | 0.005000 | 2.66 | . | 0.200 | . | 70 |
| 5302* | . | 0.029100 | 2.66 | . | 0.031 | 0.143 | 25 |
| 5300* | . | 0.029300 | 2.68 | . | 0.023 | 0.138 | 25 |
| 5301* | . | 0.029400 | 2.71 | . | 0.037 | 0.129 | 25 |
| 5316* | . | 0.000270 | 2.75 | . | 0.111 | 0.153 | 25 |
| 5338* | . | 0.002610 | 2.77 | . | 0.067 | 0.130 | 25 |
| 5337* | . | 0.002750 | 2.78 | . | 0.050 | 0.137 | 25 |
| 5320* | . | 0.000273 | 2.79 | . | 0.098 | 0.154 | 25 |
| 5319* | . | 0.000274 | 2.80 | . | 0.093 | 0.143 | 25 |
| 5285* | . | 0.294000 | 2.80 | . | 0.021 | 0.143 | 25 |
| 5336* | . | 0.002300 | 2.82 | . | 0.070 | 0.131 | 25 |
| 4708* | . | 0.003530 | 2.84 | . | 0.034 | . | 25 |
| 5284* | . | 0.294000 | 2.87 | . | 0.019 | 0.136 | 25 |
| 4717* | . | 0.003550 | 2.90 | . | 0.121 | . | 70 |
| 5282* | . | 0.295000 | 2.92 | . | 0.018 | 0.151 | 25 |
| 2211 | . | . | 2.93 | . | . | 0.150 | 20 |
| 5247* | 0.0003950 | . | 2.93 | 0.012 | . | 0.167 | 25 |
| 5229* | 0.0009700 | . | 2.94 | 0.009 | . | 0.140 | 25 |
| 2232* | . | . | 2.96 | . | . | 0.149 | 25 |
| 5265* | 0.0000395 | . | 2.96 | 0.012 | . | 0.159 | 25 |
| 5210* | 0.0398000 | . | 2.96 | 0.005 | . | 0.142 | 25 |
| 5246* | 0.0003960 | . | 2.97 | 0.011 | . | 0.153 | 25 |
| 5211* | 0.0398000 | . | 2.98 | 0.005 | . | 0.146 | 25 |
| 5248* | 0.0003960 | . | 2.99 | 0.011 | . | 0.147 | 25 |
| 5230* | 0.0009700 | . | 2.99 | 0.009 | . | 0.147 | 25 |
| 5212* | 0.0398000 | . | 2.99 | 0.005 | . | 0.134 | 25 |
| 1003 | . | . | 3.00 | . | . | 0.140 | 20 |
| 1704 | . | . | 3.00 | 0.300 | . | . | 25 |
| 4872* | . | 0.000795 | 3.00 | . | 0.130 | . | . |
| 4803* | . | 0.000811 | 3.00 | . | 0.110 | . | . |
| 4720* | . | 0.000825 | 3.00 | . | 0.090 | . | . |
| 4801* | . | 0.000841 | 3.00 | . | 0.070 | . | . |
| 5102* | . | 0.001159 | 3.00 | . | 0.035 | . | 25 |
| 1705 | 0.0000323 | . | 3.00 | 0.543 | . | . | . |
| 1701 | 0.0000400 | . | 3.00 | 1.500 | . | . | . |

ANEXO 1 (cont.)

