

PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS NO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

CHRISTINA APARECIDA LEÃO GUEDES DE OLIVEIRA FORBICINI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dra. Bertha Floh de Araújo

São Paulo 1994

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

PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS NO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

 \mathbf{z}

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientadora: Dra. Bertha Floh de Araújo

São Paulo 1994

Ao meu filho Raphael

2

2

Ţ.

Ao meu esposo Sérgio

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

à Dra. Bertha Floh de Araújo, pela confiança depositada no desenvolvimento deste trabalho

à Dra. Harko Tamura Matsuda, pelas opiniões valiosas

ao Edson Takeshi Osaki, por todo seu trabalho e esmero nos desenhos

a todos os colegas da Supervisão de Química Quente, que direta ou indiretamente colaboraram

à minha família, pelo constante apoio e incentivo

PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS NO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini

RESUMO

O projeto do misturador-decantador eletrolítico MIRELE (MIsturador de Redução ELEtroquímica) teve, como objetivo principal, o desenvolvimento de um novo equipamento de extração que compatibilizasse as vantagens do processo eletroquímico com as vantagens operacionais dos contactores, tipo misturador-decantador. Iniciaram-se os estudos com uma célula unitária eletrolítica, construída em titânio, que atua como catodo e, tendo como anodo, uma lâmina de platina. Baseando-se nos dados obtidos na redução eletroquímica do urânio, definiram-se os parâmetros relevantes para o projeto do misturadordecantador de oito estágios. Após o desenvolvimento e execução do projeto MIRELE, realizaram-se estudos de partição eletroquímica U/Pu, visando a sua implantação no 2º ciclo de purificação do plutônio na instalação CELESTE, do IPEN-CNEN/SP. Os resultados experimentais mostraram a importância da hidrazina na estabilização do Pu(III) e comprovaram a eficiência do novo equipamento, alcançando-se uma separação do urânio do plutônio superior a 99,5%. Baseando-se nos dados experimentais, estudou-se a viabilidade de utilização do MIRELE em um fluxograma de tratamento de combustíveis para ciclos de reatores avançados. Os resultados mostraram uma aplicação importante do procedimento eletroquímico no conceito atual de reprocessamento: a reciclagem. O fluxograma proposto incluiu quatro etapas: uma de extração/lavagem do U-Pu, uma de partição parcial seguida por uma de partição final, ambas usando a redução eletroquímica do plutônio, e uma de reversão do urânio. Com este novo fluxograma, aumentou-se a relação Pu/U em 2,2 vezes em relação à inicial, obtendo-se um produto, com composição adequada, para ser utilizado na refabricação de combustíveis tipo MOX ("mixed oxide"), com a vantagem de uma minimização do volume de rejeitos gerados no processo. Complementando-se os trabalhos, o produto plutônio resultante da partição eletroquímica sob a forma de Pu(III), foi submetido a um processo também eletroquímico, com a finalidade de decompor a hidrazina e reoxidar o Pu(III) a Pu(IV), para as fases posteriores de concentração e reutilização.

ELECTROCHEMICAL PROCEDURES IN THE TREATMENT OF THE SPENT NUCLEAR FUEL

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini

ABSTRACT

Taking in account the advantages of the electrochemical technique and operational features of contactors, type mixer-settler, a new electrolytic extraction equipment is presented. Preliminary studies on electrochemical reduction behavior were carried out with a single stage prototype to set the reliable parameters for the final multistage mixer-settler design (MIRELE). Titanium was the housing material (cathode) and platinum the anode. MIRELE was designed and manufactured at IPEN workshop. After operational tests, the equipment was installed in a glove-box and U/Pu electrochemical partitioning studies were accomplished. The influences of parameters, as hydrazine as scavenger agent in nitric acid medium, current density control in each transference unit and organic and aqueous flow rate on the process efficiency were verified. An uranium separation higher than 99,5% has been achieved. Based on these studies, a flowsheet for spent nuclear fuel treatment was performed, including: an U-Pu coextraction and scrubbing step, a partial partitioning, followed by final partitioning, both using electrochemical Pu reduction, and an uranium reextraction as last step. The product with Pu/U ratio 2,2 times higher than the initial one, with suitable composition for the MOX fuel refabrication, has been achieved, showing an important application of the equipment in the new concept of fuel recycling. Also, waste volume reduction, one of the important aspects of the process, has been obtained. Concluding the works, an electrochemical procedure for residual hydrazine decomposition, present in the plutonium product solution, was used to provide a safety operation during the concentration step.

SUMÁRIO

página

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVO	8
3.	A QUÍMICA DO PLUTÔNIO: ASPECTOS RELEVANTES PARA O PROCESSO	9
	3.1. Os Estados de Oxidação	10
	3.2. As Reações de Oxi-redução	12
	3.3. A Hidrólise e a Polimerização	15
	3.4. Os Complexos com o Íon Nitrato	17
4.	O PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES	19
	4.1. O Processo PUREX	19
	4.2. Os Processos de Separação do Plutônio	24
	4.3. O Processo Eletroquímico	27
	4.3.1. A Partição Eletroquímica	27
	4.3.2. A Oxidação do Plutônio e a Decomposição da Hidrazina	36
5.	MATERIAIS, MÉTODOS ANALÍTICOS E ARRANJOS	
	EXPERIMENTAIS	42
	5.1. Equipamentos	42

пá	σi	n	a
րա	5'		-

5.2.1. Preparação das soluções-estoque	46
5.2.1.1. Solução de nitrato de uranilo	46
5.2.1.2. Solução de nitrato de plutônio	46
5.2.1.3. Solução de TBP-diluente	
5.3. Métodos Analíticos	
5.3.1. Determinação da acidez livre	49
5.3.2. Determinação da concentração de urânio	49
5.3.2.1. Determinação da concentração de urânio	
por espectrofotometria	49
5.3.2.2. Determinação da concentração de urânio	
por potenciometria	50
5.3.2.3. Determinação da concentração de U(IV)	
por espectrofotometria	50
5.3.3. Determinação de plutônio por espectrometria alfa	50
5.3.3.1. Separação do plutônio por extração com TTA/Xileno	51
5.3.3.2. Reversão do plutônio de soluções orgânicas de TBP-d	iluente 52
5.3.4. Determinação da concentração de hidrazina por colorimetria	52
5.3.5. Determinação da concentração de ácido hidrazóico por colorim	etria 52
5.3.6. Determinação da concentração de nitrito por colorimetria	53
5.3.7. Determinação de HDBP e de TBP	53
5.4. Arranjos Experimentais	54
5.4.1. Arranjo experimental utilizado nos experimentos	
com a célula unitária eletrolítica	54
5.4.1.1. A célula unitária eletrolítica	54
5.4.2. Arranjo experimental utilizado nos estudos preliminares	
com o misturador-decantador MIRELE	56
5.4.3. Arranjo experimental utilizado nos experimentos de partição U	′Pu 56
5.4.4. Arranjo experimental utilizado nos experimentos	
com célula eletrolítica de oxidação CELOX	61
5.4.4.1. A célula eletrolítica de oxidação CELOX	64

6. DADOS EXPERIMENTAIS	67

.

F	oágina
6.1.1. Influência do tempo de eletrólise, da corrente aplicada e da	
concentração inicial de urânio na formação do U(IV)	67
6.1.2. Influência da variação da superfície anódica (S _A)	
na formação do U(IV)	69
6.1.3. Influência da concentração inicial de urânio	
na formação do U(IV)	70
6.1.4. Influência da relação de fases orgânica/aquosa (R _a ⁰)	
na formação do U(IV)	70
6.2. Projeto do Misturador-Decantador Eletrolítico MIRELE	73
6.2.1. Definição do número de estágios	75
6.2.2. Dimensionamento da câmara de mistura	76
6.2.3. Dimensionamento da câmara de decantação	80
6.2.4. Dimensionamento da câmara do anodo	82
6.2.5. Dimensionamento dos orifícios de passagem das fases	83
6.2.6. Cálculo do nível da interface na câmara de decantação	84
6.2.7. Dimensões e características do misturador-decantador MIRELE	87
6.3. Estudos Preliminares com o Misturador-Decantador MIRELE	87
6.4. Estudo das Etapas de Extração/Lavagem e de Partição U/PU	
na Purificação do Plutônio no 2º Ciclo	95
6.4.1. Estudo do comportamento do plutônio na ausência de urânio	95
6.4.2. Estudo do comportamento do plutônio em presença de urânio	97
6.4.3. Consumo de hidrazina no processo eletroquímico	105
6.4.4. Estudo da partição na ausência de hidrazina	111
6.5. Viabilidade de Utilização do Misturador-Decantador MIRELE no	
Tratamento de Combustíveis para Ciclos de Reatores Avançados	115
6.6. Estudo da Decomposição da Hidrazina e da Oxidação do Plutônio	118
6.6.1. Estudo da decomposição da hidrazina	123
6.6.1.1. Influência da corrente aplicada	123
6.6.1.2. Influência da concentração de ácido nítrico	125
6.6.2. Estudo da oxidação do plutônio	127

24 - 93/301 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 199 - 1

7.	. CONCLUSÃO	129
----	-------------	-----

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS......134

	página
9. ANEXOS	146
	140
Anexo 1: O M-D eletrolitico MIRELE.	146
Anexo 2: O M-D CELESTE-I	147
Anexo 3: A célula eletrolítica de oxidação CELOX	148
Anexo 4: A caixa de luvas CLPu	149
Anexo 5: A unidade de apoio da CLPu	

LISTA DE TABELAS

página
Tabela 1.1: Processos utilizados no tratamento do
combustível nuclear irradiado 4
Tabela 1.2: Instalações que operam segundo o processo PUREX ⁵³
Tabela 1.3: Instalações de reprocessamento mais recentes, em operação ou
em fase final de construção, que utilizam o processo PUREX ^{7,11}
 Tabela 3.1: Efeito da concentração do ácido nítrico nos potenciais do plutônio a 25ºC⁵
Tabela 4.1: Condições das variáveis do fluxograma utilizado nos
experimentos de avaliação do processo IMPUREX ^{12,75}
Tabela 4.2: Comparação entre os diferentes processos de partição U/Pu ⁵⁹ 26
Tabela 4.3: Taxas de corrosão de vários materiais quando submetidos à eletrólise ³² 33

Tabela 5.1: Composição	o da solução-estoque de nitrato de plutônio	48
------------------------	---	----

83

Lista	de	Tabelas
-------	----	---------

página
Tabela 6.1: Composição das soluções utilizadas nos experimentos com
uma fase aquosa estacionária, na célula unitária eletrolítica
Tabela 6.2: Composição das soluções utilizadas nos experimentos
com fluxo contínuo das fases, na célula unitária eletrolítica
Tabela 6.3. Concentração de nitrito na fase orgânica do M-D MIRELE,
na ausência de hidrazina, em função do tempo de repouso
da solução [HNO ₃] _i = 0,1M113
Tabela 6.4: Taxa de decomposição da hidrazina
em função da corrente aplicada125
Tabela 6.5: Influência do ácido nítrico na taxa de decomposição da hidrazina
$[N_2H_4] = 0,16M, A = 2500mA127$
Tabela 6.6: Composição inicial das soluções utilizadas nos
experimentos de oxidação do plutônio128

vlii

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1.1:	Esquema de reciclagem do combustível nuclear
	para ciclos de reatores avançados
Figura 4.1:	Esquema de tratamento do combustível nuclear
	irradiado segundo o processo PUREX, com altos
	fatores de descontaminação
Figura 4.2:	Diagrama do processo IMPUREX (IMproved PUREX process) ⁷⁵
F ! (A)	
Figura 4.3:	Esquema das reações de redução e oxidação envolvidas
	na partição U/Pu em um extrator eletroquímico ^{31}
Figure 4 4	Cábulas unitárias eletrolíticas utilizadas por HAUSDED CED 32
rigula 4.4.	Centrals unitarias electronicas, unizadas por HAOSBERGER ²⁻ ,
	para o desenvolvimento de um misturador-decantador eletrolítico
Figura 4 5.	Esquema de um estágio do M-D 1B-FMMA (a) e
I Iguita 1151	2B-FMMA (b) utilizados na nartição eletroquímica
	$\frac{2D}{L} = \frac{19}{10} + \frac{19}{10} = \frac{29}{10} = \frac{19}{10} = \frac{19}$
	O/Fu no 1, e no 2, ciclo, respectivamente
Figura 4.6:	Esquema da coluna pulsada eletrolítica ELKE.
	da instalação PLITE em Karlsruhe Alemanha ³⁰ 38
Figura 4.7:	Esquema da célula eletrolítica de oxidação
	ROXI da instalação WAK, Alemanha ^{73,90}

122

.

23

X

Figura 5.1:	Esquema do M-D CELESTE-I, utilizado nas etapas de extração/lavagem do urânio e do plutônio e de reversão do urânio
Figura 5.2:	Esquema de montagem do sistema de dissolução do plutônio, em caixa de luvas
Figura 5.3:	Arranjo experimental utilizado nos estudos com a célula unitária eletrolítica
Figura 5.4:	Pás de agitação utilizadas no M-D CELESTE-I (a) e no M-D MIRELE (b)
Figura 5.5:	A célula unitária eletrolítica, com suas principais características 58
Figura 5.6:	Arranjo experimental utilizado nos estudos com o M-D MIRELE 59
Figura 5.7:	Arranjo experimental utilizado nos estudos de partição U/Pu 60
Figura 5.8:	Unidade de apoio para a caixa de luvas CLPu
Figura 5.9:	Arranjo experimental utilizado nos estudos com a célula eletrolítica de oxidação CELOX
Figura 5.10	: Esquema da célula eletrolítica de oxidação CELOX com suas principais características
Figura 6.1:	Influência da concentração do urânio, da corrente aplicada e do tempo de eletrólise na formação do U(IV)
Figura 6.2:	Influência da superfície anódica (SA) na formação do U(IV)
Figura 6.3:	Influência da concentração inicial do urânio na formação do U(IV) 73

	página
Figura 6.4: Influência da relação de fases(R _a ⁰) n	a formação do U(IV) 74
Figura 6.5: Esquema demonstrativo para a obten	cão da altura
da emulsão (h ₂) na câmara de mistura	, a
Figura 6.6: Esquema representativo dos fluxos da	as fases em
um misturador-decantador de n estági	ios 80
Figura 6.7: Esquema representativo da emulsão n	a câmara de decantação 81
Figura 6.8: Esquema demonstrativo para a detern	ninação do
nível da interface na câmara de decan	tação (n)
Figura 6.9: O M-D eletrolítico MIRELE, com su	as principais características
Figura 6.10: Perfis de concentração do M-D MIR	ELE:
avaliação do comportamento hidrodir	lâmico
Figura 6.11: Perfis de concentração do M-D MIR	ELE:
avaliação da distribuição das corrente	s
Figura 6.12: Perfis de concentração do M-D MIR	ELE:
avaliação dos vazões aquosa e orgânio	ca
Figura 6.13. Perfis de concentração do M-D MIR	ELE:
avaliação das correntes aplicadas	
Figura 6.14: Diagrama utilizado nos estudos sobre	e o 2º ciclo de
purificação do plutônio, com partição	o eletroquímica
Figura 6.15: Perfis de concentração do M-D CEL	ESTE-I na etapa
de extração/lavagem, na ausência de u	ırânio 98

página
Figura 6.16: Perfis de concentração do M-D MIRELE na ausência de urânio:
avaliação do comportamento eletroquímico do plutônio
Figura 6.17: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa
de extração/lavagem, em presença de urânio100
Figura 6.18: Pertis de concentração do M-D MIRELE na partição
U/Pu: avaliação das correntes aplicadas102
Figura 6.19: Pertis de concentração do M-D CELES IE-I na etapa de
extração/lavagem, apos o aumento da vazão da fase organica 2AX103
Eigura 6.201 Dorfis de concentração do M.D.MIDELE, após o
rigura 6.20. Perins de concentração do IVI-D MIRELE, apos 6
aumento da corrente aplicada nos estaglos o, 7 e 8
Figura 6.21 · Perfis de concentração do M-D CELESTE-Lina etana de
extração/lavagem anós o ajuste da vazão da fase orgânica 24X 106
CAllação/lavagent, apos o ajuste da vazão da lase organica zara
Figura 6.22: Perfis de concentração do M-D MIRELE.
anós o ajuste das correntes anlicadas 107
Figura 6.23: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I: avaliação
do 2º ciclo de purificação do plutônio
Figura 6.24: Perfis de concentração do M-D MIRELE: avaliação
do 2º ciclo de purificação do plutônio109
Figura 6.25: Fluxograma proposto para o 2º ciclo de
purificação do plutônio, via eletroquímica110
Figura 6.26: Perfis de concentração do M-D MIRELE na partição em
ausência de hidrazina. solução eletrolítica HNO3 0,1M112

2

página
Figura 6.27: Perfis de concentração do M-D MIRELE na partição em
ausência de hidrazina solução eletrolítica: HNO3 0,05M114
Figura 6.28: Fluxograma proposto por ZABUNOGLU & SPINRAD ⁹³
para a recuperação de urânio e plutônio para a
refabricação de combustíveis tipo MOX116
Figura 6.29: Diagrama utilizado na avaliação da separação conjunta U-Pu
para refabricação de combustíveis tipo MOX, via eletroquímica
Figura 6.30: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I
na etapa de extração/lavagem do urânio e do plutônio
Figura 6.31: Perfis de concentração do M-D MIRELE na etana de partição parcial 120
Figura 6.32: Derfis de concentração do M.D. MIDELE na etano de partição final
rigura 0.52. I critis de concentração do M-D MIRELE na clapa de partição intal121
Figure 6.22: Derfie de concentração do M.D. CELESTE I
rigura 0.55. Ferris de concentração do M-D CELESTE-I
na etapa de reversao do uranio122
Figura 6.34: influencia da variação da corrente
aplicada na decomposição da hidrazina124
Figura 6.35: Influência da concentração de ácido nítrico
na decomposição da hidrazina126
Figura 6.36: Tempo requerido para a oxidação
do plutonio e decomposição da nidrazina128

23

GLOSSÁRIO

1

٩,

-'

÷

.

•

.

%v/v	porcentagem em volume
Ω	superfície específica (cm ² /mL)
[]	concentração (M, g/L, mg/L)
В	altura entre o orifício de passagem da emulsão acima do orifício
	de passagem da fase aquosa (mm)
С	comprimento (mm)
CANDU	Canadian Deuterium Uranium
CELESTE	CÉLula de EStudos e Testes em Extração
CELOX	Célula ELEtrolítica de OXidação
CLPu	Caixa de Luvas de plutônio
d	densidade de corrente (mA/cm ²)
f	fração volumétrica
f.a.	fase aquosa
f.o.	fase orgânica
FBR	Fast Breeder Reactor
h	altura (mm)
hı	altura do nível do solvente acima do orifício da emulsão,
	no decantador (mm)
h2	altura da solução acima do orifício de passagem da emulsão,
	no misturador (mm)
H ₂ MBP	ácido monobutil fosfórico
HDBP	ácido dibutil fosfórico
HWR	Heavy Water Reactor
i	altura da interface (mm)
i_	largura (mm)
LWR	Light Water Reactor
M-D	misturador-decantador
MIRELE	MIsturador de Redução ELEtrolítica
MOX	mixed oxide

ρ	densidade (g/cm ³)
Ø	diâmetro (mm)
PF	produto de fissão
PWR	Pressurized Water Reactor
RAC	relação de superfícies catodo/anodo
R _a o	relação de fases orgânica/aquosa
ß	constante de velocidade de uma reação (cm/min)
t	tempo (min)
TBP	fosfato de tri-n-butila
Td	taxa de decomposição (M/h)
^t r	tempo de residência (min)
\mathbf{v}	vazão (mL/h)
V	volume (mL)
х	nível da interface acima do orificio de passagem da fase aquosa (mm)
Z	altura do orifício de passagem da fase aquosa (mm)

Índices

Α	anodo
a	aquoso
С	catodo
D	câmara de decantação
e	emulsão
f	final
i	inicial
Μ	câmara de mistura
m	médio
0	orgânico
t	total

Termos usados no processo PUREX

1	primeiro ciclo de descontaminação
2	segundo ciclo de descontaminação
3	terceiro ciclo de descontaminação
HA	etapa de extração/lavagem conjunta do U e Pu
HS	etapa de lavagem do produto orgânico
В	etapa de partição U/Pu
C	etapa de reversão de urânio
HAF	alimentação aquosa do processo
HAP	produto orgânico U-Pu
HAS	solução aquosa de lavagem
HAW	rejeito aquoso
HAX	solução orgânica de extração
1BP	produto aquoso plutônio
1BSS	solução orgânica de lavagem
1BXU	produto orgânico urânio
1BXX	solução aquosa redutora
1CU	produto aquoso urânio
1CX	solução aquosa de reversão
HSP	produto orgânico U-Pu
HSR	retorno da solução aquosa para HA
HSS	solução aquosa de lavagem
2AF	alimentação aquosa do 2º ciclo do Pu
2AP	produto orgânico plutônio
2AW	rejeito aquoso
2AX	solução orgânica de extração
2BP	produto aquoso plutônio
2BW	rejeito orgânico

1. INTRODUÇÃO

A necessidade cada vez maior de geração de energia elétrica vem mostrando os aspectos importantes da utilização da energia nuclear e o papel relevante do reprocessamento neste contexto.

Hoje, a energia nuclear já representa uma parte significativa na geração de energia elétrica, cerca de 17% da produção mundial⁶⁸, comparada com 18% advinda de hidroelétricas, e a perspectiva do seu crescimento a longo prazo parece inevitável. No Brasil, 90% da geração de energia é proveniente de hidroelétricas. Entretanto, a atual demanda deste tipo de energia sugere a necessidade de uma participação maior da núcleo-eletricidade no país, inclusive para complementação térmica²². No momento apenas 600MWe advém da usina de Angra-I, com uma perspectiva de introdução de cerca de 1300MWe no fim do século, com o início da operação da usina de Angra-II.

Essa necessidade tem gerado o desenvolvimento de vários tipos de reatores por parte de alguns países, como os reatores avançados de água leve (LWR) e os reatores rápidos regeneradores (FBR), os quais utilizam o urânio e o plutônio provenientes do reprocessamento.

A possibilidade de aumento no número de reatores implica, diretamente, num maior desenvolvimento por parte do reprocessamento na busca de novas técnicas que atendam as atuais necessidades.

