

**ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROLÍTICA DO URÂNIO-VI A URÂNIO-IV
EM SISTEMA NITRATO**

**Bertha F. de Araújo, Silvio G. de Almeida, Sérgio Forbicini,
Harko T. Matsuda e J. Adroaldo de Araújo**

**PUBLICAÇÃO IPEN 24
IPEN - Pub - 24 .**

MAIO/1981

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto de Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Waldyr Muniz Oliva

REPRESENTANTES

Dr. Jacó Chercot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROLÍTICA DO URÂNIO-VI A URÂNIO-IV
EM SISTEMA NITRATO**

**Bertha F. de Araújo, Silvio G. de Almeida, Sérgio Forbicini,
Harko T. Matsuda e J. Adroaldo de Araújo**

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE REPROCESSAMENTO**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 13

B 16

ELECTROLYTIC CELLS: Uranium

URANIUM: Electrolytic cells

PUREX PROCESS: Uranium

REDUCTION: Uranium

CEQ-REPRO 2

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROLÍTICA DO URÂNIO-VI A URÂNIO-IV EM SISTEMA NITRATO*

Bertha F. de Araújo, Silvio G. de Almeida, Sérgio Forbicini,
Harko T. Matsuda e J. Ivoaldo de Araújo

RESUMO

Estudaram-se as condições para a preparação de soluções estabilizadas de nitrato uranoso, visando a utilização deste reagente no tratamento de urânio irradiado, segundo o processo Purex. A técnica baseia-se na redução eletrolítica do urânio utilizando-se eletrodos de platina e titânio contidos numa célula de vidro aberta, provida de refrigeração e agitação. Mantendo-se a geometria fixa, estudaram-se os seguintes parâmetros: concentração de hidrazina, densidade da corrente, acidez das soluções, concentração de urânio-VI, temperatura e tempo de redução.

Fez-se a avaliação dos resultados mediante a determinação da razão U-IV/U-VI. Os resultados indicaram que a técnica mostra-se eficiente, obtendo-se soluções estáveis em tempos relativamente curtos, condições indispensáveis para a utilização na instalação de tratamento de materiais irradiados do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo.

1 – INTRODUÇÃO

O tratamento químico de materiais irradiados de urânio, visa a recuperação e separação dos elementos físseis e férteis, não consumidos, dos produtos de fissão produzidos. Dentre os vários processos químicos, o Processo Purex (Figura 1) é o que tem mostrado maior eficiência e confiabilidade para aplicações em instalações estanques e blindadas, operadas por controle remoto. As principais fases do processo são:

- dissolução nítrica, complementada por uma clarificação e ajuste da solução resultante;
- extração com fosfato de tri-*n*-butila (TBP)/diluente, dos nitratos dos elementos físseis e férteis;
- partição dos elementos férteis e físseis;
- purificação final.

No caso do urânio irradiado, o extratante TBP, promove a separação dos actínidos por intermédio de uma reação de solvatação formando os seguintes complexos: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ e $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$. Após a dissolução nítrica o urânio encontra-se como nitrato de urânio sem que haja qualquer outro composto com estado de oxidação diverso. Isto, entretanto, não acontece para plutônio. Os íons Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} ou uma mistura dos três podem existir concomitantemente. A afinidade do TBP com os nitratos dessas espécies decresce de acordo com a sequência: $Pu^{4+} > PuO_2^{2+} > Pu^{3+}$. A separação e partição do urânio e plutônio com TBP baseia-se justamente nessa propriedade do plutônio, ou seja, para a extração conjunta, ajusta-se o plutônio no estado de oxidação + 4 e para a partição U/Pu o plutônio é reduzido à forma + 3. Assim, se o estado de oxidação não for convenientemente ajustado

(*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre de 26 a 31 de outubro de 1980.