| REF | RJA | ZRA | HA | DRU | DZR | DM | T |
|-------|------------|----------|------|-------|-------|-------|----|
| 2420 | 0.0000573 | . | 3.00 | 1.620 | . | . | 20 |
| 1706 | 0.0000393 | . | 3.00 | 1.800 | . | . | 0 |
| 3702 | 0.00003130 | . | 3.00 | 2.200 | . | . | 0 |
| 2413 | 0.0000970 | . | 3.00 | 0.100 | . | . | 20 |
| 5266* | 0.0000396 | . | 3.01 | 0.011 | . | 0.150 | 25 |
| 5229* | 0.0000370 | . | 3.02 | 0.009 | . | 0.149 | 25 |
| 5264* | 0.0000398 | . | 3.09 | 0.006 | . | 0.139 | 25 |
| 2233* | . | . | 3.14 | . | . | 0.143 | 25 |
| 2212 | . | . | 3.31 | . | . | 0.153 | 20 |
| 2213 | . | . | 3.46 | . | . | 0.146 | 20 |
| 4722 | . | 0.004350 | 3.50 | . | 0.380 | . | 70 |
| 2421 | 0.0000526 | . | 3.50 | 0.620 | . | . | 20 |
| 2414 | 0.0093500 | . | 3.50 | 0.070 | . | . | 20 |
| 2234* | . | . | 3.67 | . | . | 0.138 | 25 |
| 4709* | . | 0.005140 | 3.74 | . | 0.167 | . | 25 |
| 5321* | . | 0.000250 | 3.75 | . | 0.154 | 0.141 | 25 |
| 5323* | . | 0.000254 | 3.76 | . | 0.181 | 0.149 | 25 |
| 5305* | . | 0.028000 | 3.79 | . | 0.070 | 0.127 | 25 |
| 5341* | . | 0.002480 | 3.80 | . | 0.121 | 0.124 | 25 |
| 4718 | . | 0.004550 | 3.80 | . | 0.238 | . | 40 |
| 5304* | . | 0.027500 | 3.80 | . | 0.077 | 0.126 | 25 |
| 5322* | . | 0.000256 | 3.81 | . | 0.170 | 0.142 | 25 |
| 5303* | . | 0.028200 | 3.81 | . | 0.064 | 0.131 | 25 |
| 5340* | . | 0.002720 | 3.82 | . | 0.103 | 0.128 | 25 |
| 5339* | . | 0.002670 | 3.83 | . | 0.124 | 0.123 | 25 |
| 5249* | 0.0003980 | . | 3.84 | 0.005 | . | 0.148 | 25 |
| 2214* | . | . | 3.88 | . | . | 0.140 | 20 |
| 2235* | . | . | 3.88 | . | . | 0.138 | 25 |
| 5251* | 0.0003980 | . | 3.90 | 0.005 | . | 0.139 | 25 |
| 5231* | 0.0039900 | . | 3.90 | 0.004 | . | 0.139 | 25 |
| 5213* | 0.0039800 | . | 3.91 | 0.005 | . | 0.138 | 25 |
| 5236* | . | 0.233000 | 3.92 | . | 0.061 | 0.130 | 25 |
| 5250* | 0.0003950 | . | 3.97 | 0.005 | . | 0.134 | 25 |
| 5214* | 0.0398000 | . | 3.98 | 0.006 | . | 0.138 | 25 |
| 5237* | . | 0.284000 | 3.99 | . | 0.057 | 0.133 | 25 |
| 5232* | 0.0003980 | . | 3.99 | 0.004 | . | 0.135 | 25 |
| 1502* | . | 0.000001 | 4.00 | . | 0.230 | . | . |
| 2422 | 0.0001210 | . | 4.00 | 0.240 | . | . | 20 |
| 6611 | 0.0016470 | . | 4.00 | 0.002 | . | . | 25 |
| 2415 | 0.0095200 | . | 4.00 | 0.050 | . | . | 25 |
| 5233* | 0.0039800 | . | 4.01 | 0.004 | . | 0.137 | 25 |
| 5215* | 0.0398000 | . | 4.01 | 0.005 | . | 0.140 | 25 |
| 5269* | 0.0000397 | . | 4.02 | 0.008 | . | 0.134 | 25 |
| 5285* | . | 0.235000 | 4.04 | . | 0.053 | 0.134 | 25 |
| 5259* | 0.0000398 | . | 4.05 | 0.006 | . | 0.136 | 25 |
| 2215 | . | . | 4.03 | . | . | 0.137 | 20 |
| 5267* | 0.0000398 | . | 4.22 | 0.006 | . | 0.130 | 25 |
| 2216 | . | . | 4.45 | . | . | 0.133 | 20 |
| 1004 | . | . | 4.50 | . | . | 0.130 | 20 |
| 2236* | . | . | 4.50 | . | . | 0.131 | 25 |
| 2423 | 0.0001360 | . | 4.50 | 0.100 | . | . | 20 |
| 5325* | . | 0.000237 | 4.55 | . | 0.266 | 0.131 | 25 |
| 2217 | . | . | 4.70 | . | . | 0.131 | 20 |