Durante muitos anos, o grande objetivo do reprocessamento do combustível nuclear foi a recuperação do plutônio. Atualmente, o conceito do reprocessamento se alterou, desestimulando-se o caráter bélico e proliferativo e estimulando-se o conceito tecnológico de reciclagem, ou seja, a codescontaminação do urânio e do plutônio para reutilização em reatores de ciclos avançados.

A reutilização do urânio e do plutônio reciclados reduz o consumo do urânio natural e no caso dos reatores de água pesada (HWR), chega-se a duplicar a energia extraída do combustível, devido à maior eficiência deste tipo de reator na queima do material fissil^{21,22}.

Além dessas vantagens, os reatores de ciclos avançados conduzem a uma redução das etapas de tratamento do combustível nuclear irradiado, facilitam o gerenciamento dos rejeitos gerados e reduzem os riscos de proliferação²¹.

Com o objetivo econômico de tornar mais efetivos os reatores do tipo CANDU, pesquisadores canadenses propuseram um novo ciclo, o chamado ciclo TANDEM (Figura 1.1)^{13,14}. A idéia básica deste ciclo é a recuperação e a reciclagem dos combustíveis queimados dos reatores tipo PWR e sua reutilização nos reatores tipo HWR. O combustível descontaminado, na forma de óxidos mistos de urânio e plutônio (MOX), tem um potencial de queima de cerca de 22.000 MWd/tU, ao invés dos 7.000 MWd/tU do combustível de urânio natural. Estudos realizados indicam que a utilização do ciclo TANDEM reduziria as necessidades de urânio em 32% relativo ao ciclo de urânio natural^{14,49}. Os óxidos mistos obtidos por descontaminação podem, igualmente, retornar aos ciclos de PWR, com as mesmas vantagens.

A primeira planta de reprocessamento a operar industrialmente data de 1944¹. Ao longo dos anos, vários processos foram desenvolvidos utilizando diferentes técnicas, sendo que o processo de extração com solventes provou ser o mais eficiente e seguro nas operações em escala industrial. Na Tabela 1.1 tem-se os diferentes processos aplicados ao reprocessamento do combustível.

Atualmente, o processo PUREX (Plutonium, Uranium, Recovery by EXtraction)^{1,17,53} é o processo de extração com solventes de mais ampla aplicação nas atividades de reprocessamento. Tal fato deve-se, principalmente, à sua flexibilidade, podendo ser usado no tratamento de qualquer tipo de combustível, feitas as devidas modificações necessárias a cada caso. A primeira planta a operar o processo PUREX, em escala industrial, foi a planta de Savannah River (SRP) nos Estados Unidos, em julho de 1951. Provou ser uma instalação segura, pois até o presente momento não ocorreram quaisquer acidentes significativos de criticalidade ou a incorporação de radionuclídeos, acima dos níveis permissíveis, pelos seus operadores^{17,53}.

٩.

.

-



FIGUR4 1.1: Esquema de reciclagem do combustivel nuclear para ciclos de reatores avançados.

3

Trocessos dimzados no u	
PROCESSO	TÉCNICA EMPREGADA
FOSFATO DE BISMUTO	precipitação do Pu
VOLATILIZAÇÃO	volatilização de fluoretos
	volatilização de cloretos
PIROMETALÚRGICO	oxidação
	extração para fase líquida
	cristalização fraccionada
EUREX	extração com aminas de cadeia longa
TRIGLY	extração com o solvente dicloreto de trietilenoglicol
BUTEX	extração com o solvente dibutil carbinol
REDOX	extração com o solvente metil isobutil cetona (hexona)
HEXONA-25	extração com o solvente metil isobutil cetona (hexona)
PUREX	extração com o solvente fosfato de tri-n-butila (TBP)
PURIFICAÇÃO DO PLUTÔNIO	troca iônica

Tabela 1.1

Processos utilizados no tratamento do combustível nuclear irradiado.

O desenvolvimento do reprocessamento no Brasil, teve seu início com a implantação do Projeto Reprocessamento, no IPEN-CNEN/SP, nos anos 70, dando origem à instalação, em escala de laboratório, CELESTE (CÉLula de EStudos e Testes em Extração). Esta instalação opera, atualmente, no 1º ciclo do processo PUREX, com capacidade máxima de tratamento de 1kg de metal pesado por campanha.

Na Tabela 1.2 estão as instalações que operam segundo o processo PUREX⁵³ e na Tabela 1.3 estão as instalações mais recentes que já estão operando ou que estão em fase final de construção^{7,11}.

Com o uso de combustíveis com alto teor de plutônio, o processo PUREX começou a ser mais estudado e aperfeiçoado, com o objetivo de se obter uma separação mais efetiva entre o urânio e o plutônio. Todos os procedimentos de extração com solventes desenvolvidos, até hoje, para a separação U/Pu, baseiam-se na redução do Pu(IV) a Pu(III), forma pouco extraível pelo fosfato de tri-n-butila (TBP). Os redutores mais usados são o sulfamato de $Fe(II)^{87,77}$, o nitrato de U(IV)^{71,77} e o nitrato de hidroxilamina^{57,58,77}, já podendo-se incluir, o processo eletroquimico^{9,10,28,32,33,36,37,59,73,74,75,90}.

du Pont du Pont	200F-SRP, Aiken, SC	
du Pont	,	Estados
	200H-SRP, Aiken, SC	Unidos
Rockwell, Hanford	PUREX Hanford, Wash.	
AGNS	BNFP, Barnwell, SC	
Allied Chem. Co.	INEL, Idaho Falls, Idaho	
CEA	SAP. Marcoule, França	Europa
COGEMA	UP-1, Marcoule, França	
COGEMA	UP-2, La Hague, França	
COGEMA	UP-3, La Hague, França	
British Nuclear Fuels Ltd.	Magnox Plant,	
	Windscale, Inglaterra	
Soc. Belgé de	Mol, Bélgica	
Combustible Nucléaire		
CNEN	EUREX, Saluggia, Itália	
CNEN	ITREC, Trisaia Center, Itália	
Power React. & Nucl.	Tokai-Mura, Japão	Ásia
Fuel Dev. Corp.		
Índia Dept. of Atomic Energy	Trombay, Índia	
Índia Dept. of Atomic Energy	Tarapur, Índia	
Khlopin Radium Inst.	São Petersburgo	

Tabela 1.2Instalações que operam segundo o processo PUREX53.

ABLECTION FOR ALL EXERTIC AUCLEAR AND THE

Tabela 1.3

Instalações de reprocessamento mais recentes, em operação ou em fase de construção, que utilizam o processo PUREX^{7,11}.

PAÍS	OPERADOR	PLANTA	CAPACIDADE	OPERAÇÃO
			(t/ano)	(ano)
França	COGEMA	UP-2/800	(LWR) 800	1992
Japão	JNFS	Bokasho	(LWR) 800	1995
Inglaterra	BNFL	THORP	(LWR) 1200	1992

Os estudos sobre a utilização de técnicas eletroquímicas nas diversas fases do processo PUREX, iniciaram-se nos Estados Unidos e na Alemanha^{9,10}. Em seguida, pesquisadores chineses^{36,37} estudaram a técnica eletroquímica na partição U/Pu, utilizando o mesmo tipo de célula eletrolítica empregada por HAUSBERGER³².

Desenvolveram-se diferentes tipos de equipamentos com dispositivos de eletroredução, tais como, misturadores-decantadores e colunas pulsadas para a partição U/Pu, equipamentos de dissolução e células para a oxidação do plutônio e da hidrazina (utilizada como agente estabilizador do estado de oxidação (III) do plutônio)^{9,36.30.59}.

A técnica eletroquímica mostra um amplo espectro de aplicação no reprocessamento, podendo ser empregada nas diversas fases do processo, minimizando, em todos os casos, o volume de rejeitos gerados. Neste sentido, o reprocessamento, hoje, pode ser visto sob a perspectiva de gerenciamento de rejeitos radioativos²¹.

O processo eletroquímico apresenta diversas vantagens sobre os processos convencionais, como a não introdução de íons estranhos ao processo e um controle mais fácil e seguro das operações.

Segundo PLETCHER & WEINBERG^{61,62}, a tecnologia eletroquímica vem sendo vista como uma verdadeira "amiga" do meio ambiente, por não produzir rejeitos indesejados, não utilizar materiais tóxicos ou perigosos e não ser uma operação de risco. Outras vantagens podem ser citadas, como o controle de todas as etapas do processo, a Capítulo 1 Introdução

operação a temperatura ambiente e o elevado grau de segurança e confiabilidade, fatores importantes quando se trata do manuseio de materiais radioativos.

2. OBJETIVO

Em face das vantagens provenientes da utilização da técnica eletroquímica no tratamento do combustível nuclear, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um misturador-decantador eletrolítico para as operações concomitantes de extração e separação do urânio do plutônio.

Sua aplicabilidade será verificada em dois processos distintos:

- (a) no 2° ciclo de purificação do plutônio, para implantação na instalação de reprocessamento CELESTE do IPEN-CNEN/SP, em continuidade ao 1° ciclo de tratamento do combustível nuclear irradiado, já em operação;
- (b) na recuperação de combustíveis para reatores de ciclos avançados, quando será proposto um fluxograma para o tratamento eletroquímico de combustíveis tipo PWR visando a refabricação de combustíveis MOX.

Pretende-se verificar a eficiência e a flexibilidade deste equipamento, que pode ser empregado na partição U/Pu e na separação conjunta destes elementos.

Todos os estudos basearam-se, preliminarmente, em dados da bibliografia especializada. Mas, o objetivo maior será o de obter um equipamento tão bom ou melhor do que os já propostos, apresentando uma configuração compatível e adequada às instalações já existentes no IPEN e, obviamente, dentro da realidade do país. Portanto, o equipamento deve ser uma proposta nova tanto no seu funcionamento quanto na sua aplicação na tecnologia de processos do reprocessamento e da reciclagem de combustíveis.

3. A QUÍMICA DO PLUTÔNIO: ASPECTOS RELEVANTES PARA O PROCESSO

O plutônio-239 é um isótopo da série dos actinídeos, apresentando uma meia-vida de 24.360 anos e uma atividade específica de $0,062 \text{ Ci/g} (2,3x10^9 \text{ Bq/g})$.

Comparando-se os espectros da série dos actinídeos com os da série dos lantanídeos, verifica-se uma semelhança entre os íons trivalentes. Para os demais estados de oxidação, entretanto, somente os actinídeos exibem bandas de absorção bem definidas. Embora muitas das propriedades físicas e químicas dos actinídeos sejam próximas às dos lantanídeos, o comportamento de oxi-redução para as duas séries difere, consideravelmente. O estado de oxidação (III) é o mais estável para os lantanídeos, mas no caso da série dos actinídeos, o estado de oxidação mais estável varia de elemento para elemento.

O plutônio é um elemento com toxicidade química elevada e, portanto, existem várias restrições quanto ao seu manuseio. De acordo com as normas de segurança elaboradas pela IAEA³⁵, o seu manuseio, em solução, limita-se às seguintes condições:

CAPELA: 370 kBq a 37 MBq (10 µCi a 1mCi)

CAIXA DE LUVAS: >37MBq (>1mCi).

A química do plutônio em solução é complexa, fazendo-se necessário apresentar as suas características mais importantes e relevantes para os processos de separação.

3.1. Os Estados de Oxidação

O plutônio pode existir desde o estado de oxidação (III) até (VI), em soluções ácidas, como Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ e PuO_2^{2+} , sendo o mais estável o estado de oxidação (IV)⁸⁴.

O estado de oxidação (VII) do plutônio aparece em soluções alcalinas, sendo preparado pela ozonização do $Pu(VI)^{43,80}$. Embora não tenha sido perfeitamente caracterizado, o Pu (VII), por similaridade com o Np(VII), deve existir sob a forma PuO_5^{3-} .

Pelo diagrama de potenciais do plutônio, em solução de ácido nítrico 1,0M a 25° C, verifica-se que o Pu(IV) e, principalmente, o Pu(V) são instáveis quanto ao desproporcionamento⁵.



O Pu(IV) torna-se mais estável quando complexado pelo íon nitrato. A influência da concentração do ácido nítrico, nos potenciais dos pares de plutônio, pode ser vista na Tabela 3.1⁵.

Em meio ácido, os quatro estados de oxidação podem coexistir:

 $Pu(IV) + Pu(V) \Leftrightarrow Pu(III) + Pu(VI).$

Em meio nítrico, o equilíbrio se altera de modo a favorecer concentrações mais altas de Pu(IV), devido ao desproporcionamento do Pu(V). Com o aumento da acidez, o desproporcionamento do Pu(IV) diminui, devido à sua estabilização pela complexação com o íon nitrato⁶.

[HNO3] (M)	Pu(III)-Pu(IV) (volt)	Pu(IV)-Pu(VI) (volt)	Pu(III)-Pu(VI) (volt)
0,1	-0,952	-0,925	-0,934
0,2	-0,939	-0,949	-0,946
0,3	-0,935	-0,973	-0,961
0,4	-0,927	-0,993	-0,972
0,5	-0,914	-1,054	-1,006

Tabela 3.1Efeito da concentração do ácido nítrico nos potenciais do plutônio a 25°C⁵.

O desproporcionamento hidrolítico do Pu(IV) ocorre segundo a reação¹⁵:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$$

sendo a constante de equilíbrio (K) expressa por¹⁸:

$$K = \frac{[Pu(III)]^{2}[Pu(VI)]}{[Pu(IV)]^{3}}$$

Segundo CONNICK²⁰, o mecanismo da reação de desproporcionamento do Pu(IV) em meio nítrico consiste de duas reações separadas, uma lenta e outra rápida:

$$Pu(IV) + Pu(IV) \iff Pu(III) + Pu(V)$$
 (lenta)

 $Pu(V) + Pu(IV) \iff Pu(III) + Pu(VI)$

COMISCAC MACICNAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

(rápida).

A primeira reação é lenta devido à ocorrência de uma ligação forte Pu-O.

A seguir tem-se a sequência de reações para o desproporcionamento do $Pu(IV)^{65}$:

$$\begin{aligned} &Pu^{4+} + H_2O \Leftrightarrow PuOH^{3+} + H^+ & (rápida) \\ &Pu^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow Pu(OH)_2^{2+} + 2H^+ & (rápida) \\ &PuOH^{3+} + Pu(OH)_2^{2+} \Leftrightarrow Pu^{3+} + PuO_2H^{2+} + H_2O & (determinante da velocidade da reação) \\ &2Pu(OH)_2^{2+} \Leftrightarrow Pu^{3+} + PuO_2^+ + 2H_2O & (determinante da velocidade da reação) \\ &PuO_2H^{2+} \Leftrightarrow PuO_2^+ + H^+ & (rápida) \\ &PuO_2^+ + Pu^{4+} \Leftrightarrow PuO_2^{2+} + Pu^{3+} & (rápida). \end{aligned}$$

3.2. As Reações de Oxi-Redução

Os processos de separação do plutônio fazem uso do fato deste elemento possuir uma multiplicidade de estados de oxidação com propriedades químicas bem definidas e divergentes entre si.

Nos parágrafos anteriores discutiu-se a oxidação e a redução do plutônio por ele mesmo (desproporcionamento). Aqui será considerada a oxidação c a redução do plutônio por outros agentes em solução, embora o desproporcionamento também possa ocorrer, concomitantemente, sob certas condições³⁸.

Em geral, o desproporcionamento é mais importante em concentrações mais altas de plutônio e concentrações baixas do agente oxidante ou redutor.

Muitos reagentes já foram usados nas reações de oxi-redução do plutônio, mas os resultados são, na maior parte, empíricos e qualitativos e devem ser utilizados somente como referência.

O íon nitrito desempenha um papel importante no processamento aquoso do plutônio, pois é capaz de oxidar o Pu(III) a Pu(IV) e de reduzir o Pu(VI) a Pu(IV). Por isto, o nitrito de sódio é, freqüentemente, empregado no ajuste do estado de oxidação do plutônio¹⁸.

Em presença de nitrato de uranilo, a velocidade de redução do Pu(V) a Pu(IV) aumenta e, conseqüentemente, a quantidade de Pu(III) produzido como produto intermediário, diminui¹⁸.

É difícil manter o plutônio no estado trivalente, em meio nítrico, por causa da reação de oxidação pelo nitrato⁸⁵:

 $3Pu^{3+} + 4H^+ + NO_3^- \Leftrightarrow 3Pu^{4+} + NO + 2H_2O.$

No caso do Pu(IV), a velocidade de oxidação é retardada ou acelerada dependendo da concentração do nitrato de uranilo em relação ao ácido nítrico. Assim, em soluções de acidez abaixo de 1,5M, em presença de nitrato de uranilo, a reação é lenta.

A reação de oxidação do Pu(III) pelo nitrato é autocatalítica, pois o NO formado reage para produzir o ácido nitroso (HNO₂), o qual aumenta a velocidade de oxidação. O Pu(III) é oxidado a Pu(IV) pelo ácido nitroso de acordo com a reação^{25,70,82}:

$$Pu^{3+} + H^+ + HNO_2 \Leftrightarrow Pu^{4+} + NO + H_2O.$$

O próprio ácido nitroso reage com o ácido nítrico do meio, formando o tetróxido de nitrogênio (N₂O₄) que, por sua vez, reage com o Pu(III) oxidando- o^{18} :

$$HNO_2 + HNO_3 \Leftrightarrow N_2O_4 + H_2O \qquad (rápida)$$

$$N_2O_4 + Pu^{3+} \Leftrightarrow NO_2 + NO_2^- + Pu^{4+} \qquad (determinante da velocidade da reação).$$

A oxidação pode ser retardada ou evitada pela adição de um estabilizador de estado de oxidação, cuja função é reagir com o HNO_2 logo que ele é formado, interrompendo a cadeia da reação autocatalítica. Alguns estabilizadores efetivos, dentre os diversos já estudados⁸³, são o ácido sulfâmico^{94,77,83}, a aminoguanidina^{83,85} e a hidrazina^{71,77,78}. Este último, normalmente utilizado no processo PUREX, reage com o HNO₂ segundo a reação:

$$N_2H_5^+ + HNO_2 \Leftrightarrow HN_3 + 2H_2O + H^+$$

$$HN_3 + HNO_2 \Leftrightarrow N_2O + N_2 + H_2O.$$

CROCKER²³ verificou que a velocidade de oxidação do Pu(III) a Pu(VI) aumenta com o aumento da temperatura, da concentração de Pu(IV) e com a diminuição da concentração do ácido nítrico, até um mínimo de 0,2M. Abaixo deste valor, a reação se torna lenta, aparentemente devido à formação do polímero de Pu(IV), que é resistente à oxidação. Concluiu, pelos estudos realizados com solução de nitrato de plutônio 10^{-3} M, que a concentração mínima de ácido nítrico, para evitar a oxidação do Pu(IV), é 1,5M à temperatura ambiente e 8M à 98°C.

O Pu(IV) é reduzido, também, pelo U(IV), segundo a reação⁵⁵:

$$2\mathrm{Pu}^{4+} + \mathrm{U}^{4+} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \iff 2\mathrm{Pu}^{3+} + \mathrm{UO}_2^{2+} + 4\mathrm{H}^+.$$

O sulfamato de Fe(II) [Fe(NH₂.SO₃)₂] é um outro agente fortemente redutor, atuando na redução do Pu(IV), segundo a equação da reação^{18,53,77}:

$$Pu^{4+} + Fe^{2+} \Leftrightarrow Pu^{3+} + Fe^{3+}$$
.

No entanto, apresenta o inconveniente de gerar rejeitos altamente corrosivos, devido à presença dos íons SO_4^{2-} .

O nitrato de hidroxilamina (HAN) é, também, empregado na redução do $Pu(IV)^{53,77,83}$:

 $2NH_3OH^+ + 4Pu^{4+} \Leftrightarrow 4Pu^{3+} + N_2O + H_2O + 6H^+.$

A reação é lenta em acidez alta, mas abaixo de 1M a reação se torna rápida^{8,53}.

3.3. A Hidrólise e a Polimerização

Um aspecto importante na química do plutônio é a sua capacidade em se hidrolisar e se polimerizar sob certas condições.

A tendência dos íons de plutônio se hidrolisarem decresce na seguinte ordem:

$$Pu^{4+} > PuO_2^{2+} > Pu^{3+} > PuO_2^{+}.$$

Os íons de plutônio, em qualquer estado de oxidação, são mais hidrolisáveis que os de neptúnio e os de urânio, principalmente, se as soluções apresentarem acidez baixa.

Observam-se as seguintes reações de hidrólise para o plutônio^{40.41,42.64}:

 $Pu^{3+} + H_2O \Leftrightarrow PuOH^{2+} + H^+$ $Pu^{4+} + H_2O \Leftrightarrow PuOH^{3+} + H^+$ $PuO_2^+ + H_2O \Leftrightarrow PuO_2(OH) + H^+$ $PuO_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow PuO_2OH^+ + H^+.$

A polimerização do plutônio depende da sua própria concentração, da acidez do meio, da relação entre as concentrações do ácido e do plutônio, da presença de outros íons e da temperatura⁶⁶.

BRUNSTAD¹⁵ estudou a formação do hidróxido de Pu(IV) coloidal em soluções de nitrato de Pu(IV) em função da acidez e da concentração do plutônio. Os resultados encontram-se na Tabela 3.2. Constatou que a formação do polímero é maior em soluções em que a relação de concentrações ácido/plutônio é baixa. Desta forma, a polimerização do plutônio pode ocorrer em acidez alta se a sua concentração também for alta. O aumento da temperatura também favorece a formação do polímero^{15,66}.

Pu(IV)	[H ⁺] _{máx} para polimerização (M)	
(g/L)		
1	0,12	
2	0,16	
5	0,20	
10	0,26	
15	0,32	

Tabela 3.2Acidez aproximada de polimerização de soluções de Pu(IV), em meio nítrico a 25ºC15.
TOTH et al.⁸⁶ estudaram a polimerização do Pu(IV) em soluções contendo ácido nítrico 0,11M e 12gPu/L. Chegaram a uma polimerização de 20% da solução em duas horas, a uma temperatura de 50°C. Estudaram, também, a influência do nitrato de uranilo na taxa de formação do polímero de Pu(IV). Verificaram que a adição de uma solução de $UO_2(NO_3)_2$ 0,5M reduziu em 35% a formação do polímero de Pu(IV), devido à ligação dos íons uranilo ao polímero.

O polímero coloidal de Pu(IV) apresenta uma baixa distribuição no fosfato de trin-butila (TBP), devendo-se, portanto, evitar a sua formação nas linhas de processo⁵⁷.