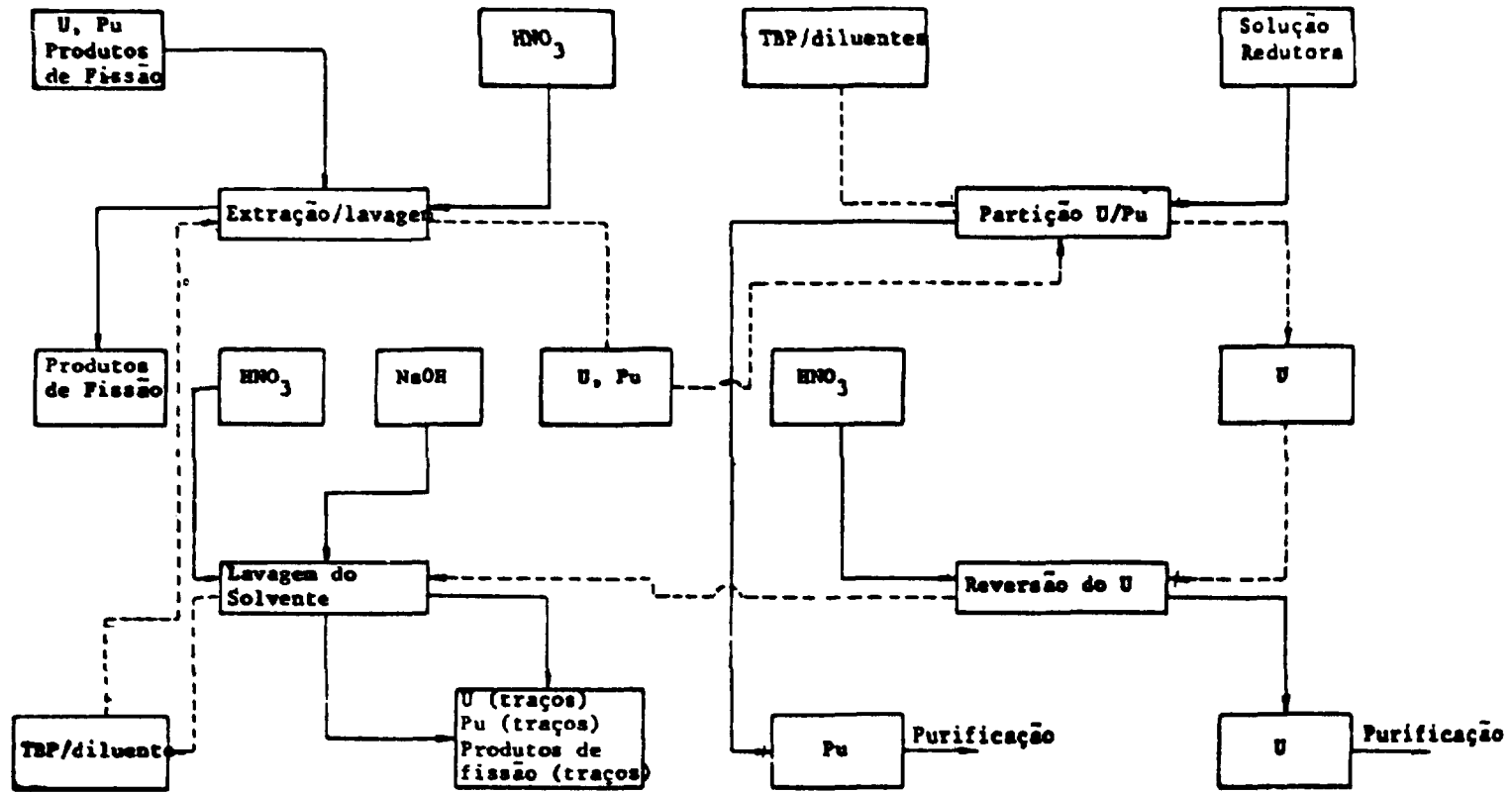


Figura 1 - Diagrama de blo. do processo purex.

ocorrerá, em consequência, uma elevação do número de etapas de tratamento, de purificação e, eventualmente, poderão ocorrer acidentes, por contaminação e criticalidade. Estes fatores contribuirão para um decréscimo no rendimento do processo e, uma elevação considerável nos custos dos produtos.

Por outro lado, deve-se fazer uma escolha adequada dos reagentes para oxidação e redução; em hipótese alguma deve ocorrer uma redução nos fatores de descontaminação, um aumento dos índices de corrosão e, especialmente, uma elevação nos volumes dos resíduos radioativos.