ANEXO 1 (cont.)

| REF | RUA | ZRA | HA | DRU | DZR | DM | T |
|-------|-----------|----------|-------|-------|-------|-------|----|
| 5326* | . | 0.000239 | 4.70 | . | 0.253 | 0.126 | 25 |
| 5324* | . | 0.000241 | 4.74 | . | 0.245 | 0.127 | 25 |
| 5333* | . | 0.025500 | 4.52 | . | 0.159 | 0.120 | 25 |
| 5306* | . | 0.025300 | 4.33 | . | 0.163 | 0.118 | 25 |
| 5344* | . | 0.002490 | 4.85 | . | 0.207 | 0.126 | 25 |
| 5337* | . | 0.026000 | 4.85 | . | 0.156 | 0.122 | 25 |
| 5234* | 0.0039900 | . | 4.87 | 0.003 | . | 0.123 | 25 |
| 5342* | . | 0.002500 | 4.68 | . | 0.201 | 0.123 | 25 |
| 5290* | . | 0.254000 | 4.90 | . | 0.137 | 0.122 | 25 |
| 5345* | . | 0.002470 | 4.91 | . | 0.213 | 0.118 | 25 |
| 5263* | . | 0.263000 | 4.92 | . | 0.142 | 0.120 | 25 |
| 5236* | 0.0039900 | . | 4.96 | 0.003 | . | 0.125 | 25 |
| 5239* | . | 0.268000 | 4.97 | . | 0.120 | 0.117 | 25 |
| 5218* | 0.0399000 | . | 4.97 | 0.003 | . | 0.121 | 25 |
| 5254* | 0.0003990 | . | 4.98 | 0.002 | . | 0.129 | 25 |
| 5216* | 0.0399000 | . | 4.98 | 0.002 | . | 0.125 | 25 |
| 5272* | 0.0000398 | . | 4.59 | 0.005 | . | 0.126 | 25 |
| 1005 | . | . | 5.00 | . | . | 0.121 | 20 |
| 5105* | . | 0.000992 | 5.00 | . | 0.210 | . | 25 |
| 5253* | 0.0003990 | . | 5.01 | 0.001 | . | 0.126 | 25 |
| 5235* | 0.0039900 | . | 5.01 | 0.003 | . | 0.122 | 25 |
| 2218 | . | . | 5.03 | . | . | 0.126 | 20 |
| 5252* | 0.0003990 | . | 5.03 | 0.001 | . | 0.133 | 25 |
| 5217* | 0.0399000 | . | 5.03 | 0.003 | . | 0.115 | 25 |
| 5271* | 0.0000398 | . | 5.10 | 0.005 | . | 0.113 | 25 |
| 2237 | . | . | 5.14 | . | . | 0.123 | 25 |
| 2219 | . | . | 5.20 | . | . | 0.124 | 20 |
| 1403 | . | 0.000018 | 5.25 | . | 4.570 | . | 25 |
| 5270* | 0.0000398 | . | 5.25 | 0.004 | . | 0.116 | 25 |
| 2233* | . | . | 5.35 | . | . | 0.120 | 25 |
| 4723 | . | 0.003370 | 5.40 | . | 0.750 | . | 70 |
| 4719 | . | 0.003550 | 5.53 | . | 0.540 | . | 40 |
| 4710 | . | 0.003500 | 5.70 | . | 0.550 | . | 25 |
| 2502 | . | . | 6.00 | . | 1.000 | . | . |
| 2702 | . | 0.000001 | 6.00 | . | 1.000 | . | 25 |
| 6612* | 0.0016400 | . | 6.00 | 0.001 | . | . | 25 |
| 2220 | . | . | 6.34 | . | . | 0.109 | 20 |
| 4711 | . | 0.003030 | 6.35 | . | 0.980 | . | 23 |
| 2239 | . | . | 6.42 | . | . | 0.107 | 20 |
| 4712 | . | 0.002140 | 7.28 | . | 1.900 | . | 23 |
| 2221 | . | . | 7.34 | . | . | 0.099 | 20 |
| 2240 | . | . | 7.40 | . | . | 0.097 | 25 |
| 6613 | 0.0016500 | . | 7.40 | 0 | . | . | 25 |
| 2222 | . | . | 8.17 | . | . | 0.092 | 20 |
| 2271 | . | . | 8.01 | . | . | 0.087 | 20 |
| 4713 | . | 0.001050 | 9.00 | . | 4.700 | . | 25 |
| 2223 | . | . | 9.44 | . | . | 0.084 | 20 |
| 2242 | . | . | 9.70 | . | . | 0.083 | 20 |
| 1402 | . | 0.000057 | 10.20 | . | 0.745 | . | 25 |
| 2224 | . | . | 10.29 | . | . | 0.080 | 20 |
| 4714 | . | 0.000044 | 10.30 | . | 9.100 | . | 25 |