A presença de íons complexantes, como NO₃⁻, ClO₄⁻ e HCO₃⁻, inibe a formação do polímero quando a relação ânion/Pu(IV) for maior do que um⁴⁸.

3.4. Os Complexos com o Íon Nitrato

A tendência de um cátion formar complexos depende do potencial iônico, isto é, da carga do íon dividida pelo seu raio iônico. Portanto, os íons relativamente pequenos, como o Pu(IV), formam complexos mais facilmente¹⁸.

A capacidade do plutônio em formar complexos diminui na seguinte ordem:

$$Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^{+}$$
.

Os íons nitrato complexam o Pu(IV) para formar todos os íons, desde Pu(NO₃)⁺ até Pu(NO₃)₆²⁻, sendo este último o predominante em ácido nítrico concentrado³⁴.

Os intervalos de concentrações de HNO₃ nos quais cada um dos complexos é mais estável estão representadas a seguir⁴⁷:

Capítulo 3 A Química do Plutônio: Aspectos relevantes para o Processo

Pu(NO3) ³⁺	< 1,5M
Pu(NO3)2 ²⁺	1,5 a 2,1M
Pu(NO3)3 ⁺	2,1 a 3,8M
Pu(NO3)4	3,8 a 5,6M
Pu(NO3)5 ⁻	5,6 a 7,1M
Pu(NO ₃) ₆ ²⁻	> 7,1M.

Tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da concentração do ácido nítrico aumentam a complexação do Pu(IV) pelo íon nitrato⁶³.

4. O PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

Como já mencionado no Capítulo 1, o processo de extração com solventes, em particular o processo PUREX, encontra sua aplicação em diversas usinas de reprocessamento. O solvente utilizado, o TBP, possui uma alta extractibilidade para os actinídeos, o que parece estar associado à carga alta c/ou ao raio pequeno destes íons. Além disso, as demais características do TBP, como a baixa solubilidade em soluções aquosas, pressão de vapor baixa, ponto de fulgor alto, estabilidade química em meio nítrico e, principalmente, a sua facilidade de purificação para reutilização, tornam este solvente o mais empregado no ciclo do combustível nuclear⁷⁶.

Como o TBP apresenta uma densidade próxima à da água $(0,973 \text{ g/cm}^3)$, a sua diluição com um solvente inerte é necessária para promover uma melhor separação das fases no processo de extração. Esta diluição pode variar a concentração volumétrica do TBP no diluente de 3,5 a 50%, sendo a mais comumente usada 30% v/v^{53,76}.

4.1. O Processo PUREX

A concepção e o desenvolvimento do processo PUREX ocorreu no Knoll Atomic Power Laboratory (KAPL) e no Oak Ridge National Laboratory (ORNL), nos Estados Unidos. A primeira planta a operar, em escala industrial, foi a 200-F em Savannah River (SRP), cuja construção teve início em julho de 1951. As pesquisas continuaram nos laboratórios do SRP, do ORNL e de Hanford, nos Estados Unidos. Outras plantas foram construídas, uma em Hanford e uma outra em Savannah River, a 200-H Area, para urânio enriquecido. Conseqüentemente, outras plantas foram construídas nos Estados Unidos e em diversos países⁵³. Por quatro décadas o processo PUREX tem operado segura e eficientemente, o que pode ser comprovado pela operação da primeira instalação, a 200-F em Savannah River, desde 1954.

O processo PUREX pode envolver um ou mais ciclos de separação e de purificação, até que se obtenha o grau de pureza necessário para os produtos urânio e plutônio. A pureza requerida está diretamente relacionada com a finalidade a que se destinam os produtos. O grau de purificação do plutônio é maior quando sua aplicação visa finalidades bélicas ou quando cada um deles for utilizado separadamente. Entretanto, para as finalidades atuais em ciclos energéticos de combustíveis avançados, os requisitos de pureza diminuem consideravelmente, pois os produtos são reutilizados sob a forma de óxidos mistos (MOX). Daí a necessidade de uma avaliação mais criteriosa para a escolha da técnica de partição U/Pu em função de sua posterior utilização.

O processo PUREX baseia-se na extração seletiva do U(VI) e Pu(IV) pelo TBP. Todas as operações de extração e reversão são feitas continuamente em extratores em contra-corrente (Figura 4.1). O processo descrito, resumidamente, corresponde a um processo PUREX clássico, com partição no 1° ciclo, para obtenção de produtos com altos fatores de descontaminação. O U(VI), o Pu(IV) e uma pequena fração dos PFs são coextraídos no primeiro extrator (HA). Após a lavagem parcial dos PFs do solvente carregado (HS), o plutônio é revertido para a f.a., por meio da redução do Pu(IV) a Pu(III) (1B). O Pu(III), ao contrário do Pu(IV), é caracterizado por uma baixa extractibilidade em TBP⁵⁹:

$$D_{U(VI)} \sim D_{Pu(IV)} \sim D_{HNO2} > D_{U(IV)} > D_{HNO3} >> D_{Pu(III)} \sim D_{PF}$$

A solução orgânica, carregada com urânio, segue para o extrator 1C, onde o urânio é revertido para a f.a. com solução de baixa acidez (HNO₃ 0,01 a 0,05M).

Separados neste ciclo, urânio e plutônio seguem caminhos independentes de purificação, passando por novas etapas de extração, lavagem e reversão.

A solução orgânica utilizada em todo o processo, é recuperada por meio de um tratamento químico e novamente reutilizada, caracterizando-se numa das grandes



vantagens deste processo. A finalidade desse tratamento é a redução da quantidade dos produtos de degradação do TBP, os ácidos dibutil fosfórico (HDBP) e monobutil fosfórico (H₂MBP). Estes produtos, que podem ser formados tanto pelo ataque químico quanto pelos efeitos da radiação, são responsáveis pela retenção de boa parte dos PFs, principalmente o zircônio, na fase orgânica resultante do processo de extração. Na partição, podem levar a perdas de plutônio⁷³.

Já existem tentativas de aprimoramento do processo PUREX utilizando-se apenas um ciclo^{12,75}. SCHMIEDER & PETRICH⁷⁵ apresentaram os conceitos para um processo PUREX altamente eficiente, ao qual denominaram IMPUREX (IMproved PUREX process). Nesses conceitos incluíram a prevenção do acúmulo de plutônio nos extratores⁶⁰ e o aperfeiçoamento na descontaminação dos PFs, na separação do neptúnio e na partição U/Pu. O processo proposto foi demonstrado pela primeira vez em 1988, na instalação MILLI em Karlsruhe, Alemanha¹². Na Figura 4.2 vê-se o esquema do processo IMPUREX e na Tabela 4.1 as condições das variáveis do fluxograma utilizado nos experimentos.

No processo IMPUREX também está prevista uma clarificação da solução de alimentação em leito de terra diatomácea, imediatamente antes de sua introdução no extrator HA, para a separação de PFs dispersos sob a forma coloidal. Não foram feitas análises para a caracterização do material retido no leito¹².

Apesar de a utilização de temperatura elevada (56^oC) nas etapas de extração e de lavagem, os autores afirmaram que os níveis de degradação do TBP são comparáveis àqueles obtidos à temperatura ambiente.

Outro ponto importante, focalizado pelos autores, foi a contaminação heterogênea ("entrainment"), que é a retenção de uma pequena fração da f.a. na f.o.. Esta contaminação é responsável por parte da atividade gama retida na f.o.. Estudos recentes de LINARDI⁴⁶ demonstraram uma separação eficiente desta f.a. pela polarização das gotículas aquosas, por meio de um campo elétrico.



FIGURA 4.2: Diagrama do processo IMPUREX (IMproved PUREX process)⁷⁵.

Ta	bela	4.]	l
			_

Condições das variáveis do fluxograma utilizado nos estudos de avaliação do processo IMPUREX (IMproved PUREX process)^{12,75}.

SOLUÇÃO	COMPOSIÇÃO	TEMPERATURA (^o C)	OBSERVAÇÕES
HAF	HNO3 4,9M	56	no estágio 10
	U 219g/L		
	Pu 27g/L		
	144 _{Ce} 43Ci/L		
	137 _{Cs} 35Ci/L		
	106 _{Ru} 2,6Ci/L		
	95 _{Zr} 0,77Ci/L		
HAX	TBP 30%-querosene	56	no estágio 1
HS1S	HNO3 4,8M	56	no estágio 16
HS2S	HNO3 1,4M	23	no estágio 24
1BSX	TBP 30%-querosene	28	
1BXS	HNO3 0,10M	28	eletro-redução
	N ₂ H ₄ 0,15M		
1CX	HNO3 0,02M	60	

4.2. Os Processos de Separação do Plutônio

Tanto a partição U/Pu no 1º ciclo quanto a purificação do plutônio nos ciclos subseqüentes, baseiam-se na redução do Pu(IV) a Pu(III) e podem ser feitas utilizando-se técnicas e reagentes diferentes, como o sulfamato de Fe(II), o nitrato de U(IV), o nitrato de hidroxilamina e a técnica eletroquímica.

O sulfamato de Fe(II) foi o primeiro redutor a ser usado com este propósito. Sua principal vantagem é a alta velocidade da reação de redução do Pu(IV). Também destrói o íon nitrito, formado na decomposição do íon nitrato, segundo a reação:

$$NH_2SO_3^- + NO_2^- \Leftrightarrow N_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

minimizando a oxidação do Fe(II) e do Pu(III)⁵³.

Entretanto, apresenta a desvantagem de ser utilizado com um excesso de 3 a 5 vezes em relação à quantidade estequiométrica requerida, aumentando o volume do rejeito que contém íons SO_4^{2-} , corrosivos durante a concentração desses rejeitos de alta atividade.

Utilizaram-se, então, o nitrato de hidroxilamina (HAN) e o nitrato de U(IV)hidrazina, os quais não contribuem com o aumento do rejeito, mas são utilizados em grandes quantidades para a redução do Pu(IV). O nitrato de U(IV) é usado com um excesso de 3 a 10 vezes em relação ao estequiométrico, o que provoca uma contaminação de urânio na linha do plutônio.

O nitrato de U(IV)-hidrazina tem sido estudado em vários países nos últimos trinta anos⁵³. Destes estudos concluiu-se que este agente redutor deve ser empregado em equipamentos de pequena escala ou contactores centrífugos e, em instalações onde a quantidade de urânio aceitável no produto plutônio possa ser maior do que 1%. A estabilidade relativamente baixa do U(IV) impede o seu uso em equipamentos maiores. Estes apresentam um tempo de residência maior, o que provoca o contacto do U(IV), por um tempo relativamente longo, com os produtos oxidantes intermediários.

A utilização da HAN na SRP teve grande sucesso. Em 1970, a HAN foi adotada no 2º ciclo do processo PUREX. Desde 1978, são usadas misturas de HAN com sulfamato de Fe(II) na partição do U/Pu no 1º ciclo. A concentração de sulfamato de Fe(II) foi reduzida em 70% (de 0,12 para 0,04M) para uma concentração de HAN de 0,056M. Nestas condições, a acidez, durante a partição, deve ser mantida próxima de 1M. Com este novo fluxograma, alcançou-se uma perda relativamente menor de plutônio para a linha do urânio e o produto plutônio continha apenas 100ppm de urânio⁵³. A HAN reduz, além do Pu(IV), o Fe(III), de acordo com a reação:

$$2NH_3OH^+ + 4Fe^{3+} \Leftrightarrow 4Fe^{2+} + N_2O + H_2O + 6H^+.$$

A principal vantagem do processo reside na decomposição da hidroxilamina em gases, reduzindo o volume de rejeitos líquidos gerados.

Os primeiros estudos sobre o processo de eletro-redução iniciaram-se na década de 70, na Alemanha³². Apresenta as vantagens das outras técnicas, eliminando a maior parte das suas desvantagens. Devido à distribuição de corrente ao longo do extrator e à presença do agente estabilizador, a redução do plutônio mantem-se, praticamente, constante. Como a hidrazina é decomposta eletroliticamente, não ocorre aumento do volume de rejeitos gerados, nem a formação de compostos indesejáveis durante o processo.

Na Tabela 4.2 tem-se a comparação entre os diferentes processos de partição U/Pu^{59} .

Tabela 4.2

Comparação entre os diferentes processos de partição U/Pu⁵⁹.

Fe(II) = sulfamato de Fe(II)

HAN = nitrato de hidroxilamina

U(IV) = nitrato de U(IV) estabilizado com hidrazina

	Fe(II)	HAN	U(IV)	eletro- redução
eficiência de separação	+ +	+	++	++
estabilidade do processo	+ +	+ +	-	+ +
fator de concentração do Pu		-	+	+ +
reciclo do redutor ou disposição		+	+ +	+ +
relação na alimentação entre				
o estabilizador e o Pu		-	-	+ +
reversão do Pu-HDBP	₩.		+ +	+ +
temperatura de operação	+		+	+
problemas de corrosão		+ +	+ +	+ +
custos dos equipamentos e redutor	-	_	-	+
custos do rejeito		+	+ +	++ .
+ condições favoráveis		- condiçõe	s desfavorávei	s

Sob todos os aspectos avaliados, o processo eletroquímico apresenta as condições mais favoráveis para a sua utilização no reprocessamento, sendo esta a razão de seu estudo neste trabalho.

4.3. O Processo Eletroquímico

4.3.1. A partição eletroquímica

WEISHAUPT et al.⁹⁰ e HAUSBERGER³² estudaram os processos eletrolíticos na separação U/Pu, apresentando as seguintes reações de oxidação e redução:

1. Reação de redução química com U(IV):

$$U^{4+} + 2Pu^{4+} + 2H_2O \iff UO_2^{2+} + 2Pu^{3+} + 4H^+ +0,58V$$

2. Reações de redução catódica do Pu(IV) e do U(VI):

 $Pu^{4+} + e^- \Leftrightarrow Pu^{3+} +0.92V$

$$UO_{2}^{2+} + 4H^{+} + 2e^{-} \Leftrightarrow U^{4+} + 2H_{2}O + 0.33V$$

3. Reação de redução catódica do HNO3

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \Leftrightarrow HNO_2 + H_2O + 0.94V$$

4. Reações de oxidação química com NO_2 e HN_3 :

$$\begin{array}{ll} 4 \mathrm{NO}_{2} + 2 \mathrm{H}_{2} \mathrm{O} \Leftrightarrow 2 \mathrm{H} \mathrm{NO}_{2} + 2 \mathrm{H} \mathrm{NO}_{3} \\ \\ 2 \mathrm{H} \mathrm{NO}_{2} + \mathrm{N}_{2} \mathrm{H}_{5}^{+} \Leftrightarrow \mathrm{N}_{2} + \mathrm{N}_{2} \mathrm{O} + 2 \mathrm{H}_{2} \mathrm{O} + \mathrm{H}_{3} \mathrm{O}^{+} \\ \\ \mathrm{H} \mathrm{NO}_{2} + \mathrm{N}_{2} \mathrm{H}_{5}^{+} \Leftrightarrow \mathrm{H} \mathrm{N}_{3} + 2 \mathrm{H}_{2} \mathrm{O} + \mathrm{H}^{+} \\ \\ \mathrm{Pu}^{3+} + \mathrm{H} \mathrm{NO}_{2} + \mathrm{H}^{+} \Leftrightarrow \mathrm{Pu}^{4+} + \mathrm{NO} + \mathrm{H}_{2} \mathrm{O} & +0,08 \mathrm{V} \\ \\ 2 \mathrm{Pu}^{3+} + \mathrm{H} \mathrm{N}_{3} + 3 \mathrm{H}^{+} \Leftrightarrow 2 \mathrm{Pu}^{4+} + \mathrm{NH}_{4}^{+} + \mathrm{N}_{2} & +1,04 \mathrm{V} \\ \\ \mathrm{H} \mathrm{N}_{3} + \mathrm{Pu}^{4+} \Leftrightarrow 3/2 \mathrm{N}_{2} + \mathrm{Pu}^{3+} + \mathrm{H}^{+} & +4,02 \mathrm{V} \end{array}$$

5. Reação de oxidação anódica do Pu(III):

$$Pu^{3+} - e^- \Leftrightarrow Pu^{4+}$$

6. Reação de oxidação anódica da hidrazina:

$$N_2H_5^+ - 4e^- \Leftrightarrow N_2 + 5H^+ +0.23V$$

São, ainda, consideradas as seguintes reações³²:

$$HNO_2 + HN_3 + H_2O \iff NH_4NO_3 + N_2 + 1,02V$$

 $HNO_2 + HN_3 \iff NO + 3/2N_2 + H_2O +4,10V$

$$HN_3 + HNO_3 \Leftrightarrow HNO_2 + 3N_2 + H_2O + 4,04V$$
$$U^{4+} + 2HNO_2 \Leftrightarrow UO_2^{2+} + 2NO + 2H^+ +0,66V$$

SZE et al.⁸² estudaram a oxidação do Pu(III) pelo HNO₃ em TBP. A oxidação do Pu(III) na f.o., devido à presença do íon nitrito, é responsável pela perda significativa de plutônio durante a partição U/Pu.

O HNO₂ formado na redução do HNO₃ é considerado um autocatalisador, reagindo com o Pu(III)^{39,82} tanto na f.a. quanto na f.o., para oxidá-lo a Pu(IV). Em concentrações de HNO₃ maiores do que 0,2M na f.o., a reação de oxidação é rápida, o que implica em perdas de plutônio, freqüentemente observadas nas operações de extração com solventes.

O seguinte mecanismo de oxidação do Pu(III) em f.o. foi proposto por KOLTUNOV & MARCHENKO³⁹:

1. Estágio de indução

 $Pu(NO_3)_3.3TBP + 2HNO_3 \iff Pu(NO_3)_4.2TBP + H_2O + NO_2 + TBP$

 $Pu(NO_3)_3.3TBP + NO_2 \Leftrightarrow Pu(NO_3)_3(NO_2).2TBP + TBP$

 $Pu(NO_3)_3(NO_2).2TBP + HNO_3 \Leftrightarrow Pu(NO_3)_4.2TBP + HNO_2$

2. Estágio autocatalítico

 $HNO_2 + HNO_3 \Leftrightarrow H_2O + N_2O_4 \Leftrightarrow 2NO_2$

 $Pu(NO_3)_3.3TBP + NO_2 \iff Pu(NO_3)_3(NO_2).2TBP + TBP$

. .

Portanto, no processo eletroquímico, utiliza-se a hidrazina como estabilizador do estado de oxidação do Pu(III), pela sua reação com o HNO₂, impedindo a oxidação do plutônio^{77,83}.

REVYAKIN et al.⁷⁰ estudaram a cinética da reação entre o ácido nitroso e a hidrazina no sistema TBP 30%/n-dodecano-HNO₃ no intervalo de 0,12 a 0,5M para o ácido nítrico e de 3 x 10^{-3} a 6,5 x 10^{-2} M para a hidrazina, com uma relação de fases orgânica/aquosa igual a 30. Verificaram que o aumento da concentração do HNO₃ leva a uma aceleração da interação da hidrazina com o HNO₂ e que a reação ocorreu, principalmente, na interface. Desta forma, conseguiram evitar, eficientemente, a oxidação do Pu(III) durante o processo de partição U/Pu.

MARCHENKO et al.⁵⁰ estudaram a influência da composição da solução e da densidade de corrente, na redução do U(VI) (30 a 100gU/L) e na decomposição da hidrazina (0,04 a 0,2M), durante a eletrólise de soluções nítricas, em uma célula com catodo de titânio e anodo de platina. Concluíram que, durante o processo, há um decréscimo na concentração da hidrazina, devido à sua oxidação eletroquímica no anodo e da sua interação com o HNO₂ formado no catodo, produzindo o ácido hidrazóico e moléculas de hidrogênio. Verificaram que, no estágio inicial do processo, ocorria uma elevada redução do U(VI) que diminuia com o decorrer do tempo. Isto se deve à reação de oxidação do U(IV) no anodo.

SWANSON⁸¹ estudou a redução do Pu(IV) em presença de hidrazina catalisada com platina. Em soluções contendo nitrato de uranilo a reação foi mais rápida, sugerindo que a redução do Pu(IV) ocorre segundo duas vias: a redução direta do Pu(IV) pela hidrazina catalisada com platina e a redução pelo U(IV). Propôs a seguinte reação aparente para a redução do U(VI) pela hidrazina:

 $UO_{2}^{2+} + 0.5N_{2}H_{5}^{+} + 1.5H^{+} \Leftrightarrow U^{4+} + 0.5N_{2} + 2H_{2}O$

sendo que parte da hidrazina é reduzida a amônia pelo hidrogênio:

 $N_2H_5^+ + H_2 + H^+ \Leftrightarrow 2NH_4^+$.

HEILGEIST³³ também propôs a reação para a redução química direta do Pu(IV) pela hidrazina:

```
2Pu^{4+} 2N_2H_5^+ \Leftrightarrow 2Pu^{3+} + 2NH_4^+ + N_2 + 2H^+.
```

MAYANKUTTY⁵² estudou o efeito do ácido hidrazóico no comportamento de extração do urânio, do plutônio e do zircônio, no sistema TBP 30%-diluente-HNO₃. Verificou que na reação de destruição do ácido nitroso pela hidrazina:

 $N_{2}H_{4} + HNO_{2} \Leftrightarrow HN_{3} + 2H_{2}O$

forma-se o ácido hidrazóico, que pode ser extraído pelo TBP. Mas o ácido nitroso destrói o ácido hidrazóico segundo a reação:

 $HNO_2 + HN_3 \Leftrightarrow N_2O + N_2 + H_2O.$

Considerou que uma concentração inferior a 0,05M de ácido hidrazóico é segura do ponto de vista de prevenção aos riscos de explosão⁵².

Na Figura 4.3^{31} vê-se o esquema das reações de redução e oxidação que se desenvolvem no extrator eletrolítico durante a partição U/Pu.

Os primeiros estudos referentes ao desenvolvimento de um equipamento que, ao mesmo tempo, reduzisse o Pu(IV) a Pu(III) e fizesse a sua reversão para a f.a. foram realizados por HAUSBERGER³². Inicialmente foram verificados, quanto à taxa de corrosão,

os diversos materiais que poderiam ser usados como eletrodos do sistema eletroquímico^{32,73}, como poder ser visto na Tabela 4.3.



FIGURA 4.3: Esquema das reações de redução e oxidação envolvidas na partição U/Pu em um extrator eletrolítico³¹.

Os resultados indicaram que somente a platina ou metais platinizados são adequados para serem utilizados como anodo e, no caso do catodo, somente metais nobres.