Desde 1957, que o nitrato de urânio (IV) foi proposto como redutor do plutônio ao estado de oxidação III⁽⁵⁾, condição para a separação U/Pu. O uso do urânio-IV evita a introdução de cátions estranhos aos materiais a serem purificados, como é o caso do Fe-II, elemento eficiente como redutor e muito aplicado até a última década em instalações industriais. Usando-se o urânio-IV sob a forma de nitrato, não há nenhuma contaminação adicional nas fases do processo^(1,4).

Na redução de plutônio-IV em meio nítrico, desenvolve-se nitrito ou ácido nitroso⁽²⁾. Desta forma, a redução deve-se realizar na presença de um estabilizador que consuma o NO₂ produzido, evitando a reoxidação do urânio-IV e também do plutônio-III. Há vários reagentes possíveis para aplicação nos processos^(2,9). Destes, a hidrazina é o de melhor desempenho, especialmente por não produzir íons estranhos e unicamente hidrogênio e oxigênio⁽⁸⁾.

Na utilização do sulfamato ferroso como redutor e estabilizador para a redução de Pu-IV, a maior desvantagem é a formação de grandes volumes de efluentes, efluentes estes, em cuja composição há grandes quantidades de íons SO₄⁻ extremamente corrosivos.

O objetivo deste trabalho consiste na otimização das variáveis do processo de obtenção de soluções de nitrato de urânio-IV, com um rendimento máximo em U-IV, em presença de hidrazina como estabilizador. Escolheu-se a redução eletrolítica de urânio-VI como método básico⁽⁷⁾ pois:

- não há aumento dos volumes de efluentes radioativos;
- não há reações secundárias;
- não são necessárias separações posteriores;
- os reagentes envolvidos são suficientemente seguros, evitando-se problemas de inflamabilidade;
- o método é eficiente e de custo relativamente baixo.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Célula Eletrolítica – (Figura 2)

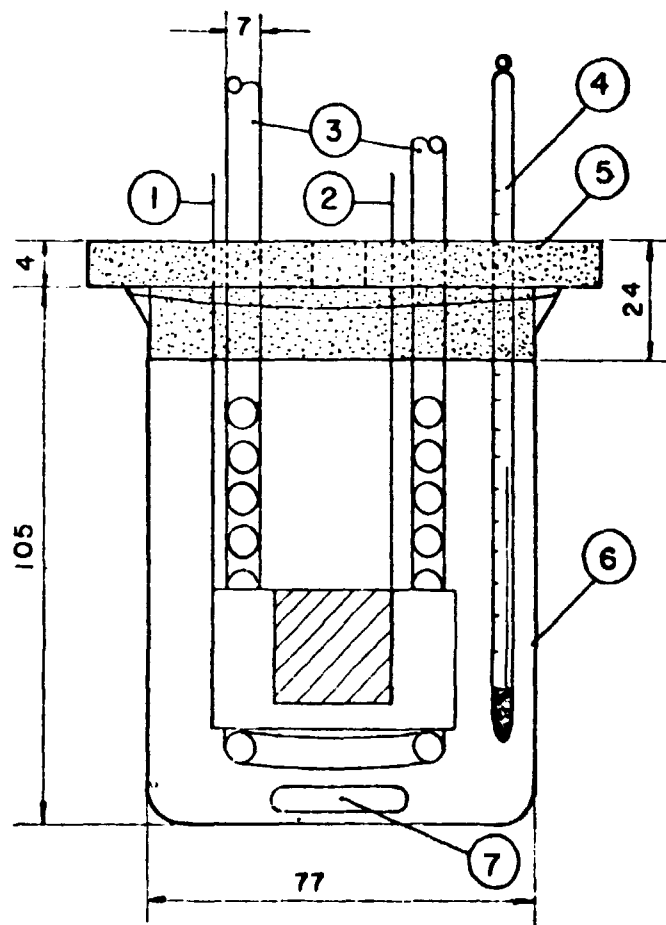
Em todos os experimentos utilizou-se o titânio como material de construção do cátodo por sua resistência a corrosão e aos efeitos da sobre-tensão⁽⁶⁾.