ANEXO 2

Referências bibliográficas utilizadas na organização da Tabela do ANEXO 1.

- 1001-1005 MAYA, L. Chemistry of extractable nitrosyl-ruthenium species in the system nitric acid -TBP-dodecane. J. Inorg. Nucl. Chem., 43(2): 385:90, 1981.
- 1401-1412 SICZEK, A.A. & STEINDLER, M.J. The chemistry of ruthenium and zirconium in the Purex solvent extraction process. At. Energy Rev., 16(4):575-618, 1978.
- 1501 PRUETT, D.J. The solvent extraction behavior of ruthenium. I. The nitric acid - tri - n-butyl phosphate system. Radiochim. Acta, 27(2):115:20, 1980.
- 1700-1729 veja referência 1401-1412.
- 1801 HARDY, C.J. & SCARGILL, D. Studies on mono- and di-n-butylphosphoric acids. III. The extraction of zirconium from nitrate solution by di-n-butylphosphoric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 17:337-49, 1961.
- 2101-2137 MILES, J.H. & SHARPE, B.P.K. The distribution of HNO₃ at low concentrations between H₂O and TBP/OK. Harwell, UKAEA Research Group, May, 1975. (AERE-M-2635).
- 2201-2242 BURNS, P.E. & HANSON, C. Distribution of nitric acid between tri-n-butylphosphat and water. J. Appl. Chem., 14:117-21, Mar.1964.

- 2401-2416 FLETCHER, J.M. Chemical principles in the separation of fission products from uranium and plutonium by solvent extraction. Progr. Nucl. Chem. ser.3, Proc. Chem., 1:105-21, 1956.
- 2417-2423 HOLDER, J.V. A review of the solvent extraction process chemistry of fission products. Radiochim. Acta, 25(3/4): 171-80, 1978.
- 2801-2804 ASHWORTH, G.J. Nitratonitrosylruthenium complexes and their extraction from nitric acid systems by TBP. II. Miniature extractor runs. Harwell, AERE, Jul. 1957. (AERE-C/R 2319).
- 2805-2806 BROWN, P.G.M.; FLETCHER, J.M.; WAIN, A.G.. Nitratonitrosylruthenium complexes and their extraction from nitric acid systems by TBP. I. Laboratory studies. Harwell, AERE, Mar. 1957. (AERE-C/R 2260).
- 2901 FLETCHER, J.M.; JENKIS, I.L.; LEVER, F.M.; MARTIN, F.S.; POWELL, A.R.; TODD, R. Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium. J. Inorg. Nucl. Chem., 1:378-401, 1955.
- 2902 HOWELLS, G.R.; HUGHES, T.G.; SADDINGTON, K. The chemical processing of irradiated fuels from thermal reactors. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference on ... held in Geneva, 1-13 Sep., 1958, v. 17: Processing irradiated fuel and radioactive material. Geneva, 1958.
- 3701-3702 DIANA, J.J. Comportement du ruthenium lors traitement des combustibles irradiés. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Étude Nucleaires, CEA, Mar. 1977. (CEA-R 4813).