MANTETTATAT

Tabela 4.3
Taxas de corrosão de vários materiais quando submetidos à eletrólise ³²
Condições utilizadas:
f.a.: [U]=0,1M, [Pu]=0,02M, [H ⁺]=1,0M, [N ₂ H ₄]=0,2M
f.o.: TBP 20%-diluente
Temperatura: 28-30°C
Densidade de corrente: 25-30mA/cm ²

TAXA DE CORROSÃO (mg/cm².d)

MAILNIAL			
	ANODO	CATODO	
Pt	0,02	0,01	
Ti platinizado	<0,09	0,02	
Ta platinizado	0,07	0,02	
Au	0,12	0,16	
Pđ	2,2	0,11	
Ti	92	0,29	
grafite	31	-	
aço-liga	240	24	
Та	passivação	0,01	
Hf	passivação	0,01	

Em seguida, HAUSBERGER³² estudou diversos tipos de geometria para as células de extração, usando estágios unitários, até a obtenção daquela que apresentasse a melhor configuração. Na Figura 4.4³² estão esquematizados os diversos tipos de células estudadas.

A célula de extração descrita na Figura 4.4.d³², foi a que apresentou os melhores resultados. Esta é constituída de uma câmara de mistura, uma câmara de decantação e uma câmara isolada onde é colocado o anodo de platina. O posicionamento da câmara do anodo impossibilita o contato do eletrodo com a f.o., além de evitar turbulência no sistema. A célula é totalmente construída em titânio, que atua como catodo.

. .

<u>400</u>



(a)





(c)



FIGURA 4.4: Células unitárias eletrolíticas, utilizadas por HAUSBERGER³², para o desenvolvimento de um misturador-decantador eletrolítico.

Após os testes com esta célula, HAUSBERGER³² construiu, para estudos em laboratório, um M-D de 16 estágios, feito totalmente em titânio, com uma câmara isolada com cerâmica, para o eletrodo de tântalo platinizado. O M-D operou com sucesso, por cerca de 2000 horas, no 1º ciclo do processo PUREX²⁸. Posteriormente, SCHMJEDER⁷² construiu um M-D de 12 estágios, denominado 2B-EMMA (Elektro-Mehrstufen-Mischabsetzer), para o 2º ciclo de purificação do plutônio da planta de reprocessamento WAK (Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe), Alemanha^{9.10,28,31,73,74}.

Vários estudos foram realizados com o M-D eletrolítico de 16 estágios para a partição no 1º ciclo, variando parâmetros como: vazão das fases, relação de fases, concentração do TBP, velocidade de agitação, estágio de alimentação da f.a. e a corrente aplicada. Os autores⁷³ concluiram que:

- 1. com o aumento da concentração do HNO_3 de 1,2 para 1,9M houve um aumento no fator de separação do U/Pu de 100 para >4000;
- 2. este efeito foi mantido pelo decréscimo da corrente total aplicada de 2,2 para 1,08A;
- obtiveram um fator de separação U/Pu alto, de 7500, com uma corrente total de 1,2A e uma concentração de HNO3 de apenas 0,8M;
- 4. a velocidade de agitação alterou o fator de separação U/Pu; aumentando a agitação para 1100rpm, o fator de separação aumentou 2800 para 4800;
- 5. como a agitação da mistura não podia ser aumentada por alterar a hidrodinâmica do sistema, aumentaram o tempo de residência na câmara de mistura para a obtenção deste efeito, reduzindo os fluxos pela metade, com conseqüente aumento na eficiência dos estágios; nestas condições, o fator de separação U/Pu foi de 4800;
- não houve alteração no fator de separação Pu/U com o aumento do número de estágios de partição de 9 para 10;

7. nas concentrações de HDBP de 130 e 2160mg/L, as perdas de plutônio foram de 0,3 e 15%, respectivamente.

Este mesmo M-D eletrolítico de 16 estágios foi utilizado na partição U/Pu no 2° ciclo, onde a concentração do plutônio é cerca de dez vezes maior do que a do urânio.

Após estes estudos, FINSTERWALDER et al.²⁸ optaram pela utilização de um M-D de 12 estágios, o qual foi operado na instalação WAK, Alemanha, entre 1978 e 1979. Os resultados dos experimentos demonstraram o seu bom desempenho, com um fator de descontaminação gama total para o plutônio de $3x10^3$ a $6x10^4$, nos produtos contendo até 45gPu/L.

Na Figura 4.5⁹⁰ tem-se o esquema dos M-Ds eletrolíticos 1B-EMMA (a) e 2B-EMMA (b).

PETRICH et al.⁵⁹ em continuação aos estudos com eletro-redução em misturadores-decantadores, desenvolveram uma coluna pulsada eletrolítica ELKE (Elektrolysekolonne), a qual operou pela primeira vez, em 1982, na instalação PUTE (Plutoniumtestanlage) em Karlsruhe, Alemanha (Figura 4.6).

Esta coluna operou tanto na partição U/Pu no 1° ciclo de extração quanto no 2? ciclo de purificação do plutônio. Os testes indicaram a possibilidade de se efetuar a partição sem a adição de hidrazina, desde que a concentração de ácido nítrico fosse mantida abaixo de $0,1M^{59,72}$.

4.3.2. A oxidação do plutônio e a decomposição da hidrazina

Após a etapa de partição, o plutônio encontra-se, basicamente, no estado de oxidação (III), em solução com concentração de ácido nítrico de cerca de 0,2M, contendo hidrazina na concentração de aproximadamente 0,1M.







(b)

FIGURA 4.5: Esquema de um estágio do M-D 1B-EMMA (a) e do M-D 2B-EMMA (b), utilizados na partição eletroquímica U/Pu no 1º e no 2º ciclo, respectivamente⁹⁰.

.



FIGURA 4.6: Esquema da coluna pulsada eletrolítica ELKE, da instalação PUTE, em Karlsruhe, Alemanha³⁰.

Segundo ERTEL et al.²⁷, cerca de 12% da hidrazina presente na fase aquosa transforma-se em ácido hidrazóico. Portanto, deve-se promover a decomposição da hidrazina antes da etapa de concentração do produto plutônio, devido ao caráter explosivo do ácido hidrazóico^{18,74,32,52,26}. O processo de oxidação promove, igualmente, a oxidação do Pu(III) a Pu(IV).

Uma prática comum seria o uso de NaNO₂ ou NO₂ para ambas as funções. Entretanto, na utilização do NO₂, seria necessário um excesso de cerca de 5 a 10 vezes a quantidade estequiométrica. Isto significaria um grande problema, já que o oxidante deveria ser eliminado antes de cada extração, pois este é solúvel na f.o.. Além disso, a sua eliminação seria feita para a atmosfera, com a liberação de aerossóis com atividade alfa e beta. No caso do NaNO₂, haveria um aumento significativo do rejeito salino, altamente corrosivo.

Desta forma, pareceu lógica a escolha da técnica eletroquímica, devido ao seu baixo custo em relação ao processo químico convencional, além das pequenas proporções do equipamento e facilidade de controle e de manutenção.

SCHMIEDER et al⁷³. projetaram a célula eletrolítica como um reator de fluxo simples, com geometria segura contra a criticalidade. Como no caso do M-D eletrolítico, o próprio material de construção da célula (titânio) seria o catodo e para o anodo usaram placas de tântalo platinizado. Para facilitar a remoção do gás formado e proporcionar uma grande superfície anódica, o anodo deveria ser em forma de malha. Recomendaram utilizar uma relação anodo/catodo a maior possível, acima de 10, para evitar a redução do Pu(IV) no catodo^{10,28,73,90}.

Na Figura 4.7 tem-se um esquema da célula de oxidação ROXI (Reoxidationszelle), utilizada na instalação de reprocessamento WAK, Alemanha.

Como o hidrogênio é formado na reação, devido às altas densidades de corrente utilizadas, a aspersão de ar no espaço livre no topo da célula assegurou a diluição do H_2 , abaixo do limite de explosividade. Os limites de inflamabilidade e de explosividade, determinados em atmosfera de ar, à pressão atmosférica e temperatura ambiente, são de 4 e de 74,2% em volume⁸⁹, respectivamente. 8



FIGURA 4.7: Esquema da célula eletrolítica de oxidação ROXI da instalação WAK, Alemanha^{73,90}.

Após a decomposição da hidrazina, deve-se evitar a oxidação do plutônio a PuO_2^{2+} , causada pela presença de oxigênio gerado no anodo. Os pesquisadores, então, dividiram a célula em duas partes^{10,28,31,73,74}: na primeira, ocorreria a decomposição da hidrazina, usando uma alta densidade de corrente, da ordem de 23mA/cm²; na segunda, Pu(III) residual seria oxidado a Pu(IV), com uma densidade de corrente mais baixa, de cerca de 3mA/cm².

Os estudos realizados por BAUMGÄRTNER & SCHMIEDER^{10,73} levaram às seguintes conclusões:

- a decomposição da hidrazina segue uma reação de 1º ordem com uma densidade de corrente de até 1mA/cm²; acima desse valor pode ser descrita como de ordem zero, isto é, independe de sua concentração;
- a oxidação do Pu(III) é descrita como de ordem 0,7 e é conduzida abaixo do potencial de produção do oxigênio;
- 3. os coeficientes de transferência de massa, para a oxidação do Pu(III), aumentam com o aumento da concentração do HNO₃, de 1,28 para 1,52M, e com o aumento da densidade de corrente, de 0,35 para 8mA/cm².

Uma outra aplicação da oxidação eletrolítica é na decomposição da hidrazina utilizada na lavagem da solução orgânica, para a reutilização do solvente no processo. Convencionalmente, faz-se a lavagem da fase orgânica com solução de carbonato de sódio. Isto gera um rejeito de média atividade contendo, principalmente, nitrato de sódio, juntamente com pequenas quantidades dos produtos de degradação do solvente. A técnica de lavagem com hidrazina eliminaria o rejeito de média atividade, pela simples decomposição da hidrazina a nitrogênio por eletro-oxidação. A solução resultante seria concentrada c o pequeno volume residual transferido para o rejeito de alta atividade. Realizaram-se experimentos preliminares neste sentido pelos pesquisadores do IPEN⁴⁴, com resultados promissores.

5. MATERIAIS, MÉTODOS ANALÍTICOS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

5.1. Equipamentos

Foram utilizados os equipamentos especificados, a seguir, nos experimentos e no seu controle analítico:

-M-D CELESTE-I: capacidade total de 447mL; 16 estágios compostos de uma câmara de mistura (6,7mL), uma câmara de decantação (17mL) e uma câmara de distribuição da f.a.; opera com vazões de 200 a 800mL/h. Projeto executado pelo IPEN-CNEN/SP (Figura 5.1).

-bomba dosadora, tipo pistão, potência de 1/12HP, marca Parvalux, Inglaterra.

-bomba dosadora peristáltica, marca Milan, Brasil.

-bomba dosadora, tipo diafragma, modelo M5, marca Lewa, Alemanha.

-fototacômetro digital, modelo F45, marca Microtest, Brasil.

-motores de agitação blindados, potência de 1/25 HP, marca Diacti, Brasil.

- -fonte de corrente contínua, modelo TCA 50-05, voltagem de 0 a 50V, corrente de 0 a 5A, marca Tectrol, Brasil.
- -conjunto de 12 fontes de corrente contínua, voltagem de 0 a 12V, corrente de 0 a 200mA, marca Tectrol, Brasil.

COMISSAG MACIONAL LE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN



FIGURA 5.1: Esquema do M-D CELESTE-I, utilizado nas etapas de extração/lavagem do urânio e do plutônio e de reversão do urânio.

- -espectrofotômetro de absorção molecular de feixe duplo, modelo 25, com unidade registradora, marca Beckmann, EUA.
- -cromatógrafo a gás, modelo 3000, com detector de ionização de chama FID e coluna de vidro contendo 3% de OV-225 em Cromossorb W-DMCS, marca Varian, Brasil.
- -densímetro de precisão, marca Anton Paar, Áustria.
- -titulador potenciométrico tipo "Titroprocessor", modelo 632, marca Metrohm, Suíça.
- -colorímetro de feixe simples de fibra ótica, modelo PC 800, marca Brinkmann, EUA.
- -pHmetro, modelo E516, marca Metrohm, Suíça.
- -evaporador temporizado, marca Tectrol, Brasil.
- -agitador mecânico, modelo AD 8850, marca Donner, Brasil.
- -sistema de detecção alfa constituído de espectrômetro alfa, de 1024 canais, com detector de barreira de superfície, modelo 576, marca Ortec, EUA.

5.2. Reagentes

-fosfato de tri-n-butila (TBP), grau técnico, com as seguintes características^{29,76}:

peso molecular: 266,72 densidade (g/mL a 25°C): 0,973 índice de refração (n²⁵): 1,4245 ponto de fusão (°C): 80,0 calor específico (cal/g°C a 25°C): 0,41 calor latente de vaporização (cal/g.mol): 14 ponto de ebulição a 760 mmHg (°C): 289 ponto de ebulição a 1 mmHg (°C): 121 pressão de vapor 100°C (mmHg): ca 1,0 pressão de vapor a 25°C (mmHg): 0,006 ponto de fulgor(°C): 146,0 viscosidade a 30°C (mP): 29,5 viscosidade a 25°C (mP): 33,2 viscosidade a 20°C (mP): 37,4 solubilidade em água a 25°C (g/L): 0.39 solubilidade da água no TBP a 25°C (g/L): 64 procedência: França

-isoparafina 17/21, grau técnico:

densidade (g/mL a 20/4°C): 0.758 temperatura de auto-ignição (°C): 336,0 ponto de fulgor (°C): 57,0 viscosidade (cSt a 25°C): 1,53 viscosidade (cSt a 40°C): 1,22 ponto de fusão (°C): <-80,0 calor específico (cal/g°C): 0,57 miscibilidade em H₂O: imiscível tensão superficial (dina/cm a 25°C): 26,1 umidade (ppm): 100 procedência: UNIPAR, Comercial e Distribuidora S/A, Brasil.

-solução-estoque de nitrato de uranilo (item 5.2.1.1)

-solução-estoque de nitrato de plutônio (item 5.2.1.2)

Os demais reagentes usados nos experimentos foram de grau analítico.

5.2.1. Preparação das soluções-estoque

5.2.1.1. Solução de nitrato de uranilo

A solução de nitrato de uranilo foi obtida a partir da calcinação do diuranato de amônio (DUA), produzido na Usina Piloto de Purificação de Urânio do IPEN-CNEN/SP. O DUA, de pureza nuclear, foi calcinado durante 3 horas a 200° C e 5 horas a 800° C, obtendo-se o U₃O₈. Este foi dissolvido com HNO₃ a 80° C. Obteve-se uma solução contendo 440 gU/L e acidez livre de 1,53M.

5.2.1.2. Solução de nitrato de plutônio

Dissolveu-se cerca de 10g de plutônio (0,624 Ci), na forma de óxido (PuO_2) , com uma solução de HNO₃ 10M - HF 0,05M. Procedeu-se a dissolução em um balão acoplado a uma coluna de refrigeração, ambos em teflon. Na Figura 5.2 tem-se o conjunto de dissolução montado dentro de uma caixa de luvas. O banho de aquecimento utilizado consistiu de uma liga metálica composta de 50% de bismuto, 26,7% de chumbo, 13,3% de estanho e 10% de cádmio. Esta liga é utilizada, preferencialmente, devido ao aquecimento uniforme que proporciona por toda a superfície do balão com a qual esteja em contato.

Manteve-se o processo de dissolução por 4 horas e após o seu resfriamento, transferiu-se a solução para um balão volumétrico, ajustando-se, com solução de HNO3 0,1M, o volume para 500mL.

A composição isotópica, a concentração da solução e o tipo de análise realizado, estão descritas na Tabela 5.1 a seguir:



- FIGURA 5.2: Esquema de montagem do sistema de dissolução do plutônio, em caixa de luvas.

ANÁLISE	MÉTODO ANALÍTICO	RESULTADO
Composição	espectrometria	Pu-238: 0,0302
isotópica	de	Pu-239: 96,3881
(%)	massa	Pu-240: 3,4977
		Pu-241: 0,0834
Concentração de Pu	potenciometria	19,4
(g/mL)	espectrometria alfa	19,2
Concentração de HNO3	potenciometria	3,48
(M)		

 Tabela 5.1

 Composição da solução-estoque de nitrato de plutônio.

5.2.1.3. Solução orgânica de TBP-diluente

Preparou-se a solução orgânica utilizada nas operações de extração juntando-se 3 volumes de TBP com 7 volumes de isoparafina 17/21. Em seguida, lavou-se com uma solução de carbonato de sódio 5% em peso, na relação f.o.:f.a. = 10:1, por 30 minutos, para a eliminação dos produtos de degradação do TBP^{45,69,79}. Após um tempo de decantação de 60 minutos, separou-se as fases e a solução orgânica foi acidulada com HNO₃ 1M, na relação f.o.:f.a. = 10:1, sob agitação, por 30 minutos. Separou-se as fases após 60 minutos de decantação.

A análise por cromatografia gasosa indicou que os 28ppm do produto de degradação do TBP, o HDBP (ácido dibutil fosfórico), existentes antes da lavagem, foram reduzidos para menos de 5 ppm.

A concentração de TBP, 29,7%, foi determinada pelo método da densimetria de precisão⁵¹.

5.3. Métodos Analíticos

Os procedimentos analíticos, bem como todas as determinações, foram realizados nos laboratórios da Supervisão de Química Quente da Coordenadoria de Tecnologia Química do IPEN-CNEN/SP.

5.3.1. Determinação da acidez livre¹⁹

Determinou-se a acidez livre pelo método potenciométrico, tanto em soluções aquosas quanto orgânicas. O método baseia-se na titulação direta com solução padrão de hidróxido de sódio, após a complexação do urânio e/ou plutônio com oxalato de potássio, contendo o íon fluoreto para eliminação de possíveis interferentes. A sensibilidade do método é de 0,01M, com uma precisão de 3%.

5.3.2. Determinação da concentração de urânio

5.3.2.1. Determinação da concentração de urânio por espectrofotometria⁴

Faz-se a extração do urânio, da f.a., com metil-isobutil-cetona (hexona), após sua complexação com nitrato de tetrapropilamônio (TPAN) em nitrato de alumínio deficiente em ácido. Adiciona-se, então, um reagente cromogênico, o dibenzoilmetano (DBM) em piridina e faz-se a medida.

Em soluções orgânicas de urânio a análise é feita diretamente pela adição do DBM em piridina.

A leitura é feita no comprimento de onda de 410nm e o método aplica-se para a faixa de concentrações de 10 a $100\mu gU/10mL$ de solução. A sensibilidade do método é de $10^{-6}M$ com uma precisão de 2%.

5.3.2.2. Determinação da concentração de urânio por potenciometria¹⁹

O método baseia-se na complexação do íon uranilo UO_2^{2+} com uma solução de oxalato de potássio. Titula-se o ácido livre e a análise de urânio é feita após a adição de H_2O_2 , pela titulação indireta do H^+ liberado na reação de formação do peruranato. O método aplica-se na faixa de 5 a 150mgU/10mL, com uma precisão de 3%.

5.3.2.3. Determinação da concentração de U(IV) por espectrofotometria²

A amostra é preparada pela adição de uma solução de HNO₃ 0,05M/hidrazina 0.01M, para que não ocorra a oxidação do U(IV) a U(VI). A leitura é feita no comprimento de onda de 648nm.

O método é válido para concentrações de 0,5 a 20mg de U(IV)/10mL de solução, com uma sensibilidade de 0,01M e precisão de 1%.

5.3.3. Determinação da concentração de plutônio por espectrometria alfa⁹²

O método aplica-se à determinação do plutônio em concentração abaixo de 0,01mg/mL, tanto em fase aquosa quanto orgânica. Deve ser realizada em soluções puras, requerendo, para tanto, uma separação prévia dos demais actinídeos emissores alfa e dos produtos de fissão.

Após a separação do plutônio por extração com TTA-xileno (item 5.3.3.1) e reversão com solução de HNO₃ 8M (item 5.3.3.2), as fontes são preparadas por evaporação e calcinação de alíquotas das amostras.

Na análise por espectrometria alfa a contagem é feita nas seguintes energias do plutônio:

 Pu-239
 5,15 MeV (72,5%)

 5,13 MeV (16,8%)
 5,10 MeV (10,7%)

 Pu-240
 5,17 MeV (76%)

 5,12 MeV (24%)
 5,12 MeV (76%)

 4,86 MeV (24%)
 4,86 MeV (24%)

Devido à diferença pequena entre as energias do plutônio-239 c do plutônio-240, eles formam um único pico. Considera-se, para o cálculo da atividade específica, a composição isotópica da solução-estoque de plutônio, determinada por espectrometria de massa (Tabela 5.1).

O método apresenta uma sensibilidade de 1ngPu/L, com uma precisão de 6%.

5.3.3.1. Separação do plutônio por extração com TTA/xileno

O plutônio é extraído seletivamente com TTA/xileno de soluções nítricas contendo U(VI), Np(V), Am(III) e PFs. Inicialmente, reduz-se todo o plutônio a Pu(III) com solução de sulfamato de Fe(II) e hidroxilamina. Em seguida, reoxida-se o Pu(III) a Pu(IV) mediante a adição de nitrito de sódio.

5.3.3.2. Reversão do plutônio de soluções orgânicas de TBP-diluente

Faz-se a determinação de plutônio, cm soluções orgânicas de TBP-diluente contendo mais do que 2gU/L, após a separação por reversão seletiva do plutônio. Esta reversão é feita, com a redução do plutônio a Pu(III), com solução de sulfamato de Fe(II) e cloridrato de hidroxilamina, sendo que nestas condições o urânio permanece na f.o.. Em seguida, procede-se à separação do plutônio da fase aquosa reduzida por extração com TTA/xileno.

5.3.4. Determinação da concentração de hidrazina por colorimetria²

O método baseia-se no caráter de base fraca e de agente redutor da hidrazina em soluções aquosas.

Faz-se a determinação da concentração da hidrazina mediante a adição de um reagente de coloração (solução de n-dimetil-aminobenzaldeído 0,002M cm meio clorídrico/etanol). Após 15 minutos de reação, faz-se a leitura em comprimento de onda de 417nm. O U(VI) não interfere nas análises até uma relação U(VI)/hidrazina igual a 400 e o U(IV) até uma relação U(IV)/hidrazina de 140.

A sensibilidade do método é de 10^{-6} M com um precisão de 1%.