2.2 – Equipamentos

Fontes de corrente contínua:

5 Volts; 2 Ampéres.

10 Volts; 5 Ampéres.



(1) – Cátodo cilíndrico de titânio (-), com $31,4 \text{ cm}^3$ referente a uma face do eletrodo; (2) – Ânodo cilíndrico de platina (+), com 13 cm^2 referente a uma face do eletrodo; (3) – Serpentina de vidro, para a refrigeração; (4) – Termômetro de mercúrio: escala de -10 a 150°C ; (5) – Tapa de PVC; (6) – Becker de vidro de 400 ml; (7) – Barra magnética para agitação.

2.3 – Reagentes

- Solução de nitrato de urânio, preparada por dissolução do U_3O_8 de pureza nuclear com ácido nítrico.
- Solução de nitrato de hidrazina, preparada a partir do hidrato de hidrazina 20 M, por neutralização a $\text{pH} = 7$ com ácido nítrico.
- Demais reagentes de grau pró-análise.

2.4 – Procedimento

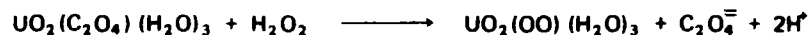
Os ensaios foram realizados com 250 ml de solução de nitrato de urânio, em ausência de luz⁽⁵⁾, ajustando-se, de acordo com o experimento, a densidade de corrente, a temperatura, a acidez e a concentração de hidrazina. Em todos os casos manteve-se uma agitação constante da ordem de 1500 rpm. Os experimentos desenvolveram-se em um tempo máximo de 240 minutos retirando-se alíquotas de 5 ml, em tempos pré-determinados, para o controle das concentrações de urânio total, urânio-IV, hidrazina e a acidez livre.

2.5 – Métodos Analíticos

Todas as análises foram realizadas pelo setor de Controle Analítico do Projeto Reprocessamento.

2.5.1 – Determinação de Urânio Total

O método potenciométrico baseia-se na titulação indireta do íon H^+ liberado na reação de formação de peruranatos, segundo a reação:



Cada 1 ml de NaOH 0,1 M gasto na neutralização do ácido liberado corresponde a 11,9 mgde U.

2.5.2 – Determinação de Urânio-IV

O urânio-IV em solução de nitrato de urânio e hidrazina foi determinado por espectrofotometria direta. A solução de nitrato do urânio-urânio-IV apresenta um pico de absorção característico para o U-VI e para o U-IV em $\lambda = 410$ nm e $\lambda = 648$ nm, respectivamente.

2.5.3 – Determinação de Hidrazina

A determinação de hidrazina foi realizada por análise espectrofotométrica. A hidrazina reage com solução de 4-dimetilaminobenzaldeído, em meio ácido, resultando numa coloração amarela com um máximo de absorção em 457 nm.

2.5.4 – Determinação de Acidez Livre

A acidez livre foi determinada por titulação direta com solução de NaOH, após a complexação do urânio com solução de oxalato de potássio em pH = 5,5.

3 – RESULTADOS

Os experimentos realizaram-se com corrente elétrica controlada variando-se, inicialmente, a concentração de hidrazina e, em seguida, sucessivamente a acidez livre inicial do eletrólito, a densidade de corrente catódica, a concentração do eletrólito e a temperatura.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram que a razão de conversão (U-IV/U-VI – m/m) aumenta significativamente pelo acréscimo da composição de hidrazina nas soluções. Observa-se ainda que em baixas concentrações do estabilizador, aumentam os riscos de reoxidação total do U-IV produzido, mesmo quando a eletrólise é mantida. Os melhores rendimentos foram obtidos a partir de soluções contendo $N_2H_4^+$ 0,5 M inicial.

As Figuras 6, 7 e 8 mostraram um aumento na razão de conversão com a diminuição da acidez livre na faixa de 1 a 3M em HNO_3 ; para uma acidez de 0,5 M ocorre uma mudança no comportamento do processo eletrolítico, obtendo-se, neste caso, uma menor razão de conversão.

Observando-se a Figura 9 nota-se que a razão de conversão aumenta consideravelmente a medida que a densidade de corrente catódica é aumentada. Nas Figuras 10 e 11, verifica-se que há um maior consumo de hidrazina e diminuição da acidez livre para densidades de corrente mais elevadas.