- 4701-4727 ADAMSKI, N.M.; KARPACHEVA, S.M.; MELNIKOV, I. N.; ROZEN, A.M. The distribution of zirconium during extraction with TBP. Radiochemistry, 2:133-46, 1961.
- 4801-4803 SHEVCHENKO, V.D.; SOLOVKIN, A.S.; SHILIN, I. V.; KIRILLOV, L.M.; RODIONOV, A.V.; BALANDINA, V.V. The effect of the aliphatic and the aromatic hydrocarbon on the extraction of U(VI), Pu(IV), Zr(IV) and Ce(III) by TBP from HNO₃ solutions. Radiochemistry, 2:77-87, 1961.
- 5001 FLOH, B. Estudo de complexação dos nitratos de nitrosil-rutênio com tiouréia. Aplicação à descontaminação de rutênio na extração com TBP - varsol nos esquemas do tratamento químico do combustível irradiado. São Paulo, 1977. (Tese de Doutorado, Instituto de Energia Atômica).
- 5101-5103 SHU, J. Distribuição do produto de fissão zircônio nas diferentes fases do processo Purex. São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, IPEN/CNEN).
- 5201-5344 valores obtidos neste trabalho.
- 6601 EL-GUEBEILY, M.A.; HALLABA, E.; AZZAM, R.A.I. On the behavior of nitrosyl - ruthenium nitrate complexes in TBP - HNO₃ system. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses and atomic energy: proceedings of the international conference on ... held in Geneva, 31 Aug. - 9 Sep., 1964, v.10: Nuclear Fuels. I. Fabrication and reprocessing. New York, 1965. p.452-7.
- 6701 RUDSTAM, G. Studies on nitrosylruthenium complexes in nitric acid using retreated extraction. Acta Chem. Scand., 13(8):1481-501, 1959.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ADAMSKI, N.M.; KARPACHEVA, S.M.; MEL'NIKOV, I.N.; ROZEN, A.M. The distribution of zirconium with tri-n-butyl phosphate. Radiochemistry, 2:133-46, 1961.
02. ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. 2 ed. New York, Interscience, 1967.
03. ALCOCK, K.; BEDFORD, F.C.; HARDWICK, W.H.; MCKAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extractant solvent for inorganic nitrates - I. Zirconium nitrate. J.Inorg. Nucl.Chem., 4:100-5, 1957.
04. ALCOCK, K.; GRIMLEY, S.S.; HEALY, T.V.; KENNEDY, J.; MCKAY, H.A.C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 1. - The system TBP + diluent + H₂O + HNO₃. Trans. Faraday Soc., 52:39-46, 1956.
05. ALLEN, R.J. & DE SESA, M.A. New and improved analysis for tri-n-butyl phosphate. Nucleonics, 15(10):88-98, Oct. 1957.
06. ARAÚJO, B.F. Notas de aula.
07. AYRES, G.H. & YOUNG, F. Spectrophotometric study of the ruthenium-thiourea complex. Anal.Chem., 22(10): 1277-80, Oct. 1950.
08. BARROW, G.M. Physical chemistry. New York, McGraw - Hill, 1961.
09. BAUMGÄRTEL, G.; OCHSENFELD, W.; SCHMIEDER, H. Die Verteilung der Metall-Nitrate im System Pu(NO₃)₄ - UC₂(NO₃)₂ - HNO₃/TBP - Dodecan. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Dez. 1967. (KFK-680).

10. BENTO, D.L. Tecnologia do processo PUREX. In: AREZZO, B.C. Coord. Reprocessamento do combustível nuclear, a nais da 1ª reunião sobre ... realizada em 19-21 agosto, Rio de Janeiro, 1974. p.107-28.
11. BIDDLE, P.; COE, A.; MCKAY, H.A.C.; MILES, J.H.; WATERMAN, M.J. Some properties of mineral acid solutions in tri-n-butyl phosphate as functions of water concentration. J. Inorg. Nucl. Chem., 29(3):2615-27, Oct. 1967.
12. BLUMENTHAL, W.B. Some features of zirconium chemistry. J. Chem. Educ., 26(9):472-5, Sep. 1949.
13. BROWN, M.L.; COUBROUGH, A.; ALLAN, C.G. The use of a digital densitometer for reprocessing plant analysis of aqueous uranyl nitrate in nitric acid. Risley, UKAEA Donreay Nuclear Power, 1980. (ND-R-419(D)).
14. BROWN, P.M.G.; FLETCHER, J.M.; HARDY, C.J.; KENNEDY, J.; SCARGILL, D.; WAIN, A.G.; WOODHEAD, J.L. Significance of certain complexes of ruthenium, niobium, zirconium and uranium. Prog. Nucl. Energy, ser. 3, Proc. Chem., 3:129-50, 1961.
15. BROWN, P.M.G.; FLETCHER, J.M.; WAIN, A.G. Nitrato nitrosyl-ruthenium complexes and their extraction from nitric acid systems by tri-n-butyl phosphate. Part I. Laboratory studies. Harwell, AERE, Mar. 1957. (AERE-C/R 2260).
16. BURGER, L.L. Comparison of diluents for TBP. Richland, Washington, General Electric, Hanford Atomic Products Operation, 1950. (HW-19065).
17. BURGER, L.L. The chemistry of TBP: a review. Richland, Washington, General Electric, Hanford Atomic Products Operation, Oct. 1955. (HW-40910).
18. BURNS, P.E. & HANSON, C. Distribution of nitric acid between tri-n-butyl phosphate and water. J. Appl.