5.3.5. Determinação da concentração de ácido hidrazóico por colorimetria²

O método baseia-se na medida do complexo Fe³⁺, adicionado na forma de nitrato.
A leitura é feita em colorímetro num tempo máximo de 10 minutos, em comprimento de onda igual a 465nm.

O método se aplica no intervalo de 10^{-2} a 10^{-3} M, com uma precisão de 1,5%.

5.3.6. Determinação da concentração de nitrito por colorimetria³

O método baseia-se na formação de um composto azóico de coloração avermelhada produzido pelo reativo de Griess (ácido sulfanílico e α -naftilamina) na presença de ácido nitroso. Aplica-se à determinação do nitrito tanto em soluções aquosas quanto orgânicas, por espectrofotometria no comprimento de onda de 525nm.

O método é aplicado no intervalo de concentrações de 1 a $2\mu g NO_2^{-10} M L$, com sensibilidade de $10^{-6} M$ e precisão de 2%.

5.3.7. Determinação de HDBP⁴⁵ e de TBP⁵¹

22

A determinação da quantidade de ácido dibutil fosfórico (HDBP) (produto de degradação do TBP) foi feita por cromatografia gasosa, após a sua transformação em um composto volátil, mediante a metilação com diazometano. O método apresenta um erro relativo de 10% na faixa de 5 a 50ppm e de 3% na faixa de 50 a 500ppm de HDBP.

A determinação da concentração do TBP, em isoparafina 17/21, foi feita por densimetria de precisão. O método baseia-se na medida da variação da freqüência de um oscilador côncavo contendo a amostra. Somente este volume de amostra contido no oscilador influencia na freqüência. Existe uma relação direta entre a densidade e a freqüência. Por meio de uma curva de calibração determina-se a porcentagem em volume de TBP no diluente.

5.4. Arranjos Experimentais

5.4.1. Arranjo experimental utilizado nos estudos com a célula unitária eletrolítica

Os experimentos foram realizados em bancada (Figura 5.3), utilizando-se soluções aquosas e orgânicas de nitrato de uranilo e solução eletrolítica composta de HNO₃ 0,2M/hidrazina 0,2M. A alimentação das soluções foi feita por uma bomba dosadora e a corrente foi aplicada ao sistema, através de uma fonte de corrente contínua. Um motor com uma pá de agitação promoveu o contacto entre as fases.

5.4.1.1. A célula unitária eletrolítica

Uma célula unitária é um pré-requisito importante no desenvolvimento de equipamentos de extração. No caso de misturadores-decantadores corresponde a um estágio, sendo composto de uma câmara de mistura, onde é feito o contato entre as fases aquosa e orgânica sob agitação, e uma câmara de decantação, onde ocorre a separação destas fases.

A célula unitária eletrolítica utilizada para os estudos preliminares do projeto do M-D eletrolítico, foi projetada com base nas células utilizadas por HAUSBERGER³², nos seus estudos de partição U/Pu. O titânio, apesar de apresentar uma taxa de corrosão maior em comparação com os outros materiais, tem a vantagem de ter um custo relativamente mais acessível, sendo o escolhido como catodo. Usou-se, como anodo, uma lâmina de platina de 0,5mm de espessura.

A câmara de decantação, em forma retangular, proporciona uma maior superfície catódica, necessária para o processo de redução do plutônio. Parte desta câmara recebeu um isolamento para que se pudesse alojar o anodo. Utilizou-se o PTFE (teflon) como isolante, em substituição à cerâmica normalmente utilizada³², por demonstrar boa resistência tanto à radiação quanto ao ataque químico. A localização da câmara do anodo evita tanto o contato do eletrodo com a f.o. quanto a turbulência nesta região. A corrente é aplicada através de





uma fonte de corrente contínua. Para o sistema de agitação, optou-se pela pá indicada na Figura 5.4a, por apresentar uma agitação mais eficiente e uniforme do que a normalmente utilizada no M-D CELESTE-I¹⁶ (Figura 5.4b).

Na Figura 5.5 tem-se o desenho detalhado da célula unitária eletrolítica, com as suas principais características.

5.4.2. Arranjo experimental utilizado nos estudos preliminares com o misturadordecantador MIRELE

Simulou-se o processo de partição utilizando-se soluções de nitrato de uranilo e solução eletrolítica composta de HNO₃ 0,2M/hidrazina 0,2M. Alimentaram-se as soluções com bombas dosadoras e aplicou-se a corrente, em cada um dos estágios, por meio de um conjunto de microfontes de corrente contínua (Figura 5.6)

5.4.3. Arranjo experimental utilizado nos estudos de partição U/Pu

Devido à alta toxicidade do plutônio, o arranjo para os experimentos de partição foi feito em caixa de luvas. A montagem visou atender às necessidades de utilização dos fluxogramas propostos, ou seja, o 2º ciclo de separação do plutônio e o tratamento de combustíveis para refabricação de combustíveis tipo MOX, devendo, portanto, possuir flexibilidade em termos de operação (Figura 5.7). Utilizou-se o M-D Celeste-l para a extração conjunta U-Pu e para a reversão do urânio. Para a partição U/Pu utilizou-se o M-D eletrolítico MIRELE, em ambos os fluxogramas estudados. A célula eletrolítica de oxidação CELOX foi utilizada nas etapas de oxidação do plutônio e de decomposição da hidrazina. As soluções "frias" foram alimentadas externamente por meio de bombas dosadoras. O sistema "air-lift" foi utilizado para o transporte das soluções dentro da caixa de luvas. Todas as vazões foram controladas através de medidas realizadas em buretas volumétricas. As fontes que fornecem as correntes para o M-D MJRELE e para a CELOX se encontram na unidade



FIGURA 5.4: Pás de agitação utilizadas no M-D MIRELE (a) e no M-D CELESTE-I (b).



FIGURA 5.5: A célula unitária eletrolítica, com suas principais características.





4

•

:

1



- T.1 Solução aquosa de Alimentação
- T.2 Rejeito Aquoso da Extração
- T.3 Produto Orgânico U-Pu
- T.4 Solução Orgânica para Recuperação
- T.5 Produto Pu
- 1 M-D CELESTE-I
- 2 M-D MIRELE
- 3 CELOX
- 4 Bomba de Alimentação
- 5 Bureta de Medição
- 6 Motor de Agitação

FIGURA 5.7: Arranjo experimental utilizado nos estudos de partição U/Pu: a caixa de luvas CLPu. de apoio, junto aos tanques de soluções e bombas (Figura 5.8). Após os testes dos equipamentos e linhas com a caixa de luvas aberta, procedeu-se ao seu fechamento, realizando-se os testes de estanqueidade.

5.4.4. Arranjo experimental utilizado nos experimentos com a célula eletrolítica de oxidação CELOX

Realizaram-se experimentos em bancada utilizando-se soluções de ácido nítrico e hidrazina com concentrações variadas. Alimentou-se a solução na célula cletrolítica de oxidação (CELOX) por meio do sistema "air-lift", controlando-se a vazão da solução em 1700mL/h através do fluxo de ar de 80NL/h, controlado por um rotâmetro. Desta forma, circulou-se a solução na CELOX até a completa decomposição da hidrazina, mediante aplicação de uma corrente ao sistema (Figura 5.9). Calculou-se, então, o tempo de residência (t_r) , conforme a expressão:

$$t_{\rm r} = 60 \frac{V_{\rm CELOX}}{v_{\rm a}}$$
$$t_{\rm r} = 60 \frac{250}{1700}$$

$$t_{\rm T} = 8.8 \, {\rm min}$$

onde:

 V_{CELOX} = capacidade volumétrica da célula eletrolítica de oxidação (mL) v_a = vazão da solução aquosa (mL/h)



- ① Tanque de Alimentação das Soluções "Frias"
- (2) Bomba Peristáltica
- ③ Bomba de Diafragma
- (4) Fonte de Corrente Contínua
- 5 Rotâmetro de Ar
- (6) Compressor de Ar
- ⑦ Controle da Velocidade dos Motores de Agitação dos M-Ds
- (8) Buretas de Medição
- (9) Conjunto de 12 Fontes de Corrente Contínua





5.4.4.1. A célula eletrolítica de oxidação CELOX

Tanto a oxidação da hidrazina quanto a do plutônio foram feitas eletroquimicamente. A célula utilizada nos experimentos, CELOX (Célula ELetrolítica de OXidação), pode ser vista na Figura 5.10 juntamente com as principais características, relevantes para o processo de oxidação.

A célula CELOX foi construída em aço inoxidável, com a parte interna em titânio, que funciona como catodo. É composta de quatro compartimentos com isolamento em PTFE (teflon), onde são alojados os eletrodos (anodo), que consistem de malhas de titânio platinizado. A relação anodo/catodo é da ordem de 10, para evitar a redução do plutônio no catodo.

Evitou-se o acúmulo do H_2 dentro da célula, pela aspersão de ar na parte superior do equipamento.



FIGURA 5.10: Esquema da célula eletrolítica de oxidação CELOX, com suas principais características.

6. DADOS EXPERIMENTAIS

6.1. Experimentos com a Célula Unitária Eletrolítica

Realizaram-se experimentos utilizando-se uma f.a. estacionária de nitrato de uranilo/hidrazina de concentrações variadas, para uma avaliação inicial do comportamento eletroquímico do urânio. Em seguida, realizaram-se experimentos com fluxos contínuos de f.a. e de f.o., para simular o processo eletroquímico em um M-D. Avaliaram-se os experimentos através da quantidade de U(IV) formado.

6.1.1. Influência do tempo de eletrólise, da corrente aplicada e da concentração de urânio na formação do U(IV)

A composição das soluções utilizadas nos experimentos encontra-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1

Composição das soluções utilizadas nos experimentos de fase aquosa estacionária, com a célula unitária eletrolítica.

Solução aquoșa	[UO ₂ (NO ₃) ₂] (gU/L)	[H ⁺] (M)	[N2H5NO3] (M)
U-1	22,79	0,99	0,19
U-2	10,36	1,01	0,20
U-3	67,25	0,98	0,20

Na Figura 6.1 tem-se os gráficos representativos dos resultados do estudo sobre a influência da concentração de urânio, da corrente aplicada e do tempo de eletrólise na formação do U(IV).

A solução aquosa foi colocada na célula com um volume (V) de 80mL, referente às câmaras de mistura e de decantação, com agitação na câmara de mistura. Nestas condições, considerou-se como superfície catódica ativa (S_C) a superfície do catodo da câmara de decantação em que a fase aquosa estava em contacto. O valor de 54cm² foi calculado a partir das dimensões da câmara de decantação da célula eletrolítica unitária (Figura 5.5) e do volume de solução no decantador (V_D=49cm³). Utilizou-se uma superfície anódica de 8cm².

Calculou-se o valor da superfície catódica específica⁷²:

$$\Omega_{\rm C} = \frac{{\rm S}_{\rm C}}{{\rm V}} = \frac{{\rm S}_{\rm 4}}{{\rm 49}}$$

 $\Omega_{\rm C} = 1,10 {\rm cm}^2/{\rm mL}$

onde:

 $\Omega_{\rm C}$ = superficie catódica específica (cm²/mL)

 S_C = superfície catódica ativa (cm²)

V_D = volume da solução aquosa na câmara de decantação (mL)

Verificou-se que os três fatores estudados implicam num aumento da concentração do U(IV) e que todas as curvas, para diferentes concentrações de urânio, apresentam comportamento similar. Observou-se que, pela tendência das curvas, não se atingiu a concentração máxima de U(IV) no tempo de 30 minutos, para as correntes estudadas.





COMISSÃO MACIONAL LE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Determinou-se a constante de velocidade média (β_m) de formação do U(IV) pela expressão a seguir⁷², a partir dos valores iniciais e dos valores finais obtidos para o urânio em cada experimento, com corrente de 500mA:

$$B_{m} = \ln \frac{[U(VI)]_{j}}{[U(VI)]_{f}} \cdot \frac{V_{D}}{S_{C} \cdot t_{r}}$$

 $\beta_{\rm m} = 0,006 \text{ cm/min}$

onde:

$$\begin{split} &[U(VI)]_i = \text{concentração inicial de } U(VI) (g/L) \\ &[U(VI)]_f = \text{concentração final de } U(VI) (g/L) \\ &V_D = \text{volume da câmara de decantação} = 49\text{cm}^3 \\ &S_C = \text{superficie catódica ativa da câmara de decantação} = 54\text{cm}^2 \\ &t_r = \text{tempo de residência} = 30\text{min} \end{split}$$

6.1.2. Influência da superfície anódica (SA) na formação do U(IV)

Utilizando-se fases aquosas estacionárias, contendo diferentes concentrações de urânio (Tabela 6.1), verificou-se a influência causada pela variação da superfície do anodo na quantidade de U(IV) formado, variando-se a corrente aplicada de 100 a 500mA.

Sendo a superfície catódica calculada anteriormente de 54cm^2 , variou-se a superfície de contato do anodo com a solução aquosa, pela variação da altura de imersão do eletrodo dentro da solução, de modo a obter diferentes relações de superfícies catodo/anodo. As superfícies anódicas (S_A) estudadas foram: 4, 8 e 12cm^2 .

Verificou-se, pelos perfis obtidos (Figura 6.2), que para as três superficies anódicas estudadas, os perfis do urânio apresentaram o mesmo comportamento com relação à quantidade de U(IV) formado, o qual aumenta de acordo com o aumento da corrente aplicada. Portanto, como não foi observada uma diferença significativa na quantidade de U(IV) formado utilizou-se, nos demais experimentos, uma superficie anódica de 8 cm^2 , o que fornece uma relação catodo/anodo (R_A^C) de 6,75.

6.1.3. Influência da concentração inicial de urânio na formação do U(IV)

Ainda empregando uma f.a. estacionária, verificou-se a quantidade de U(IV) formado em relação à variação da concentração inicial de urânio. Mantendo-se as condições do experimento anterior, com uma relação catodo/anodo igual a 6,75, notou-se que em soluções com concentração inicial de urânio mais baixa tem-se uma formação de U(IV) maior, o que pode ser visto nos resultados apresentados na Figura 6.3. Isto se deve tanto à reação de oxidação do urânio no anodo quanto pela sua reação com o íon nitrito.

6.1.4. Influência da relação de fases orgânica/aquosa (R_a^0) na formação do U(IV)

Nestes experimentos foram utilizados fluxos contínuos de f.a. c de f.o., simulando-se um M-D em operação, sob condições de eletrólise. A f.o. foi carregada com urânio, em concentrações variadas (Tabela 6.2), e a solução eletrolítica (f.a.), consistiu de uma solução nítrica com acidez de 0,20M e com concentração de hidrazina de 0,20M. Procurou-se manter o mesmo valor da superfície ativa do catodo utilizada nos experimentos anteriores, ou seja, $\Omega_C = 1,10 \text{ cm}^2/\text{mL}$ (item 6.1.1). A relação de superfícies dos eletrodos foi mantida, também, em 6,75.









Tabela 6.2

Composição das soluções utilizadas nos experimentos de fluxos contínuos, com a célula unitária eletrolítica.

Solução orgânica	[UO ₂ (NO ₃) ₂] (gU/L)	[H ⁺] (M)
U-4	11,15	0,12
U-5	32,11	0,13

Os estudos foram realizados com relações volumétricas entre as fases orgânica e aquosa (R_a^0) de 1 e 5 e vazões de f.o. de 200 e 300mL/h.

Observando-se os perfis mostrados na Figura 6.4, pode-se verificar que tanto na vazão de 200mL/h quanto 300mL/h, com relação de fases igual a 1, atinge-se o equilíbrio na formação do U(IV) com um tempo de cerca de 25min. Com isto, definiu-se o tempo de residência (t_r) , necessário para os cálculos de dimensionamento do misturador-decantador eletrolítico.

Com a relação $R_a^0 = 5$ não se atingiu o equilíbrio em tempo satisfatório.

6.2. Projeto do Misturador-Decantador Eletrolítico MIRELE

Pelos resultados obtidos com a célula unitária eletrolítica, tornou-se possível projetar o M-D eletrolítico, denominado MIRELE (MIsturador de Redução ELEtrolítica), usando o conceito do misturador-decantador CELESTE-I, objetivo deste trabalho.

A base para o projeto foi o tempo requerido para se ter uma formação máxima de U(IV), conforme os resultados obtidos no experimento representado na Figura 6.4.

٩.

. .

.

.

p





Procurou-se manter no dimensionamento, um compromisso entre as dimensões da célula unitária e os resultados obtidos na eletrólise de soluções de urânio. Estes definiram o tempo de residência, isto é, o tempo necessário para que ocorresse, simultaneamente, o processo completo de reversão e redução.

Manteve-se a mesma geometria da célula unitária devido a duas necessidades fundamentais: facilitar a construção do equipamento e, principalmente, manter a maior superfície catódica possível. Além disso, usou-se a experiência já adquirida com o misturador-decantador CELESTE-I, que sempre se mostrou eficiente, confiável e, suficientemente, flexível.

6.2.1. Definição do número de estágios

Pela avaliação dos trabalhos realizados por SCHMIEDER et al.^{73,74}, verificou-se que para uma retenção de 0,1% de plutônio na f.o. após a partição, somente oito estágios eram suficientes para o processo.

RAMANUJAM et al.⁶⁷ estudaram a partição U/Pu pela redução do Pu(IV) com nitrato de U(IV). Seus resultados indicaram que seis estágios eram suficientes para a redução, mantendo o Pu(III) estável. Observaram, também, que um aumento no número dos estágios resultaria na oxidação do Pu(III), aumentando as perdas de plutônio.

Analisando-se os dois trabalhos e os resultados obtidos com a célula unitária eletrolítica, concluiu-se que, para a construção do M-D MIRELE, oito estágios garantiriam a eficiência global do sistema.

6.2.2. Dimensionamento da câmara de mistura

Pelos resultados obtidos nos experimentos com a célula unitária eletrolítica, temse que o tempo de residência total de 25 minutos é o mais adequado para se atingir uma formação constante de U(IV) (Figura 6.4). Considerando um M-D de oito estágios, tem-se que o tempo de residência para a câmara de mistura deve ser de cerca de 3,2 minutos, ou seja:

$$t_r = \frac{t_{rt}}{n} = \frac{25}{8}$$

 $t_{\rm T} = 3,2 \, {\rm min}$

onde:

t_r = tempo de residência (min)
 t_{rt} = tempo de residência obtido nos experimentos (min)
 n = número de estágios

60

Pela expressão do tempo de residência calculou-se o volume útil requerido para a câmara de mistura, a saber:

$$t_{r} = \frac{V_{M}}{v_{a} + v_{o}} \times 60$$
$$V_{M} = t_{r} (v_{a} + v_{o}) / 60$$
$$V_{M} = 3,2 (200 + 200) / V_{M} = 21,5 \text{mJ}.$$

onde:

 t_r = tempo de residência (min)

 V_{M} = volume da câmara de mistura (mL)

 v_a , $v_o = vazão$ das fases aquosa e orgânica, respectivamente (mL/h)

A partir desse volume calculado, estimaram-se as dimensões da câmara de mistura, verificando-se a validade das medidas pelo método de WILLIAMS et al.⁹¹.

As dimensões estimadas para a câmara de mistura foram:

- base quadrada de lado $l_M = 21,5mm$ - altura $h_M = 46,5mm$

Admitindo-se as densidades da fases aquosa (ρ_a) e orgânica (ρ_o) como iguais a 1,000g/cm³ e 0,823g/cm³, respectivamente, pode-se calcular a densidade da emulsão (ρ_e), considerando-se a fração de volume (f), de cada fase no misturador, para uma relação de tases (R_a^o) igual a 1:

$$f_a = v_a / (v_a + v_o) = 1/2$$

$$f_0 = v_0/(v_a + v_0) = 1/2$$

e, portanto:

$$\rho_{e} = f_{a}(\rho_{a}) + f_{0}(\rho_{0})$$

$$\rho_{e} = 1/2(1,000) + 1/2(0,823)$$

$$\rho_{e} = 0,912g/cm^{3}$$

Admitindo-se, inicialmente, que a altura da saída da emulsão está à meia altura da câmara de mistura, ou seja, $h_e = 23,2mm$, a distância (h_1) entre a saída da emulsão e a saída da f.o. no decantador, será igual a 23,3mm (Figura 6.5).

Por um balanço das pressões exercidas no orificio de passagem da emulsão entre o misturador e o decantador, e admitindo-se que a interface está abaixo deste orificio, calculou-se o nível da emulsão no misturador (h₂), acima do orificio de passagem da emulsão, pela expressão⁹¹:

 $h_2 \cdot \rho_e = h_1 \cdot \rho_0$ $h_2 = \frac{(\rho_0) (h_1)}{\rho_e} = \frac{(0,823) (2,33)}{0,912}$

 $h_2 = 21,0mm$

Como h_2 é menor do que h_1 , garante-se uma queda livre da solução orgânica do decantador n para o misturador n+1, evitando-se que a emulsão do misturador n retorne ao decantador n-1 ou impeça que a solução do decantador n+1 caia no misturador n (refluxo interno). Na Figura 6.6 tem-se um esquema para a demonstração dos fluxos das fases dentro de um misturador-decantador de múltiplos estágios.

Portanto, os cálculos indicaram que as medidas estimadas para a câmara de mistura do M-D MIRELE estão corretas.



FIGURA 6.5: Esquema demonstrativo para a obtenção da altura da emulsão (h₂) na câmara de mistura.



FIGURA 6.6: Esquema representativo dos fluxos das fases em um misturador-decantador de n estágios.

6.2.3. Dimensionamento da câmara de decantação

A emulsão que deixa a câmara de mistura é distribuída na forma de um triângulo na câmara de decantação⁹¹, como pode ser visto na representação à Figura 6.7. Esta emulsão distribui-se tanto acima quanto abaixo da interface. O projeto do decantador baseia-se no princípio de que o triângulo não deve se estender sobre toda a área da interface, pois qualquer aumento na vazão das fases pode refletir sobre o seu comprimento, provocando um aumento na altura do triângulo. Isto resultaria na perda da f.a. pela saída do solvente e na perda do solvente pela saída da f.a..



FIGURA 6.7: Esquema representativo do comportamento da emulsão na câmara de decantação.

Como nos experimentos com a célula unitária não se verificou perda de solução nas vazões estudadas, concluiu-se que as dimensões do decantador em relação ao misturador eram adequadas para evitar o problema. Desta forma, manteve-se a relação de volumes entre a câmara de mistura e de decantação da célula unitária:

 $V_{M}/V_{D} = 67,47/113,88 = 0,65$

onde V_M e V_D são os volumes das câmaras de mistura e de decantação (em mL), respectivamente.