A Figura 12 mostra um aumento apreciável na razão de conversão pela diminuição da concentração em U-VI inicial.

A forte influência do aumento da temperatura na obtenção de melhores razões de conversão (com valores de até 0,97), para soluções de 0,5 M UO_2^{2+} , pode ser observada na Figura 13. A Figura 14 mostra a influência do aumento da temperatura no consumo de hidrazina ao longo do processo de redução eletrolítica. Desta forma, utilizando-se temperaturas superiores a ambiente, reduz-se o consumo de hidrazina, obtendo-se porém rendimentos maiores em U-IV.

4 – CONCLUSÃO

Os resultados mostram ser perfeitamente possível se obter eletroliticamente soluções de nitrato de urânio-IV, com alto rendimento de conversão, utilizando uma técnica simples e de fácil execução, com eletrodos de Pt e Ti e, sem o uso de diafragma separando os compartimentos anódico e catódico.

Obteve-se taxas elevadas de conversão, da ordem de até 0,95 a partir de soluções contendo: $UO_2^{2+} = 0,5$ M, $HNO_3 = 2,0$ M, $N_2H_4^+ = 0,5$ M, operando-se a $35^\circ C$ e com densidade da corrente catódica constante e controlada de $127,39$ mA/cm².

O efeito favorável da temperatura pode ser devido a um aumento da difusão dos íons urânio para a superfície do catodo e dos íons U-IV no sentido inverso.

A concentração de hidrazina deve ser mantida, ao final da redução em $\geq 0,1$ M, pois caso contrário, as soluções se reoxidarão em curtos períodos de tempo, não permitindo uma estocagem. Nessas condições, as soluções mantêm-se estáveis, em ausência da luz, por períodos de 15 dias.

ABSTRACT

This paper deals with the determination of the best conditions to prepare hydrazine stabilized uranium(IV) nitrate solutions for utilization in Purex flowsheets. Electrolytic reduction of U(VI) has been selected as the basic method, using an open electrolytic cell with titanium and platinum electrodes.

The hydrazine concentration, the current density, acidity, U(VI) concentration and reduction time were the parameters studied and U(IV)/U(VI) ratio was used to evaluate the degree of reduction.

From the results it could be concluded that the technique is reliable. The U(IV) solutions remains constant for at least two weeks and can be used in the chemical processing of irradiated uranium fuels.

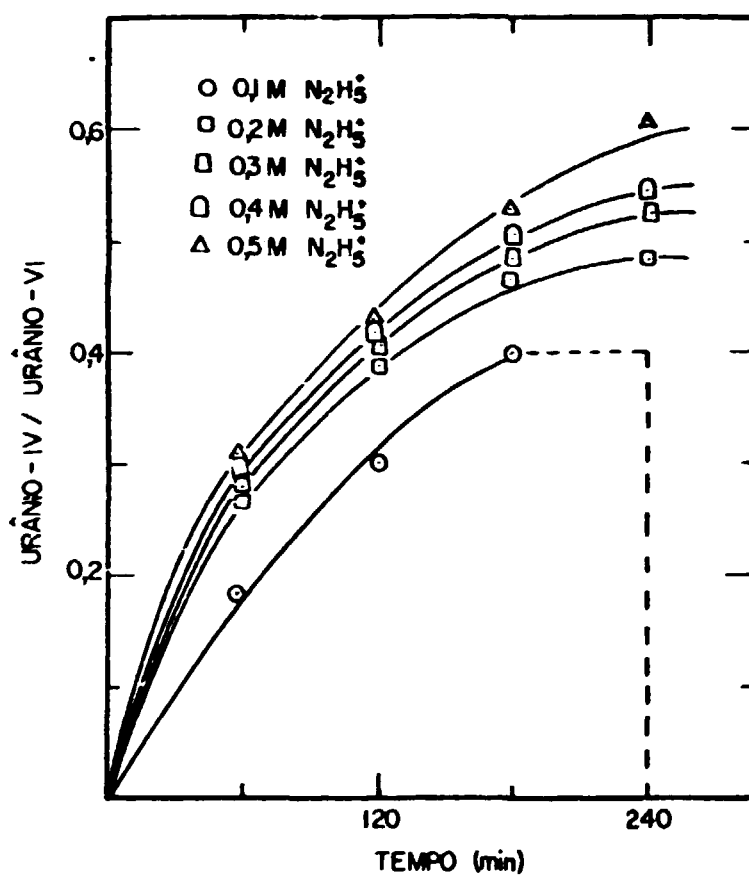


Figura 3 – Rendimento de produção de urânio-IV em função do tempo e da concentração inicial de hidrazina.

Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ MU} - \text{HNO}_3 = 3\text{M}$.

Temperatura: 29°C .

Densidade de corrente catódica = $121,02 \text{ mA/cm}^2$.

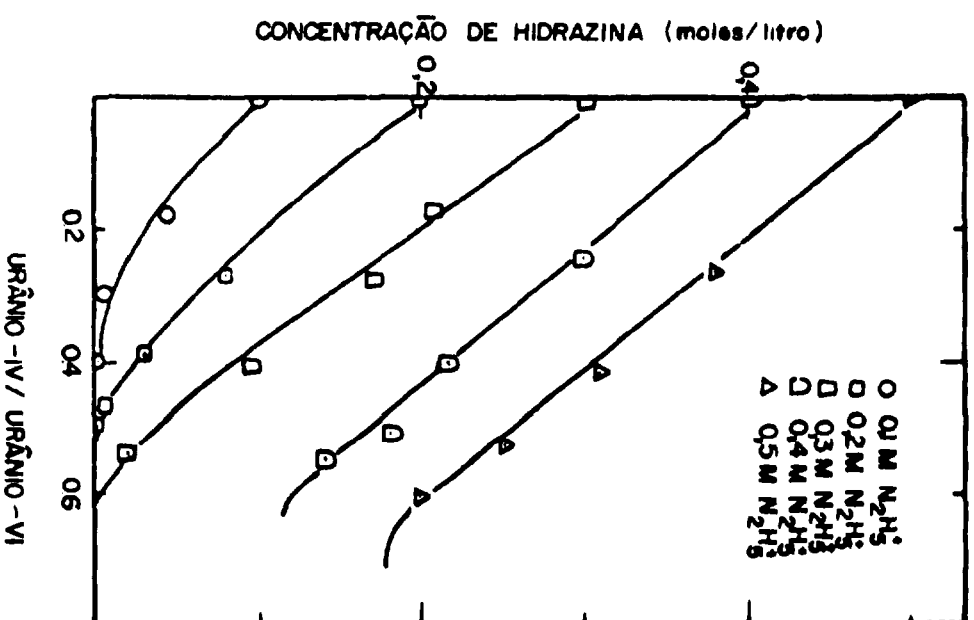


Figura 4 - Rendimento de produção de urânio-IV em função da concentração da hidrazina.
 Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ MU} - \text{HNO}_3 = 3\text{M}$.
 Temperatura: 20°C .
 Densidade corrente catódica: $121,02 \text{ mA/cm}^2$.