Chem., 14:117-21, Mar. 1964.

19. CARVALHO, J.F. & DACHS, J.N.W. Regressão. (apostila distribuída durante o curso de "Regressão" realizado no IPEN/CNEN-SP, Mar/Jun. 1983).
20. COLLOPY, T.J. & CAVENDISH, J.H. Equilibrium constants for the system TBP-H₂O-HNO₃. J. Phys. Chem., 64:1328-30, Sep. 1960.
21. 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 1st international conference on ..., held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.484-91.
22. CUNHA, J.W. Comunicação pessoal.
23. DACHS, J.N.W. Análise explanatória e regressão. Campinas, S.P., Universidade Estadual, Departamento de Estatística, Jul. 1978.
24. DAVIS, JR., W. Thermodynamics of the extraction of nitric acid by TBP-hydrocarbon diluent solutions. I - Distribution studies with TBP in AMSC 125-82 at intermediate and low acidities. Nucl. Sci. Eng., 14:159-74, 1962.
25. DAVIS JR., W.; BRUIN, H.J.de. New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous HNO₃. J. Inorg. Nucl. Chem., 26:1069-83, 1964.
26. DRAPER, N.R. & SMITH, H. Applied regression analysis. New York, Wiley, 1966.
27. EGOROV, G.F.; FOMIN, V.V.; FROLOV, Yu.G.; YAGODIN, G.A. Solvates of zirconium and hafnium nitrates with tri-n-butyl phosphate. Russ. J. Inorg. Chem., 5:503-5, 1960.

28. EL-GUEBEILY, M.A.; HALLABA, E.; AZZAM, R.A.I. On the behaviour of nitrosylruthenium nitrate complexes in TBP-HNO₃ system. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 3rd international conference on ... , held in Geneva, 31 Aug. 9 Sep. 1964, v.10: Nuclear fuels. I. Fabrication and reprocessing. New York, 1965. p.452-7.
29. FLAGG, J.F. ed. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic, 1961.
30. FLANARY, J.R. Solvent extraction of uranium and plutonium from fission products by means of tri-n-butyl phosphate. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 1st international conference on ... , held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.528-31.
31. FLETCHER, J.M. Chemical principles in the separation of fission products from uranium and plutonium by solvent extraction. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 1st international conference on ... , held in Geneva, 8-20 Aug. 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.459-62.
32. FLETCHER, J.M. & HARDY, C.J. Extraction of metal nitrates by TBP.HNO₃. Nucl. Sci. Eng., 16:421-7, 1963.
33. FLETCHER, J.M.; JENKINS, I.L.; LEVER, F.M.; MARTIN, F.S.; POWELL, A.R.; TODD, R. Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium. J. Inorg. Nucl. Chem., 1:378-401, 1955.
34. FLETCHER, J.M.; LYON, C.E.; WAIN, A.G. The partition coefficients of nitratonitrosylruthenium between nitric acid and tri-n-butyl phosphate phases. J. Inorg. Nucl. Chem., 27:1841-48, 1965.