Desta forma, considerando-se o volume da câmara de mistura do M-D MIRELE e a relação volumétrica entre as câmaras da célula unitária, calculou-se o volume da câmara de decantação:

$$V_{\rm D} = V_{\rm M}/0,65 = 21,5/0,65$$

 $V_{D} = 33,0mL$

onde VD é o volume da câmara de decantação do misturador-decantador MIRELE.

Tendo-se, como base, as medidas já definidas para a câmara de mistura, chegouse aos seguintes valores para a largura (I_D) e para a altura (h_D) da câmara de decantação:

 $h_D = h_M = 21,5mm$ $h_D = h_M = 46,5mm$

e, como:

 $V_D = l_D x c_D x h_D$

pode-se calcular o seu comprimento (cD):

 $c_{D} = \frac{V_{D}}{h_{M} \times l_{M}} = \frac{33,0}{46,5 \times 21,5}$

 $c_{\rm D} = 33,0 {\rm mm}$

6.2.4. Dimensionamento da câmara do anodo

A finalidade da câmara do anodo é somente manter o eletrodo isolado. Assim, foi dimensionado de acordo com o tamanho do eletrodo, uma lâmina de platina de 40,0 x 10,0 x 0,5mm, e da espessura do isolante utilizado, que foi de 2,5mm. Desta forma, a lâmina de platina e o isolante somam 15,0mm. Admitindo-se um espaço de 2,0mm de cada lado do eletrodo, a câmara pode ter 19,0mm de comprimento (c_A).

Sabendo-se que o lado do decantador (I_D) mede 21,5mm, a largura da câmara do anodo (I_A) já está pré-estabelecida, por serem adjacentes.

O nível inferior da câmara do anodo deve ser mantido abaixo do nível da câmara de decantação, para assegurar que somente a f.a. entre em contato com o eletrodo e que não haja turbulência nesta região. Obedecendo-se à proporcionalidade entre as dimensões da célula unitária eletrolítica, calculou-se a altura (h_A) em 76,5mm.

As dimensões requeridas para a câmara do anodo foram:

 $l_{A} = l_{D} = 21,5mm$ $h_{A} = 76,5mm$ $c_{A} = 19,0mm$

onde l_A , h_A e c_A são a largura, a altura e o comprimento da câmara do anodo, respectivamente.

6.2.5. Dimensionamento dos orifícios de passagem das fases

No M-D as perdas de carga que ocorrem nos orifícios de passagem das fases não são cumulativas. Portanto, a localização e o tamanho destes orifícios podem ser iguais ao longo de todo o M-D.

O posicionamento e a dimensão dos orifícios também foram determinados de acordo com a proporcionalidade das dimensões da célula unitária, encontrando-se os seguintes valores:

-diâmetro dos orificios, $\emptyset_0 = 4,0mm$ -altura do orificio de passagem da fase orgânica, h^o=46,5mm -altura do orificio de passagem da fase aquosa, h_a=2,0mm A validade da altura do orifício de passagem da emulsão (h_e), inicialmente estimada em 23,2mm, será verificada, a seguir, através do cálculo do nível da interface na câmara de decantação. A proporcionalidade, neste caso, não é válida por se tratar de um conjunto de estágios consecutivos.

6.2.6. Cálculo do nível da interface na câmara de decantação

O cálculo do nível da interface permite verificar se o valor calculado para a altura dos orificios entre as câmaras foi adequado.

A interface na câmara de decantação é controlada pela altura dos orificios de passagem das fases entre as câmaras, pela densidade das fases e pelo nivelador colocado na saída da f.a.. Se o nível da interface de uma câmara de decantação estiver acima da saída da emulsão, o nível precedente estará abaixo. Assim, fixando-se a saída da fase aquosa na primeira câmara, por meio do nivelador, na altura do orificio da emulsão, as interfaces das câmaras precedentes estarão abaixo desta altura.

Assumindo, portanto, esta última condição e, considerando as dimensões definidas em projeto, pode-se calcular o nível médio das interfaces nas câmaras de decantação (x_i) , exceto na câmara de saída da f.a., utilizando-se as densidades aproximadas das fases em cada estágio.

Pelo balanço das pressões exercidas no orifício de passagem da emulsão e, considerando-se uma perda de carga no orifício de passagem da fase aquosa (Figura 6.8), tem-se que:

 $(B + h_2)\rho_e - (z)\rho_e = (B + h_1)\rho_0 - (x_n)\rho_0 + (x_n)\rho_a - (z)\rho_a$

onde:

- x_n = nível da interface acima do orifício de passagem da fase aquosa (mm)
- B = altura entre o orificio de passagem da emulsão acima do orificio de passagem da fase aquosa (mm)
- h_1 = altura do nível do solvente acima do orifício da emulsão, no decantador (mm)
- h₂ = altura da solução acima do orifício de passagem da emulsão, no misturador (mm)
- z = altura do orifício de passagem da fase aquosa (mm)
- ρ_a = densidade da fase aquosa (g/cm³)
- ρ_0 = densidade da fase orgânica (g/cm³)
- ρ_e = densidade da emulsão (g/cm³)

A partir dessa expressão, calculou-se o nível da interface x_n , considerando-se os valores apresentados na Figura 6.8:

$$x_{n} = \frac{(B + h_{2} - z) \rho_{e} - (B + h_{1}) \rho_{0} + (z) \rho_{a}}{2}$$

Pa(n) = Po(n)

$$x_n = \frac{(21,2+21,0-2,0)0,912 - (21,2+23,3)0,823 + 2,0(1,000)}{(21,2+21,0-2,0)0,912 - (21,2+23,3)0,823 + 2,0(1,000)}$$

1,0 - 0,823

 $x_n = 11,5mm$

O nível da interface, a partir do fundo da câmara, iD, é dado por:

 $i_{\rm D} = x_{\rm n} + z = 11,5 + 2,0$

 $i_{\rm D} = 13,5 {\rm mm}$



FIGURA 6.8: Esquema demonstrativo para a determinação do nível da interface na câmara de decantação.

Como i_D é menor que h_e , isto é, a interface encontra-se abaixo do orifício de passagem da emulsão, o valor escolhido para a altura dos orifícios de passagem da emulsão está correto. O valor de x_i é determinado para um misturador-decantador estático, sem fluxos contínuos das fases. Durante a operação, o nível da interface é controlado, também, pelo nivelador da saída da fase aquosa e pela velocidade de agitação.

6.2.7. Dimensões e características do M-D MIRELE

Na Figura 6.9 tem-se os dados de projeto do M-D MIRELE com as características mais significativas para o processo eletroquímico.

6.3. Estudos Preliminares com o Misturador-Decantador MIRELE

Antes de se iniciarem os experimentos de partição com soluções simuladas de urânio e de plutônio em caixa de luvas, estudou-se, em bancada, os comportamentos eletrolítico e hidrodinâmico do M-D MIRELE, utilizando-se soluções puras de nitrato de uranilo.

Controlou-se, simultaneamente: a interface, através do nivelador externo e da agitação, a distribuição das correntes ao longo do M-D e os fluxos adequados para se atingir uma estabilidade hidrodinâmica.

Estudaram-se as mesmas vazões estabelecidas nos experimentos com a célula unitária, 200 e 300mL/h, com uma relação de fases igual a 1 (item 6.1.4). Utilizando-se um nivelador na saída da fase aquosa (estágio 1), pode-se controlar as interfaces nas câmaras de decantação. Procurou-se manter a interface pouco abaixo da altura do orifício da emulsão ($h_e = 23,2mm$) para que se pudesse ter uma boa superfície catódica.



FIGURA 6.9: O M-D eletrolítico MIRELE, com suas principais características.
Estabeleceu-se uma velocidade de agitação de 1000rpm, após a observação do comportamento das soluções aquosa e orgânica nas saídas do M-D MIRELE. Velocidades de agitação acima de 1100rpm apresentavam um turbilhonamento exagerado na câmara de mistura, com perdas de solução pela parte superior do M-D. Além disso, as soluções que deixavam o M-D apresentavam-se emulsionadas, indicando que o tempo de decantação não era suficiente para a separação adequada das fases.

Admitindo-se que o nível da interface i_D (Figura 6.8), durante o processo, possa ser mantido logo abaixo da altura do orificio de passagem da emulsão, por meio do nivelador colocado na saída da fase aquosa e pela velocidade de agitação, e considerando-se as dimensões da câmara de decantação, calculou-se os valores para o volume da f.a. (V_{Da}), a superfície catódica (S_{Ca}), a superfície ativa do catodo (Ω_{Ca}) e a relação de áreas entre o catodo e o anodo (R_A^C). Os valores encontrados foram:

 $V_{Da} = 16,4mL$ $S_{Ca} = 27,0cm^{2}$ $\Omega_{Ca} = 1,65cm^{2}/mL$ $R_{A}^{C} = S_{C}/S_{A} = 6,75 \text{ [para uma superfície anódica (S_{A}) de 4cm^{2}]}$

Em todos os experimentos, a solução eletrolítica foi constituída de 0,2M $HNO_3/0,2M N_2H_5NO_3$, concentrações estas definidas nos experimentos com a célula unitária eletrolítica. Variou-se a corrente aplicada em cada câmara de modo a verificar a sua influência na formação do U(IV) dentro do M-D. A corrente total utilizada, inicialmente, foi de cerca de 1,2A. As concentrações de urânio nos experimentos foram altas para que se pudesse ter uma melhor visualização do seu comportamento e devido aos limites de detecção nas análises do U(IV).

No primeiro experimento verificou-se, principalmente, o comportamento hidrodinâmico do M-D MIRELE. Utilizou-se uma solução orgânica carregada com nitrato de uranilo, com uma concentração de 45,63gU/L e acidez livre 0,19M. Na Figura 6.10 temse os resultados do experimento. Com uma vazão de 300mL/h, para ambas as fases $(R_a^{0}=1)$, observou-se uma concentração baixa do U(IV) ao longo do M-D para uma



FIGURA 6.10: Perfis de concentração do M-D MIRELE: avaliação do comportamento hidrodinâmico.

distribuição crescente da corrente no sentido do estágio 1 para o estágio 8. Alcançou-se uma estabilidade hidrodinâmica com as vazões estudadas e com uma velocidade de agitação de 1000rpm.

No segundo experimento (Figura 6.11), as correntes aplicadas foram alteradas, de modo a se poder verificar a sua influência na formação do U(IV). Conseqüentemente, aumentou-se a concentração do urânio na solução de alimentação, 73,44gU/L, para se ter uma melhor visualização do comportamento do U(IV). Aplicou-se uma corrente decrescente do estágio 1 para o 8. A formação do U(IV) mostrou-se dependente da quantidade e da forma de distribuição da corrente aplicada, apresentando uma queda acentuada da concentração do U(IV) à medida em que se diminuiu a corrente.

No terceiro experimento manteve-se a mesma distribuição das correntes aplicadas no primeiro experimento, isto é, uma corrente mais alta na entrada da f.a. (estágio 8) decrescendo no sentido do estágio 1, e utilizou-se uma solução orgânica com 73,63gU/L e acidez livre de 0,19M. Alterou-se as vazões de 300 para 200mL/h em ambas as fases. Pelos perfis na Figura 6.12, verificou-se que a concentração de U(IV) permaneceu baixa em todo o M-D, atingindo um valor máximo de 3,0gU(IV)/L no estágio 1, apesar do aumento da concentração do urânio na alimentação e do aumento do tempo de residência de 2,15 para 3,23 minutos por estágio. Portanto, a distribuição das correntes não foi adequada.

Já no quarto experimento, representado através dos perfis da Figura 6.13, utilizou-se uma solução orgânica contendo 74,77gU/L e acidez de 0,21M e verificou-se que, fixando uma corrente mais alta na entrada da f.o. (estágio 1), a concentração de U(IV) também é maior, o que é favorável em termos de se assegurar a redução do plutônio na saída da f.a.

Verificou-se, também, que o M-D MIRELE apresentou um bom comportamento hidrodinâmico, mantendo-se estável nas condições estudadas.

Assim, baseando-se na distribuição das correntes e nas vazões utilizadas para as fases nesse quarto experimento, iniciaram-se os estudos de avaliação do M-D MIRELE na partição eletroquímica.



FIGURA 6.11: Perfis de concentração do M-D MIRELE: avaliação da distribuição das correntes.



FIGURA 6.12: Perfis de concentração do M-D MIRELE: avaliação dos fluxos aquoso e orgânico.



FIGURA 6.13: Perfis de concentrações do M-D MIRELE: avaliação das correntes aplicadas.

6.4. Estudo das Etapas de Extração/Lavagem e de Partição U/Pu na Purificação do Plutônio no 2º Ciclo

No reprocessamento de combustíveis de reatores tipo PWR convencionais, a concentração de urânio no 2º ciclo de purificação do plutônio situa-se abaixo de 2,0g/L, para uma concentração de plutônio cerca de dez vezes maior. Entretanto, estudou-se a partição com diferentes concentrações de urânio para melhor avaliar a sua influência no processo. A concentração de plutônio foi estabelecida em 75mg/L, em conseqüência da disponibilidade de soluções de plutônio no laboratório.

No primeiro experimento, utilizou-se uma solução de nitrato de plutônio pura e procedeu-se a extração/lavagem e reversão eletroquímica. O objetivo foi o de obter um parâmetro de comparação para o comportamento do plutônio em ausência de urânio, com a redução do plutônio somente por via eletroquímica. Nos demais experimentos, utilizaram-se soluções de urânio e plutônio, procedendo-se ao ajuste das condições de operação. Inicialmente, estabeleceram-se as vazões da etapa de extração/lavagem, utilizando-se os programas de simulação DUPEX²⁴, PREDEX⁵⁴ e SEPHIS3⁸⁸, visando-se obter uma condição de alta saturação do solvente com urânio e plutônio. Segundo os valores obtidos por simulação, com uma relação de fases, R_a^0 , de 0,75, atingir-se-ia a saturação do solvente, utilizando-se cerca de 5 estágios para a extração. Os perfis de concentração obtidos por simulação, foram, então, verificados experimentalmente.

O diagrama utilizado nos experimentos pode ser visto na Figura 6.14.

A seguir, descrevem-se os experimentos até a otimização do processo de extração/lavagem e de partição.

6.4.1. Estudo do comportamento do plutônio na ausência de urânio

Realizou-se o primeiro experimento utilizando-se uma solução aquosa de alimentação contendo 71,53mgPu/L e acidez de 3,51M. Esta solução foi alimentada no

COMISSAC NACIONAL DE ENEDOLA MARTE



com partição eletroquímica.

estágio 12 com uma vazão de 150mL/h. Introduziu-se a solução orgânica de extração, TBP 30%-isoparafina, no estágio 1 e uma solução de lavagem, HNO₃ 0,48M, no estágio 16, com vazões de 150 e 50mL/h, respectivamente. A relação de fases foi de 0,75. O produto orgânico da extração foi alimentado no M-D MIRELE no estágio 1 e a solução eletrolítica de reversão, HNO₃/N₂H₄, no estágio 8, ambas com uma vazão de 200mL/h, portanto, $R_a^{0}=1$.

Pelos perfis de concentração da etapa de extração, apresentados na Figura 6.15, observa-se uma perda de plutônio da ordem de 0,28% no rejeito aquoso. Isto indica que as vazões estabelecidas, inicialmente, não eram adequadas e, portanto, não confirmaram o comportamento obtido por simulação.

Na etapa de partição, que neste caso é uma simples reversão eletroquímica do plutônio para a f.a., verifica-se, pelos perfis de concentração representados na Figura 6.16, que nos estágios 6 a 8 ocorreu uma estabilização da concentração do plutônio na f.o., com uma perda da ordem de 0,1%. Isto se deve à corrente mais baixa aplicada nestes estágios. Assim, nos experimentos em presença de urânio, procurou-se observar se o U(IV) formado seria suficiente para eliminar este problema, atuando na redução química do plutônio.

6.4.2. Estudo do comportamento do plutônio em presença de urânio

Durante os experimentos de extração/lavagem utilizando-se uma solução de alimentação constituída de 77,51mgPu/L, 49,68gU/L e acidez de 3,50M, mantendo-se as mesmas condições utilizadas no experimento anterior, verificou-se uma perda maior de plutônio de cerca de 2%, não tendo sido detectada a presença de urânio no rejeito aquoso (Figura 6.17). Observou-se um acúmulo de plutônio entre os estágios 10 e 14, atingido uma concentração de cerca de 300mgPu/L. Este acúmulo é justificado pela saturação do solvente com urânio, próximo ao seu limite teórico, em função da utilização de um baixa vazão do solvente. Assim, o plutônio, inicialmente extraído, é revertido para a fase aquosa. Ocorre, portanto, uma concorrência de atinidades pela formação do solvato entre o urânio e o plutônio. Como o plutônio possui uma menor distribuição em relação ao urânio, ele não é extraído satisfatoriamente. O tempo de operação utilizado para esta etapa foi de 10,5 horas.



FIGURA 6.15: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa de extração/lavagem, na ausência de urânio.



FIGURA 6.16: Perfis de concentração do M-D MIRELE na ausência de urânio: avaliação do comportamento eletroquímico do plutônio.



FIGURA 6.17: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa de extração/lavagem, em presença de urânio.

Pelos perfis de concentração da partição (Figura 6.18), nota-se a ocorrência de perdas de plutônio da ordem de 0,04%, confirmando a necessidade de se aumentar as correntes nos três últimos estágios. Este fato ocorreu mesmo com uma concentração de U(IV) de cerca de 5g/L, no estágio 1, conforme a análise realizada no decorrer o processo.

Comparando-se o valor da perda do plutônio de cerca de 0,04% neste experimento, com aquele de cerca de 0,1%, obtido no experimento na ausência de urânio, conclui-se que há uma influência significativa do U(IV) na redução do plutônio. Demonstrase, portanto, a ocorrência simultânea da redução eletroquímica do U(VI) a U(IV), da redução química do Pu(IV) a PU(III) pelo U(IV) e a redução eletroquímica do Pu(IV) a Pu(III). Para comprovação efetiva dessas reações, realizou-se um experimento, onde se mantiveram as mesmas condições anteriores, alterando-se, unicamente, as correntes aplicadas nos estágios 6, 7 e 8, de 100 para 150mA. Estas alterações foram introduzidas para a obtenção de perdas ainda menores do que 0,04%.

Realizou-se o experimento de extração/lavagem utilizando-se uma solução de alimentação composta de 72,33mgPu/L 49,61gU/L e acidez de 3,48M.

Inicialmente, alterou-se a vazão da fase orgânica (2AX) para 200mL/h, mantendo-se constantes as outras vazões. Verificou-se, pelos resultados na Figura 6.19, que ainda ocorreu o acúmulo de plutônio na câmara 12, com perda de plutônio da ordem de 0,28%. Como o tempo de operação deste experimento foi de 9 horas, pode-se observar que, em relação ao experimento anterior, o pico de acúmulo de plutônio ainda não havia se propagado para os demais estágios.

Pelos dados apresentados na Figura 6.20, verificou-se que o aumento da corrente nos três últimos estágios diminuíram as perdas de plutônio, que ficaram da ordem de 0,002%. A quantidade de Pu(IV) na f.a. foi de 4,57% no estágio 1, 20% em relação ao plutônio total no estágio 2, decrescendo até 4% no estágio 4, não sendo mais detectado a partir do estágio 6, indicando que a corrente aplicada nestes estágios foi suficiente para a completa redução do Pu(IV) a Pu(III).

No estudo seguinte, como ainda ocorreu acúmulo do plutônio na extração lavagem, fez-se novo ajuste na vazão da solução orgânica, aumentando-se para 250mL/h. Utilizou-se uma solução constituída de 77,51mgPu/L, 49,84gU/L e acidez de 3,50M.



FIGURA 6.18: Perfis de concentração do M-D MIRELE na partição U/Pu: avaliação das correntes aplicadas.



FIGURA 6.19: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa de extração/lavagem, após o aumento da vazão da fase orgânica 2AX.



FIGURA 6.20: Perfis de concentração do M-D MIRELE, após o aumento da corrente aplicada nos estágios 6, 7 e 8.

Nestas condições não se observou o acúmulo de plutônio no M-D e a perda foi inferior a 0,013% em plutônio (Figura 6.21). Verificou-se, pelos resultados, a importância da relação de fases no processo de extração, indicando que, para as condições estudadas, uma relação de 1,25, na secção de extração, é a adequada.

Na partição (Figura 6.22), apesar de a alta concentração de urânio, observou-se uma redução significativa de urânio na linha de plutônio, de cerca de 73%, com uma retenção de plutônio na fase orgânica da ordem de 0,004%.

Realizou-se o experimento seguinte procurando-se simular o 2° ciclo do plutônio. Utilizou-se uma solução de alimentação, na extração, contendo 76,56mgPu/L, 2,10gU/L e acidez de 3,49M. Mantiveram-se as vazões empregadas no experimento anterior (Figura 6.21), ou seja, f.o. = 250mL/h, f.a. de alimentação = 150mL/h e f.a. de lavagem = 50mL/h.

Os perfis de concentração apresentados na Figura 6.23, representando os dados de extração/lavagem, indicaram uma perda de plutônio de cerca de 0,014%, no rejeito aquoso.

Com uma concentração de 1,25gU/L, concentração próxima à encontrada nas soluções orgânicas de alimentação da etapa de partição, obteve-se uma separação do urânio do produto plutônio superior a 99,5%, com uma retenção do plutônio na f.o. de aproximadamente 0,002% (Figura 6.24). Comprovou-se plenamente a adequação dos valores de cada um dos parâmetros, tanto para a extração/lavagem quanto para a partição.

Com base nos resultados obtidos experimentalmente, apresenta-se, na Figura 6.25, o fluxograma proposto para o 2º ciclo de purificação do plutônio.

6.4.3. Consumo de hidrazina no processo eletroquímico

Como já mencionado anteriormente, a hidrazina se decompõe pela reação com o ácido nitroso, com o H₂ formado na reação do Pu(III) com o ácido nitroso, com o U(IV), com o Pu(IV) e pela reação direta no anodo.



FIGURA 6.21: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa de extração/lavagem, após o ajuste da vazão da fase orgânica 2AX.



FIGURA 6.22: Perfis de concentração do M-D MIRELE, após o ajuste das correntes aplicadas.