35. FLOH, B.; ARAÚJO, J.A.; MATSUDA, H.T. Introdução ao estudo do tratamento de combustíveis nucleares irradiados. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jan. 1975. (IEA-Inf-41).
36. GEIER, R.G. Purex process solvent literature. Richland, Washington, Rockwell International, Oct. 1979. (RHO-LD-74).
37. GUESKY, A.T. The separation of ^{233}U and thorium from fission products by solvent extraction. Progr. Nucl. Energy, ser. 3, Proc. Chem., 1:212-22, 1956.
38. HESFORD, E. & MCKAY, H.A.C. The extraction of mineral acids by tri-n-butyl phosphate. J. Inorg. Chem., 13:156-64, 1960.
39. HESFORD, E.; MCKAY, H.A.C.; SCARGILL, D. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates IV. Thorium nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem., 4:321-5, 1957.
40. HOWELLS, G.R.; HUGHES, T.G.; SADDINGTON, K. The chemical processing of irradiated fuels from thermal reactors. Progr. Nucl. Energy, ser. 3, Proc. Chem., 3:151-87, 1961.
41. IRISH, E.R. Description of Purex plant process. Richland, Washington, General Electric, Hanford Atomic Products Operation, 1959. (HW-60116).
42. IRISH, E.R. & REAS, W.H. The Purex process. A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. In: REPROCESSING of irradiated fuels: symposium held in Brussels, Belgium, May. 20-25, 1957. Oak Ridge, Tenn., USAEC, s.d. v.1, p.83-106. (TID-7534).
43. IRVING, H.M.N.H. Recommended nomenclature for liquid-liquid distribution. Pure and Appl. Chem., 21:109-10, 1970.

44. JOHNSON, W.F. & DILLON, R.L. Physical properties of TBP-diluent solutions. Richland, Washington, General Electric, Hanford Atomic Products Operation, Dec. 1953. (HW-29086).
45. KOCH, G.; BAUMGAERTNER, F.; GOLDACKER, H.; OCHSENFELD, W.; SCHMIEDER, H. A solvent extraction flowsheet for a large LWR fuel reprocessing plant. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Sep. 1977. (KFK-2557).
46. KOLARIK, Z. & PIPKIN, N. Interfacial tension in systems involving TBP in dodecane, HNO₃, UO₂(NO₃)₂ and H₂O. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1982. (KFK-3392).
47. KRIEGENS, A.G. Compilation of physical and chemical properties of materials and streams encountered in the chemical processing department. Richland, Washington, Atlantic Richfield Hanford, Jul. 1968. (ARH-724).
48. LAWROSKI, S. & LEVENSON, M. Redox process. A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. In: REPROCESSING of irradiated fuels: symposium held in Brussels, Belgium, May. 20-25, 1957. Oak Ridge, Tenn., USAEC, s.d. v.1, p.45-68. (TID-7534).
49. LEROY, P. Étude du solvant phosphate tributylrique 30%-dodecane. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Étude Nucleaires, CEA, Mar. 1967. (CEA-R-3207).
50. LONG, J.T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon & Breach Science, 1967.
51. MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. New York, Wiley - Interscience, 1969.
52. MARSHALL, E.D. & RICHARD, R.R. Spectrophotometric determination of ruthenium. Anal. Chem., 22(6):795-7, Jun. 1950.

53. MARTIN, B.; OCHENDEN, D.W.; FOREMAN, J.K. The solvent extraction of plutonium and americium by tri-n-octyl-phosphine oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 21:96-107, 1961.
54. MAYA, L. Chemistry of extractable nitrosyl ruthenium species in the system nitric acid-tributyl phosphate-dodecane. J. Inorg. Nucl. Chem., 43(2):385-90, 1981.
55. MCKAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinides elements. Progr. Nucl. Energy, ser. 3, Proc. Chem., 1:122-9, 1956.
56. MERRIL, E.T. & STEVENSON, R.L. Redox chemical flowsheet. Richland, Washington, Hanford Atomic Products Operation, 1955. (HW-38684).
57. MILES, J.M. & SHARPE, B.P.K. The distribution of HNO₃ at low concentrations between H₂O and TBP/OK. Harwell, UKAEA Research Group, May 1975. (AERE-M 2635).
58. MURBACH, E.W. & McVEY, W.H. The extraction of zirconium (IV) by tributyl phosphate. Berkeley, Ca., Lawrence Berkeley Lab., Apr. 1954. (LRL-115).
59. NAYLOR, A. TBP extraction system. Fission product chemistry in relation to TBP process. Kjeller, Norway Institutt fuer Atomenergi, 1967. p.101-14. (KR-126).
60. OCHSENFELD, W.; BAUMGÄRTEL, G.; SCHMIEDER, H.; KUHN, E. Verteilungsdaten für Pu(IV) und U(VI) und deren rechnerische Ermittlung im System Metallnitrat - Salpetersäure und Tributylphosphat. Karlsruhe. Kernforschungszentrum, Sep. 1967. (KFK-671).
61. PETERSON, S. & WYMER, R.G. Chemistry in nuclear technology. London, Addison-Wesley, 1963.

62. PETRICH, G. & KOLARIK, Z. Distribution of U(VI), Pu(IV) and nitric acid in the system uranyl nitrate-plutonium(IV) nitrate-nitric acid-water/30% TBP in aliphatic diluents: a compilation and critical evaluation of equilibrium data. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Nov. 1977. (KFK-2536).
63. PETRICH, G. & KOLARIK, Z. The 1981 Purex distribution data index. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Jan. 1981. (KFK-3080).
64. POLLOCK, H. & WALLACE, R.M. Behavior and identification of extractable ruthenium. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, Mar. 1959. (DP-344).
65. PRUETT, D.J. The solvent extraction behavior of ruthenium. I. The nitric acid-tri-n-butyl phosphate system. Radiochim. Acta, 27(2):115-20, 1980.
66. SCARGILL, D.; LYON, C.E.; LARGE, V.R.; FLETCHER, J. M. Nitroaquo complexes of nitrosylruthenium - III. J. Inorg. Nucl. Chem., 27(1):161-71, 1965.
67. SCHMIEDER, H. Engineering for nuclear fuel reprocessing. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1977. (apostila distribuída no IEN-CNEN, Rio de Janeiro, 1977).
68. SHEVCHENKO, V.D.; SOLOVKIN, A.S.; SHILIN, I.V.; KIRILOV, L.M.; RODIONOV, A.V.; BALANDINA, V.V. The effect of the aliphatic and aromatic hydrocarbons on the extraction of U(VI), Pu(IV), Zr(IV) and Ce(III) by TBP from nitric acid solutions. Radiochemistry, 2:77-87, 1961.
69. SHU, J. Distribuição do produto de fissão zircônio nas diferentes fases do processo Purex. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, IPEN/CNEN).
70. SHULER, W.E. Nitric and species in tri-n-butyl phosphate solutions. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, 1960. (DP-513).

71. SICZEK, A.A. & MEISENHELDER, J.H. Zirconium retention in 30% tributyl phosphate/n-dodecane. Radiochim. Acta, 27(4):217-21, 1981.
72. SICZEK, A.A. & STEINDLER, M.J. The chemistry of ruthenium and zirconium in the Purex solvent extraction process. At. Energy Rev., 16(4):575-618, 1978.
73. SIDDALL III, T.H. A rationale for the recovery of irradiated uranium and thorium by solvent extraction. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference on ... held in Geneva, 1-13 Sep. 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958 p.130-6.
74. SOLOVKIN, A.S. Determination of hydrolysis constants and of formation constants of Zr^{4+} with nitrate - and chloride - ions by extraction methods. J. Inorg. Chem., 2(3):216-36, 1957.
75. SOLOVKIN, A.S. Thermodynamics of the extraction of zirconium, present in the monomeric state, from nitric acid solutions by tri-n-butyl phosphate (TBP). Russ. J. Inorg. Chem., 15(7):983-4, 1970.
76. STARKS, J.B. Purex process. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, Jan. 1977. (DPSPU-77-11-1).
77. STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B. Reactor handbook, vol. II: Fuel reprocessing. New York, Interscience, 1961.
78. TOMLINSON, R.E. & LEITZ JR., F.J. Ruthenium in the Purex process. Richland, Washington, Hanford Atomic Products Operation, 1954. (HW-33479).
79. WALLACE, R.M. The composition of some nitrate nitrosyl ruthenium complexes. J. Inorg. Nucl. Chem., 20:283-9, 1961.

80. WARF, J.C. Extraction of cerium (IV) nitrate by butyl phosphate. J. Am. Chem. Soc., 71:3257-8, 1949.
81. ZVYAGINTSEV, O.E.; NIKOLSKY, V.D.; STAROSTIN, S.M.; KURPANOV, A. Chemistry of radoruthenium. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference on ... held in Geneva, 1-13 Sep. 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.130-6.