FIGURA 6.23: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I: avaliação do 2º ciclo de purificação do plutônio



FIGURA 6.24: Perfis de concentração do M-D MIRELE: avaliação do 2º ciclo de purificação do plutônio



FIGURA 6.25: Fluxograma proposto para o 2º ciclo de purificação do plutônio, via eletroquímica.

.

ļ

Na partição U/Pu no 1° ciclo de extração da instalação CELESTE do IPEN-CNEN/SP, que utiliza o nitrato de U(IV)/hidrazina como agente redutor, o produto plutônio apresenta uma concentração de hidrazina de aproximadamente 0,16M. Este valor indica uma taxa de decomposição da hidrazina de cerca de 0,002M/h.

Nos experimentos com o M-D MIRELE, utilizando-se soluções puras de nitrato de uranilo, verificou-se que a taxa de decomposição média da hidrazina, durante o processo eletroquímico, foi de 0,009M/h.

Já nos experimentos com soluções contendo urânio e plutônio, a taxa de decomposição média da hidrazina aumentou para cerca de 0,019M/h.

Com estes três valores observou-se que, na partição eletroquímica, a decomposição da hidrazina é significativa devido às diversas reações que se desenvolvem dentro do M-D MIRELE.

6.4.4. Estudo da partição na ausência de hidrazina

Segundo SCHMIEDER⁷², a partição pode ocorrer na ausência de hidrazina, desde que a concentração de ácido nítrico seja inferior a 0,1M. Isto porque, nesta condição, não ocorre a formação de quantidade significativa de NO₂⁻, o principal responsável pela oxidação do Pu(III) na fase orgânica. Portanto, determinou-se, também, o perfil de concentração do nitrito, necessitando, para isto, que a concentração de urânio fosse inferior a 0,4g/L, para não interferir na análise.

Fez-se a extração/lavagem utilizando-se uma solução contendo 73,64mgPu/l, 0,43gU/L e acidez de 3,46M. Na partição, a solução eletrolítica constituiu-se de uma solução de ácido nítrico 0,1M e a solução orgânica estava carregada com 0,32gU/L e 55,23mgPu/L, com acidez de 0,21M. Os resultados estão apresentados na Figura 6.26. As análises da f.o., no final do processo, foram feitas com diferentes intervalos de tempo, constatando-se a reação do nitrito com o Pu(III). Ao final de 4,5 horas não foi detectada a presença de NO_2^- . Os resultados das análises da concentração do nitrito estão na Tabela 6.3.





ESTÁGIO	[HNO ₂] (x 10 ⁻⁴ M) t (min)		
	1	28	n.a. ¹
2	27	14	n.d.
3	24	n.a.	n.d.
4	21	10	n.d.
5	20	n.a.	n.d.
6	19	9,2	n.đ.
7	17	n.a.	n.d.
8	13	5,1	n.d.

 Tabela 6.3

 Concentração de nitrito na fase orgânica do M-D MIRELE, na

1 não analisado 2 não d

² não detectado

Pelo resultado do perfis de concentração do plutônio (Figura 6.26) verificou-se que ocorreu uma retenção de 0,20% de plutônio na solução orgânica.

Realizou-se um segundo experimento com concentração de HNO₃, na solução eletrolítica, igual a 0,05M, mantendo-se as demais concentrações praticamente inalteradas, para se observar o comportamento do NO₂⁻, tanto na f.a. quanto na f.o.. Neste caso, observou-se que o NO₂⁻ apresenta uma distribuição maior na f.o. e que as concentrações na f.a. ficaram ao redor de 10^{-5} M. Não se conseguiu evitar perdas de plutônio (Figura 6.27), que ficaram da ordem de 0,17%.



FIGURA 6.27: Perfis de concentração do M-D MIRELE na partição em ausência de hidrazina. solução eletrolítica: HNO3 0,05M.

6.5. Viabilidade de Utilização do Misturador-Decantador MIRELE no Tratamento de Combustíveis para Ciclos de Reatores Avançados

Avaliaram-se duas tendências atuais neste estudo: o tratamento do combustível nuclear irradiado através de um único ciclo^{12,75} e a separação conjunta do urânio e plutônio para a refabricação de combustíveis MOX.

ZABUNOGLU & SPINRAD⁹³ propuseram um fluxograma onde estudaram o tratamento de combustíveis irradiados LWR com período de resfriamento longo, utilizando colunas de extração. O diagrama está apresentado na Figura 6.28.

Na primeira partição, a qual denominaram parcial, os pesquisadores utilizaram somente uma solução de ácido nítrico 0,1M. Conseguiram aumentar a quantidade de plutônio no urânio de 0,5% para 5-6%. Para a partição final usaram uma solução contendo hidroxilamina como agente redutor e hidrazina como agente estabilizador. A solução aquosa resultante, com cerca de 7-8% do plutônio inicial, apresentou uma concentração de urânio da ordem de 0,015M. Esta concentração é aceitável neste processo, já que esta solução será adicionada à solução aquosa proveniente da partição parcial.

Com este processo, ZABUNOGLU & SPINRAD⁹³ eliminaram a necessidade de uma etapa adicional de purificação do produto urânio e conseguiram obter um produto com concentração de plutônio adequada para a refabricação de combustíveis tipo MOX para reatores LWR.

No presente estudo, verificou-se a viabilidade de se tratar o combustível, tipo PWR, para reutilização em ciclos avançados, baseando-se no fluxograma de ZABUNOGLU & SPINRAD⁹³. A principal alteração introduzida foi a utilização do processo eletroquímico nas duas etapas que envolvem a partição. O fluxograma utilizado e verificado experimentalmente pode ser visto Figura 6.29.

Utilizou-se uma solução de alimentação contendo 73,25gU/l, 75,10mgPu/L e acidez igual a 3,57M. As vazões definidas, anteriormente, para a extração/lavagem e partição (Figura 6.21), foram empregadas nesta estudo, a saber: HAF= 150mL/h, HAS= 50mL/h, HAX = 250mL/h e 200mL/h nos demais fluxos das etapas de partição e reversão.



FIGURA 6.28: Diagrama proposto por ZABUNOGLU & SPINRAD⁹³ para a recuperação de urânio e de plutônio, para a refabricação de combustíveis tipo MOX.



FIGUR4 6.29: Fluxograma utilizado na avaliação da separação conjunta U-Pu para refabricação de combustíveis tipo MOX, via eletroquímica.

4. E

I

2

**

Nas Figuras 6.30, 6.31, 6.32 e 6.33 encontram-se os perfis de concentração obtidos nas etapas de extração/lavagem, partição parcial, partição final e reversão do urânio, respectivamente.

Na extração/lavagem obteve-se uma perda de plutônio de cerca de 0,013% e de urânio, inferior a 0,013%. Obteve-se uma solução orgânica contendo 43,48gU/L, 44,35mgPu/L e acidez de 0,19M. Na partição parcial, onde o objetivo era reverter o plutônio e parte do urânio, obteve-se um produto aquoso contendo 43,59mgPu/L, 19,37gU/L e acidez de 0,20M. Aumentou-se a relação Pu/U em 2,2 vezes em relação à inicial, com retenção de cerca de 0,02% do plutônio na f.o.. Na partição final, observou-se que 25% do urânio alimentado nesta etapa acompanhou o plutônio na f.a. O urânio foi, finalmente, revertido para a f.a. com uma solução de HNO₃ 0,01M.

A perda total no processo foi inferior a 0,001% para o plutônio e inferior a 0,014% para o urânio. Conseguiu-se, ainda, com este processo, evitar a utilização de agentes químicos redutores pelo emprego da técnica eletroquímica e, consequentemente, minimizar o volume de rejeitos líquidos gerados

6.6. Estudo da Decomposição da Hidrazina e da Oxidação do Plutônio

Como já descrito no item 4.3.2, a solução aquosa que deixa o M-D eletrolítico contém o plutônio quase que totalmente no estado de oxidação (III), mantido pela presença da hidrazina ($N_2H_5NO_3$).

Para que se possa prosseguir no tratamento da solução de plutônio, é necessário proceder-se a concentração da solução e, neste caso, a hidrazina deve ser destruída por razões de segurança.

Portanto, estudou-se a decomposição da hidrazina e a oxidação do plutônio na célula de oxidação CELOX.



FIGURA 6.30: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa de extração/lavagem do urânio e do plutônio.

22

.



FIGURA 6.31: Pertis de concentração do M-D MIRELE na etapa de partição parcial.



FIGURA 6.32: Perfis de concentração do M-D MIRELE na etapa de partição final.



FIGURA 6.33: Perfis de concentração do M-D CELESTE-I na etapa de reversão do urânio.

6.6.1. Estudo da decomposição da hidrazina

Os estudos de decomposição da hidrazina foram feitos, inicialmente, com soluções contendo somente HNO_3 e $N_2H_5NO_3$.

6.6.1.1. Influência da corrente aplicada

Estudou-se a influência da corrente aplicada na decomposição da hidrazina utilizando-se uma solução com concentração inicial de hidrazina de 0,16M, por ser esta a concentração máxima encontrada no produto aquoso da partição. A acidez foi 0,4M.

Pelos dados mostrados na Figura 6.34 verificou-se que de 1000 a 3000mA ocorreu um aumento na decomposição da hidrazina com o aumento da corrente.

Na Tabela 6.4 tem-se a taxa de decomposição da hidrazina (T_d), calculada pela expressão:

 $T_d = ([N_2H_4]_i - [N_2H_4]_f)/t (M/h)$

onde $[N_2H_4]_i$, $[N_2H_4]_f$ são as concentrações inicial e final da hidrazina (em M) e t, o tempo de oxidação (em horas).

Verificou-se que a maior taxa ocorreu em 3000mA. Como em densidades de corrente acima de $3mA/cm^2$ pode ocorrer a oxidação do plutônio a $Pu(VI)^{10,73,74}$, optou-se pela utilização de 2500mA nos demais experimentos, apesar de se aumentar o tempo do processo de oxidação.

1.000

ŗ.

1

4



FIGURA 6.34: Influência da variação da corrente aplicada na destruição da hidrazina.
Taxa de decomposição da hidrazina em função da corrente aplicada. $[N_2H_4]_i = 0,16M$ $S_A = 980cm^2$								
Corrente aplicada (mA)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	[N ₂ H ₄] _f (M)	t (min)	T _d (M/h)				
1000	1,02	2,0 x 10 ⁻²	465	0,0181				
1500	1,53	8,6 x 10 ⁻⁵	445	0,0216				
2000	2,04	2,0 x 10 ⁻⁶	420	0,0229				
2500	2,55	2,0 x 10 ⁻⁶	330	0,0291				
3000	3,06	5,5 x 10 ⁻⁴	260	0,0368				

Tabela 6.4

6.6.1.2. Influência da concentração do ácido nítrico

A influência da concentração do ácido nítrico foi estudada no intervalo de concentrações passível de ser encontrado nas soluções resultantes dos processos de partição, tanto no 1º quanto no 2º ciclo de tratamento do combustível.

Na Figura 6.35 tem-se o resultado da concentração da hidrazina em função do tempo de oxidação, com variação da acidez de 0,1 a 1,5M. Na Tabela 6.5 tem-se as taxas de decomposição da hidrazina para cada acidez.

Verificou-se que, nas condições estudadas, a concentração do ácido nítrico não interfere no processo de oxidação. Isto porque, não ocorre a decomposição do ácido nítrico em nitrito, principal responsável pelo consumo da hidrazina.



FIGURA 6.35: Influência da concentração de ácido nítrico na destruição da hidrazina.

Concentração de HNO3	[N2H4]f	t	Td
(M)	(M)	(min)	(M/h)
0,1	1,3 x 10 ⁻⁵	440	0,0218
0,2	3,0 x 10 ⁻⁵	445	0,0216
0,3	3,0 x 10 ⁻⁵	435	0,0221
0,5	1,9 x 10 ⁻⁵	455	0,0211
1,0	2,0 x 10 ⁻⁵	445	0,0216
1,5	1,0 x 10 ⁻⁵	440	0,0218

Tabela 6.5

6.6.2. Estudo da oxidação do plutônio

Após o estabelecimento das melhores condições para a decomposição da hidrazina, as condições descritas a seguir foram utilizadas na oxidação do Pu(III) a Pu(IV) das soluções provenientes do processo de partição:

A = 2500 mA $v_{ar} = 80 NL/h$ $v_a = 1700 mL/h$

com o mesmo arranjo experimental descrito no item 5.4.4, montado dentro da CLPu.

A composição das soluções usadas neste estudo encontram-se na Tabela 6.6 e são provenientes dos experimentos de partição.

Composição inicial das soluções utilizadas nos experimentos de oxidação do plutônio.								
SOLUÇÃO	U (g/L)	Pu _{total} (mg/L)	Pu(IV) (mg/L)	N2H4 (M)	HNO ₃ (M)			
Α	-	70,12	4,57	0,11	0,21			
В	13,73	73,47	5,10	0,13	0,21			
С	9,49	52,76	2,41	0,12	0,23			

Tabela 6.6

Pela Figura 6.36 verificou-se que com 11 horas de operação atingiu-se a oxidação total do plutônio presente em cerca de 2L de solução,, analisada através de extração seletiva do Pu(IV). A taxa de decomposição média da hidrazina nos experimentos foi de 0,011M/h.



FIGURA 6.36: Tempo requerido para a oxidação do plutônio e da hidrazina.

7. CONCLUSÃO

A avaliação dos resultados obtidos com a utilização da técnica eletroquímica, no tratamento do combustível nuclear irradiado, mostrou estar totalmente adequada às propostas deste trabalho.

O desenvolvimento do projeto do misturador-decantador eletrolítico MIRELE (MIsturador de Redução ELEtrolítica) teve início com os estudos em uma célula unitária eletrolítica, a qual simula um estágio do misturador-decantador. Os resultados desses experimentos definiram parâmetros de projeto importantes, tais como: tempo de residência na câmara de mistura, a relação dos volume entre as câmaras de mistura e de decantação, o número de estágios necessários, as vazões da fase aquosa e orgânica, a velocidade de agitação e a corrente a ser aplicada ao sistema. O novo equipamento apresenta uma configuração simples, como pode ser visto comparando-se as Figuras 4.5 e 6.9, referentes ao projeto de HEILGEIST³³ e WEISHAUPT et al.⁹⁰, e ao projeto MIRELE, respectivamente. Além disso, a utilização do titânio como catodo, no lugar do tântalo, tornou o custo do equipamento menor. A utilização do PTFE (teflon) como isolante na câmara do anodo e no cabeçote de agitação, em vez da cerâmica normalmente usada por GALLA & LEUCHTMANN³⁰ e WEISHAUPT et al.⁹⁰, facilitou, sobremaneira, a execução do projeto.

Destes estudos, verificou-se que o aumento do tempo de eletrólise, da corrente aplicada e da concentração inicial de urânio favorecem a formação do U(IV), o qual é o agente mais significativo na redução do plutônio no processo de partição eletroquímica, por apresentar uma reação mais rápida em relação à eletrólise.

Como o processo de redução se dá no catodo, a superfície catódica foi mantida maior que a superfície anódica, para evitar a oxidação dos produtos no anodo. Nas condições estudadas, uma relação entre as superfícies dos eletrodos da célula unitária eletroquímica igual a 6,75, mostrou-se adequada e confirmando-se nos experimentos com o M-D MIRELE.

A partir dos resultados experimentais e da observação dos trabalhos de SCHMIEDER et al.⁷⁴ e de RAMANUJAM et al.⁶⁷, determinou-se o número de estágios do M-D MIRELE. Pelos perfis de concentração obtidos por SCHMIEDER et al.⁷⁴, nos estudos de partição eletroquímica com o M-D 2B-EMMA de 12 estágios, verificou-se que, com 8 estágios, a perda de plutônio era inferior a 0,1%. Estudando a partição U/Pu, utilizando solução de nitrato de U(IV) estabilizado com hidrazina, RAMANUJAM et al.⁶⁷ afirmaram que 6 estágios eram suficientes, pois um aumento no número de estágios resultaria na oxidação do plutônio, com perdas significativas de plutônio para a f.o.. Devido à ocorrência de diversas reações secundárias no processo eletroquímico, resultando na formação de agentes oxidantes, e devido à própria oxidação do plutônio no anodo, um número insuficiente de estágios levaria a uma redução incompleta do plutônio. Pelos resultados experimentais obtidos neste trabalho, concluiu-se que, com um tempo de 25min, a formação de U(IV), principal redutor do plutônio, tornava-se constante. Assim, definiu-se 8 estágios para o M-D MIRELE.

Desta forma, fez-se o dimensionamento do M-D MIRELE baseando-se tanto nos dados dos experimentos com a célula unitária eletrolítica, quanto na experiência adquirida na operação de processos utilizando o M-D CELESTE-I.

Nos experimentos preliminares com o M-D MIRELE, usando-se soluções puras de nitrato de uranilo, determinou-se a melhor forma de distribuição das correntes aplicadas em cada caso. O objetivo foi obter uma concentração mais alta de U(IV) na entrada da fase orgânica carregada, assegurando-se uma redução eficiente do plutônio. Para isso, aplicou-se uma corrente de 200mA no estágio 1, decrescendo-se até 100mA no estágio 8.

No estudo do 2º ciclo do plutônio com soluções simuladas de urânio e plutônio, otimizou-se os parâmetros da etapa de extração/lavagem e de partição U/Pu.

Durante os experimentos de extração/lavagem no M-D CELESTE-I, observou-se que, utilizando-se uma relação de fases de 0,75 e 1, ocorreu um acúmulo de plutônio nos estágios do M-D. Isto se deu em conseqüência da sua menor distribuição em relação ao urânio e da baixa vazão da f.o.. Este problema foi eliminado aumentando-se a vazão da f.o. e, em decorrência, a relação de fases. Verificou-se, ainda, que com o aumento do tempo de operação, o acúmulo de plutônio tende a se propagar pelos estágios, até a saída da fase aquosa, resultando na perda do plutônio no rejeito aquoso. Além disso, o acúmulo de plutônio dentro do M-D deve ser evitado devido aos riscos de criticalidade. Ao contrário dos trabalhos apresentados por BLEYL et al.¹² e por SCHMIEDER & PETRICH⁷⁵, verificou-se que pelo ajuste das vazões, estabelecendo-se uma relação de fases adequada, no caso $R_a^0 = 1,25$, eliminou-se o problema do acúmulo do plutônio na etapa de extração/lavagem.

Destes experimentos, pode-se concluir, também, que os programas utilizados na simulação da etapa de extração/lavagem, DUPEX²⁴, PREDEX⁵⁴ e SEPHIS3⁸⁸, não são adequadas nas vazões inicialmente propostas, pois não prevêem o acúmulo de plutônio dentro do M-D.

Nos experimentos de partição U/Pu verificou-se que, do estágio 6 ao 8, a redução do plutônio não foi completa, mostrando uma estabilização na concentração do plutônio na f.o.. Aumentando-se a corrente de 100 para 150mA nesses estágios, observou-se, pela análise dos perfis de concentração, que o plutônio encontrava-se, praticamente, todo como Pu(III). As perdas foram de cerca de 0,002%. Utilizando-se concentrações elevadas de urânio na partição, da ordem de 45g/L, verificou-se que cerca de 27% do urânio, inicialmente presente, acompanha a linha de plutônio. Já nos estudos, onde se simulou as condições mais reais de 2° ciclo, isto é, com urânio abaixo de 2,0g/L, obteve-se uma separação do urânio do plutônio superior a 99,5%. Na Figura 6.25 está representado o fluxograma proposto para o 2° ciclo de purificação do plutônio.

Verificou-se o comportamento da hidrazina no processo de partição. Concluiu-se que a reação de redução do plutônio pela hidrazina, proposta por HEILGEIST³³, se confirmou, devido ao consumo da hidrazina dez vezes maior nos experimentos com plutônio em relação aos experimentos sem plutônio.

Utilizou-se, em todos os experimentos de partição, uma solução eletrolítica de HNO₃ 0,2M/N₂H₄ 0,2M. Estas concentrações foram estabelecidas tanto pela avaliação de trabalhos em literatura especializada, quanto pelas experiência de partição no 1º ciclo do processo PUREX na instalação CELESTE do IPEN-CNEN/SP. O alto consumo da hidrazina observado na partição eletroquímica U/Pu, da ordem de 0,1M, comprovou que a concentração de 0,2M é mais apropriada do que 0,1M usada nos estudos de SCHMIEDER et al.⁷³, pois garante a presença deste agente estabilizador durante todo o processo.

Os estudos de partição sem hidrazina indicaram que, mesmo em concentrações de ácido nítrico inferiores a 0,1M, ocorre a formação do nitrito, com uma distribuição maior na f.o., e que mesmo em concentrações da ordem de 10⁻⁴M, houve a oxidação do Pu(III), provocando perdas. Isto pode ser também comprovado pela alta concentração de Pu(IV) encontrado na f.a.. Portanto, nas concentrações de ácido nítrico estudadas, não é conveniente proceder a partição sem hidrazina. Além disso, deve-se observar que concentrações baixas de ácido nítrico podem acarretar em hidrólise e polimerização do plutônio, fatores estes indesejáveis nos processos de extração com solventes. Conseqüentemente, as propostas teóricas de SCHMIEDER⁷² não foram confirmadas experimentalmente.

Determinaram-se, também, as condições de operação da célula de oxidação eletrolítica CELOX, através de experimentos com soluções puras de hidrazina. Verificou-se a influência da corrente aplicada e da concentração de ácido nítrico. Concluiu-se que, uma corrente de 2500mA, apresentou as melhores condições para sua aplicação, pois representa uma densidade de corrente de 2,55mA, a qual é adequada para prevenir a oxidação do plutônio a PuO_2^{2+} , o que seria prejudicial nas etapas posteriores de purificação do plutônio por troca iônica. Evitou-se, desta forma, a necessidade de corrente e outra para a oxidação da hidrazina com alta densidade de corrente e outra para a oxidação do plutônio a Pu(IV). Portanto, obteve-se, como ajuste dos parâmetros, uma geometria muito mais favorável e compacta para o equipamento do que aquela proposta por SCHMIEDER et al⁷³ e com a mesma eficiência.

Essa conclusão foi confirmada nos experimentos de oxidação do plutônio e de decomposição da hidrazina, com soluções provenientes do processo de partição. O comportamento de decomposição da hidrazina manteve-se o mesmo, tanto na presença de urânio quanto de plutônio. O tempo de cerca de 11 horas obtido nos experimentos, demonstrou ser adequado para que a hidrazina atingisse uma concentração baixa (menor do que 10^{-4} M), o suficiente para permitir a oxidação total do Pu(III) a Pu(IV).

O M-D MIRELE, desenvolvido para os estudos de partição, comprovou ser eficiente e flexível, podendo ser utilizado nos processos de tratamento de combustíveis para reciclagem em ciclos avançados, onde se faz a separação conjunta do urânio e plutônio. As perdas de plutônio, também neste caso, foram inferiores a 0,001%, indicando a possibilidade de um único ciclo, desde que otimizados os parâmetros de descontaminação dos PFs.

Capítulo 7 Conclusão

O fluxograma proposto para o tratamento de combustíveis para reciclagem em ciclos de reatores avançados (Figura 6.29) mostrou ser eficiente, inclusive na codescontaminação do urânio e plutônio, como pode ser visto nas Figura 6.30 a 6.33.

Observando-se os dados obtidos por ZABUNOGLU & SPINRAD⁹³, para o tratamento de combustíveis LWR para refabricação de combustíveis tipo MOX com um único ciclo, constatou-se uma perda de plutônio superior a 1% em cada etapa do processo. Além disso, a utilização do nitrato de hidroxilamina, como agente redutor, pelos pesquisadores, acarreta um aumento do volume de rejeitos a ser tratado. Portanto, comparando-se estes resultados com os obtidos neste trabalho, confirma-se, plenamente, a importância desta nova proposta na reciclagem de combustíveis.

Os principais requisitos do reprocessamento e da reciclagem de combustíveis, ou seja, a maximização dos fatores de descontaminação e a redução drástica do volume de rejeitos, foram cumpridos. Introduziu-se um novo conceito de fluxograma de processo, com inovações tecnológicas de confiabilidade e segurança comprovadas, contribuindo-se para a consolidação dos conhecimentos no "back-end" do ciclo do combustível.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A.; MATSUDA, H.T. Introdução ao estudo do tratamento de combustíveis nucleares irradiados. Jan. 1975 (Pub-IEA nº41).
- ARAÚJO, I.C. Controle analitico dos agentes redutores na partição urânio/plutônio. (trabalho a ser apresentado no V Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 29 agosto-02 setembro, 1994).
- ARAÚJO, I.C.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Determinação espectrofotométrica de nitrito em soluções simuladas do processo Purex. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: Anais do XXIV Congresso Brasileiro de ... realizado em São Paulo, 10-15 outubro, 1983. São Paulo, 1983-1984, v. 34/35 (1-4), p. 61-66.
- ARAÚJO, I.C.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Separação de microquantidades de urânio de efluentes radioativos e sua determinação espectrofotométrica com DBM. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. *Resumos do XXVI Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza, Out. 6-10, 1985*. Rio de Janeiro, 1985, p. 70 (INIS-BR-456).
- ARTYUKHIN, P.I.; GEL'MAN, A.D.; MEDVEDOVSKII, V.I. CEA-tr-R-732, 1959 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 20.
- ARTYUKHIN, P.I.; MEDVEDOVSKII, V.I.; GEL'MAN, A.D. Russ. J. Inorg. Chem., 4: 596, 1959 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 24.
- 7. AYCOBERRY, C. Present status and prospects for reprocessing. Trans. Am. Chem. Soc., 49, suppl. 1: 199-202, 1985.

- 8. BARNEY, G.S. A kinetic study of the reaction of plutonium(IV) with hydroxylamine. Inorg. Nucl. Chem., 38: 1677-81, 1976.
- 9. BAUMGÄRTNER, F. Chemisch-Verfahrenstechnische Entwicklungen zum Wiederaufarbeitungsprozess von 1965 bis 1975 im Institut für Heisse Chemie. Karlsruhe, Kernforschungzentrum, 1976 (KfK-2285).
- 10. BAUMGÄRTNER, F. & SCHMIEDER, H. Use of electrochemical process in aqueous reprocessing of nuclear fuels. *Radiochim. Acta*, 25: 191-210, 1978.
- BERNARD, C.; MIQUEL, P.; VIALA, M. Advanced PUREX process for the new reprocessing plants in France and Japan. Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91). Proceedings of the ... held at Sendai, Japan, Apr. 14-18, 1991. Sendai, Japan, 1991, v.1, p. 83-8.
- BLEYL, H. J.; ERTEL, D.; GOLDACKER, H.; PETRICH, G.; RÖMER, J.; SCHMIEDER, H. Recent experimental findings on the way to the one cycle Purex process. *Kerntech.*, 55(1): 21-6, 1990.
- BOCZAR, P.G.; HASTINGS, C.A.; CELLI, A. Recycling in CANDU of uranium and/or plutonium from LWR fuel. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, 1989 (AECL-10018)
- 14. BOCZAR, P.G.; McDONNELL, F.N.; LANE, A.D. Slightly enriched uranium in CANDU: An economic first step toward advanced fuel cycles. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear power performance and safety: proceedings of an international conference on ... held in Vienna, 28 September - 02 October, 1987. Vienna, 1988. v. 5, p.351-70.
- 15. BRUNSTADT, A. Polymerization and precipitation of plutonium(IV) in nitric acid. Ind. Eng. Chem., 51(1): 38-40, 1959.
- 16. CAMILO, R.L. Comunicação pessoal.

- 17. CAMPBELL, D.O. & BURCH, W.D. The Chemistry of fuel reprocessing: present practices, future trends J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 142(1): 303-20, 1990.
- 18. CLEVELAND. J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979.
- 19. COHEN, V.H.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Determinação potenciométrica de urânio em soluções simuladas do processo PUREX por acidimetria. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: Anais do XXIV Congresso Brasileiro de ... realizado em São Paulo, 10-15 outubro, 1983. São Paulo, 1983-1984, v. 34/35 (1-4), p. 55-60.
- CONNICK, R.E. Trans. Am. Nucl. Soc., 71: 1528-33, 1949 apud CLEVELAND. J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 25.
- CRISTALLINI, O. & QUILICI, D.F.; Integracion Argentino Brasileña Ciclos Avanzados TANDEM. In: Seminario Argentino-Soviético sobre el 'Ciclo de Combustible'. San Carlos de Bariloche, Argentina, Mar. 23-27, 1992. Argentina, 1992.
- 22. CRISTALLINI, O.; SANTOS, E.; FERREIRA, P.I.; ANDRADE, G.G. Integração de ciclos de combustíveis HWR/PWR entre Argentina e Brasil. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. Energia Nuclear: anais do 4° Congresso Geral de ... realizado no Rio de Janeiro, 5-9 julho, 1992. Rio de Janeiro, 1992. v.1, p.217-22.
- CROCKER, I.H. Canadian Report CRDC-697, 1957 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979.
 p. 56.
- 24. CUNHA, J. W. D. S. Comunicação pessoal.
- 25. DUKES, E.E. Kinetics and mechanisms for the oxidation of trivalent plutonium in nitrous acid. J. Am. Chem. Soc., 83: 9-13, 1960.

- 26. DUKES, E.K. & WALLACE, R.M. Formation of hydrazoic acid from hydrazine in nitric acid solutions. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours (E.I.) & Co. Savannah River Lab., Sep. 1962 (DP-728).
- 27. ERTEL, D.; HORN, G.; WEISS, K. Determination of hydrazoic acid in the Purex type solutions. Nuclear and Radiochemistry: Proceedings of the International Conference on ... held at Lindau, FRG, Oct. 8-12, 1984. 17 p. (Paper n.3.31)
- 28. FINSTERWALDER, L.; HAUSBERGER, H.; GOLDACKER, H.; SCHMIEDER, H. Test of equipment for electrolytic methods in the Purex process. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 31: 519-22, 1979.
- 29. FRANÇA Jr., J.M. Usina piloto de purificação de urânio por colunas pulsadas em operação no IEA. Out. 1972 (Pub-IEA nº277)
- 30. GALLA, U. & LEUCHTMANN, D. PUTE-Plutoniumtestanlage. KfK-Nachr-Jahrg, 14(3): 130-6, 1982.
- 31. GOLDACKER, H. & SCHMIEDER, H. Elektrolitische Verfahren auf dem Weg zur grosstechnischen Anwendung. *KfK-Nachr-Jahrg.*, 16(4): 198-203, 1984.
- HAUSBERGER, H. Ein Betrag zur Reduktiven, Elektrolytischen Plutonium-Uranium-Trennung im Mischabsetzer. Heidelberg, 1972. (Tese de doutoramento. Naturwissenschaftlichen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg).
- 33. HEILGEIST, M. Kinetische Untersuchungen zu den elektrochemischen Reduktions und Oxidationsprozessen von Plutonium und Hydrazin im Purex-Prozess zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1983 (KfK-3517).
- HINDMAN, J.C.; SEABORG, G.T.; KATZ, J.J. Nat. Nucl. Energy Series, IV, 14-A: 301-70, 1954 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 92.

- 35. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Manual on safety aspects of the design and equipment of hot laboratories - Procedures and data. 1981. (Safety Series n. 30).
- 36. JIAN-YU, H.; QING-XUAN, Z.; LONG-JUN. The separation of uranium and plutonium by electrolytic reduction in the Purex process. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Actinide Separation: Proceedings of the Symposium on ... held at Honolulu, 1979. London, 1979, s.d., p. 317-31.
- 37. JIAN-YU, H.; QING-XUAN, Z.; LONG-JUN, L.; BAOSHENG, T. Application of electro-reduction and oxidation technique in reprocessing of nuclear fuels in China. Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91). Proceedings of the ... held at Sendai, Japan, Apr. 14-18, 1991. Sendai, Japan, v.1., p. 698-703.
- KATZ, J.J. & SEABORG, G.T. The chemistry of actinide elements, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 47.
- 39. KOLTUNOV, V.S. & MARCHENKO, V.I. Reaction between Pu(III) and nitrous acid. II. Kinetics of forward reaction. Sov. Radiochem., 15: 787, 1973.
- 40. KRAUS, K.A. & DAM, J.R. The transuranium elements, Nat. Nucl. Series, IV, 14-B: 466-77, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 81.
- 41. KRAUS, K.A. & DAM, J.R. The transuranium elements, Nat. Nucl. Series, IV, 14-B: 478-99, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 89.
- 42. KREVINSKAIA, M.YE.: NIKOL'SKII, V.D.; POZHARSKII, B.G.; ZASTENKER, YE.YE. Soviet Radiochem., 1: 238, 1960 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. American Nuclear Society, La Grange Park, Ill., 1979. p. 90.

- 43. KROT, N.N. & GEL'MAN, A.D. USAEC Report ANL-TRANS-574, 1968 apud CLEVELAND, J.M. *The chemistry of plutonium*. American Nuclear Society, La Grange Park, Ill., 1979. p. 12.
- 44. KUADA, T.A. Comunicação pessoal.
- 45. KUADA, T.A., MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Produtos de degradação do TBP. Separação e determinação por cromatografia gasosa. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Resumos do XXVI Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza, Out. 6-10, 1985. Rio de Janeiro, 1985. (INIS-BR-456).
- 46. LINARDI, M. Fehlphasenabscheidung im Elektrischen Feld für aus Extraktionsprozessen stammende Feindispersionen. Karlsruhe, 1992. (Tese de doutoramento, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe).
- 47. LIPIS, L.V.; POZHARSKII, B.G.; FOMIN, V.V. J. Struct. Chem. USSR, 1: 125, 1960 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p.111.
- 48. LUTZ, M.; METIVERM H.; LANGLOIS, Y. French Report CEA-R-3092, 1966 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 84.
- 49. MAI, L.A. Análise técnico-econômica do ciclo do combustível TANDEM Um estudo no caso Brasil-Argentina. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1993. (Monografia apresentada no exame de qualificação para doutorado).
- MARCHENKO, V.I.; RODYUSHKIN, S.P.; SHAPOVALOV, M.P.; KONOVALOV, Yu.V.; POLUNIN, A.K.; SHEPEL'KOVA, M.P. Quantitative description of the behavior of uranium and hydrazine in the electrophoresis of nitric acid solutions. Sov. Radiochem., 27(4): 366-70, 1985.

- MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F.; ARAUJO, J.A. Determinação de fosfato de tri-nbutila (TBP) por densimetria de precisão no sistema TBP-varsol-HNO3. Maio 1981. (IPEN-Pub nº23).
- 52. MAYANKUTTY, P.C.; PILLAI, N.S.; SHINELE, S.S.; RAVI, S.S.; NADKARNI, M.N. The effect of hydrazoic acid on the behaviour of uranium, plutonium and zirconium in 30% TBP-SST-HNO3 solvent extraction system. In: SOLVENT extraction of metals: Symposium on ... held at Bombay, India, Feb. 1-2, 1979. Bombay, India, 1979. 15p.
- 53. MCKIBBEN, J.M. Chemistry of the Purex process. *Radiochim. Acta, 36(1/2)*: 3-15, 1984.
- 54. NEA Data Bank. An uranium-plutonium concentration profile calculation code PREDEX. Gif sur Yvette, 1976.
- 55. NEWTON, T.W. The kinetics of the reaction between Pu(IV) and U(IV). J. Phys. Chem., 63: 1493-7, 1959 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 56.
- 56. OCHENDEN, D.W. & WELCH, G.A. J. Chem. Soc., 1956 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979.
 p. 88.
- 57. ORTH, D.A.; MCKIBBEN, J.M.; PROUT, W.E.; SCOTTEN, W.C. Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'71. The Hague, 19-23 April 1971. Soc. Chem. Ind., London, 1971. p.514 apud PETRICH, G.; GALLA, U.; GOLDACKER, H.; SCHMIEDER, H. Electro-reduction pulsed column for the Purex process-operational and theoretical results. Chem. Eng. Science, 41(4): 981-8, 1986.
- 58. PATIGNY, P.; REGNIER, J.; MIQUEL, P.; TAILLARD, D. Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'74. Lyon, 8-14 Sept 1974. Soc. Chem. Ind., London, 1974. p. 2019 apud PETRICH, G.; GALLA, U.; GOLDACKER, H.; SCHMIEDER, H. Electroreduction pulsed column for the Purex process - operational and theoretical results. Chem. Eng. Science, 41(4): 981-8, 1986.

- 59. PETRICH, G.; GALLA, U.; GOLDACKER, H.; SCHMIEDER, H. Electro-reduction pulsed column for the Purex process-operational and theoretical results. *Chem. Eng. Science*, 41(4): 981-8, 1986.
- 60. PETRICH, G. & SCHMIEDER, H. How to avoid Pu-accumulation in PUREX extractors.In: SOCIETY OF THE CHEMICAL INDUSTRY. International Solvent Extraction Conference-ISEC'88: Proceedings of the ... held at Moscou, USSR, Jul. 14-18, 1988. London, England, v. 4, p. 175-8.
- 61. PLETCHER, D. & WEINBERG, N.L. The green potential of electrochemistry. Part 1: The fundamentals. *Chem. Engrng.*, 99(8): 98-103, Aug. 1992.
- 62. PLETCHER, D. & WEINBERG, N.L. The green potential of electrochemistry. Part 2: The applications. Chem. Engrng., 99(11): 132-141, Nov. 1992.
- POZHARSKII, B.G.; FEDOROV, I.A.; SHEVCHENKO, V.B. Russ. J. Inorg. Chem., 9: 154, 1964 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 112.
- 64. RABIDEAU, S.W. The hydrolysis of plutonium(IV). J. Am. Chem. Soc., 79: 3675-7, 1957.
- 65. RABIDEAU, S.W. & COWAN, H.D. J. Am. Chem. Soc., 77: 6145-8, 1955 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 25.
- 66. RAINEY, R.H. USAEC report CF-59-12-95, 1959 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium, La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 84.
- 67. RAMANUJAM, A.; KUMAR, S.V.; NADKARNI, M.H. Utilization of laboratory mixer-settler for solvent extraction flowsheet studies. 1989 (BARC-1486).
- 68. RAPIN. M. Reprocessing: shadows and lights. Trans. Am. Nucl. Soc., 58: 83-7, 1989.

- RENARD, E.V.; FEDOSEEV, D.A.; MILOVANOVA, A.S.; LUNICHKINA, K.P.; BOIKOVA, I.A.; NEUMOEV, N.V.; VLADIMIROVA, M.V. Radiation chemical behavior of plutonium during the aging of its organic solutions. Sov. Radiochem., 27(3): 315-20, 1985.
- 70. REVYAKIN, V.V.; MARCHENKO, V.I.; GITKOVICH, E.S.; KORABLEVA, N.A.; VARYKHANOV, V. P. Kinetics of the reaction between hydrazine and nitrous acid in an emulsion of 30%TBP in n-dodecane-aqueous solution of nitric acid. Sov. Radiochem., 25(5): 580-3, 1983.
- 71. SCHLEA, C.S.; CAVERLY, M.R.; HENRY, H.E.; JENKINS, W.J. Uranium(IV) nitrate as a reducing agent for plutonium(IV) in the Purex process. Aiken, S.C, Du Pont de Nemours, 1963 (DP-808).
- 72. SCHMIEDER, H. Mise au point et étude d'un melangeur-decanteur a electroréduction pour la separation du plutonium au cours du rétraitement des combustibles nucléaires. Grenoble, 1985. (Tese de doutoramento, Institut National Polytechnique de Grenoble). (FRNC-TH-2873).
- 73. SCHMIEDER, H.; BAUMGÄRTNER, F.; GOLDACKER, H.; HAUSBERGER, H. Electrolytic Techniques in the Purex process. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., 1975 (ORNL-tr-2999).
- 74. SCHMIEDER, H.; GOLDACKER, H.; HEILGEIST, M.; KLUTH, M.; HAUSBERGER, H.; FINSTERWALDER, L. Elektrolysemischabsetzer (2B-EMMA) und Elektrooxidationzelle (ROXI) für den zweiten Pu-Zyclus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe. II. Plutonium-Betrieb. Kalrsruhe, Kernforschungszentrum, Oct. 1980 (KfK-2957).
- 75. SCHMIEDER, H. & PETRICH, G. IMPUREX: a concept for an IMproved PUREX process. *Radiochim. Acta, 48*: 181-92, 1989.
- 76. SCHULZ, W.W. & NAVRATIL, J.D. (eds). Science and technology of tributyl phosphate. V.I: Synthesis, properties, reactions and analysis. Boca Raton, Fla, CRC, 1984.

- 77. SCHULZ, W.W.; BURGER, L.L.; NAVRATIL, J.D.(eds). Science and technology of tributyl phosphate, V.III: Application of tributyl phosphate in nuclear fuel reprocessing. Boca Raton, Fla, CRC, 1990.
- SHEVCHENKO, V.B.; TIMOSHEV, V.G.; KOLTOVA, A.A. Sov. J. At. Energy, 6: 293, 1959 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 99.
- SHEVCHENKO, V.B. & SMELOV, V.S. A contribution on the mechanism of plutonium nitrate extraction by mono- and dibutyl phosphates. Sov. J. At. Energy, 6: 76-8, 1959.
- SPITSYN, V.I. Record Chem. Progr., 20: 243, 1968 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Nuclear Society, 1979. p. 12.
- SWANSON, J.L. Platinum-catalysed hydrazine reductions of plutonium(IV) and uranium(VI). Richland, Wash., Batelle-Northwest, Pacific Northwest Lab., Jun. 1971, (BNWL-1584).
- 82. SZE, Y.K.; CLEGG, L.J.; GERWING, A.F.: GRANT, G.R. Oxidation of Pu(III) by nitric acid in tri-n-butyl phosphate solutions. Part I. Kinetics of the reaction and its effect on plutonium losses in countercurrent liquid-liquid extraction. *Nucl. Technol.*, 56: 527-34, 1982.
- 83. SZE, Y. & GOSSELIN, J.A. Oxidation of Pu(III) by nitric acid in tri-n-butyl phosphate solutions. Part II. Chemical methods for the suppression of oxidation to improve plutonium separation in contactor operation. *Nucl. Technol.*, 63: 431-41, 1983.
- TAYLOR, D.M. Chemical and physical properties of plutonium. In: HODGE, H.C.; STANNARD, J. N.; HURSH, J. B.(eds). Uranium-plutonium-transplutonic elements. New York, N.Y., Academic, 1973. p. 323-47.

- TOBER, F.W. & RUSSELL, E.R. Concentration of plutonium by cation exchangestabilization of Pu(III) in nitric acid. Aiken, S. C., Du Pont de Nemours, Feb. 1959 (DP-349).
- 86. TOTH, I.M.; FRIEDMAN, H.A.; OSBORNE, M.M. Polymerization of Pu(IV) in aqueous nitric acid solutions. J. Inorg. Nucl. Chem., 43(11): 2929-34, 1981.
- 87. WALSER, R.L. Hanford Purex plant experience with reductants. Richland, Wash., Atlantic Richfield Hanford, Jul. 1970. (ARH-SA-69).
- WATSON, S.B.; RAINEY, R.H. Modifications of the SEPHIS computer code for calculation the PUREX solvent extraction system. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Dec. 1975. (ORNL-TM-5123).
- 89. WEAST, R.C.(ed). Handbook of chemistry and physics. 52.ed. Cleveland, Ohio, CRC, 1971. p. D-82.
- WEISHAUPT, M.; HAUSBERGER, H.; SCHMIEDER, H. Elektrolyseverfahren in der Wiederaufarbeitung: vom Labortest bis zum technischen Einsatz in der WAK. KfK-Nachr. Jahrg., v. 18(2): 61-5, 1986.
- 91. WILIAMS, J.A.; LOWES, L.; TANNER, M.C. The design of a simple mixer-settler A method of design by calculation giving automatic interface control. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, v. 36: 464-75, 1958.
- 92. YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F. Determinação dos estados de oxidação do plutônio em soluções do processo Purex por espectrometria alfa.In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Química dos lantanídeos e actnídeos: Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, realizado em São Paulo, 1994. São Paulo, 1994. v.1, p. 73-86.
- 93. ZABUNOGLU, O.H. & SPINRAD, B.I. Purex processing of 10-year light water reactor fuel flow sheet. *Nucl. Technol.*, 93: 376-81, 1991.

Capítulo 8 Referências Bibliográficas

94. ZEBROSKI, E.L. & FEBER, R.C. USAEC Report KAPL-89, 1948 apud CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Ill., American Society, 1979. p. 55. 9. ANEXOS

ŧ

ANEXO 1: O M-D eletrolítico MIRELE



Capítulo 9 Anexos

ANEXO 2: O M-D CELESTE-I



147

Capítulo 9 Anexos

ANEXO 3: A célula eletrolítica de oxidação CELOX





ANEXO 4: A caixa de luvas CLPu





ANEXO 5: A unidade de apoio da CLPu