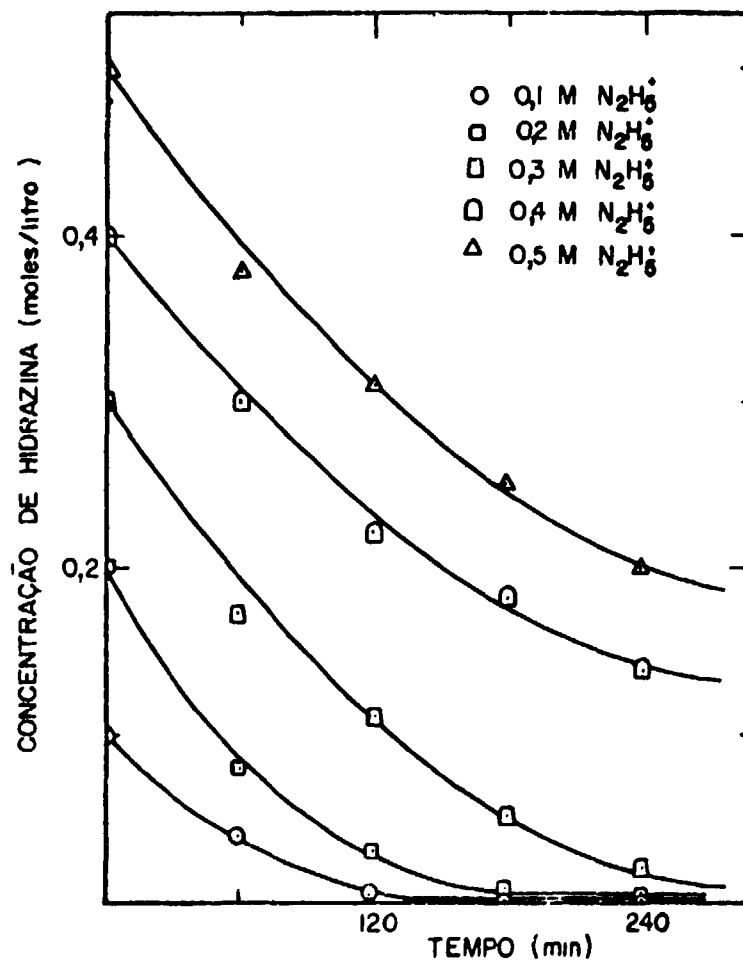


Figura 5 - Variação da concentração de hidrazina em função do tempo.
 Eletrólito: $UO_2(NO_3)_2 = 1 \text{ MU} - HNO_3 - 3M$.
 Temperatura: $29^\circ C$.
 Densidade corrente catódica: $121,02 \text{ mA/cm}^2$.

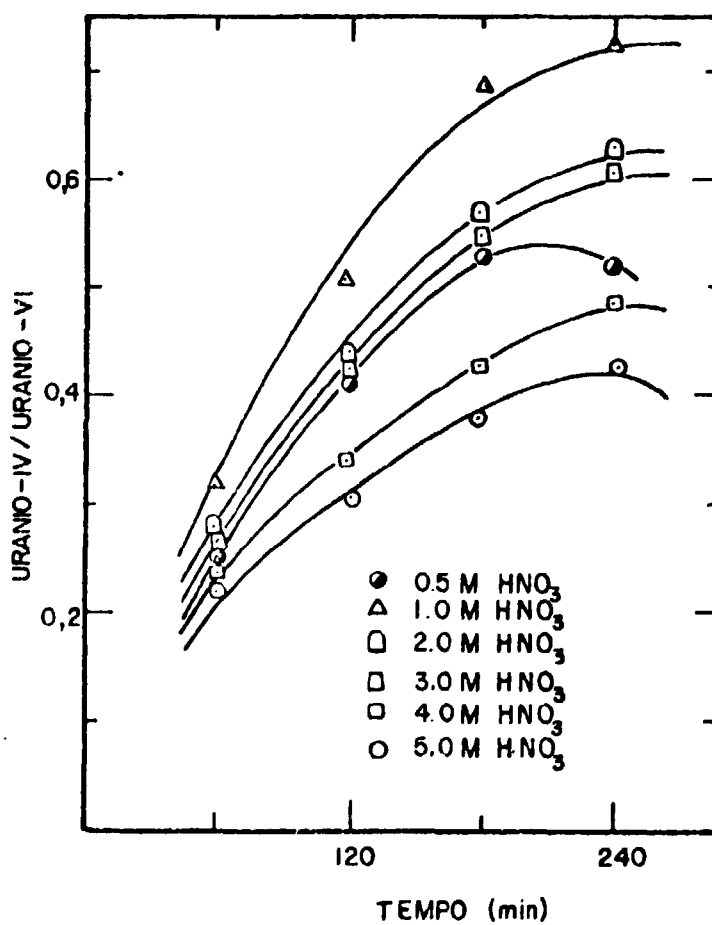


Figura 6 - Rendimento de produção de urânio-IV em função do tempo e da concentração inicial de HNO₃ no eletrólito.

Eletrólito: UO₂(NO₃)₂ = 1 MU - N₂H₄⁺ = 0,5M.

Temperatura: 28°C.

Densidade corrente catódica: 121,02 mA/cm².

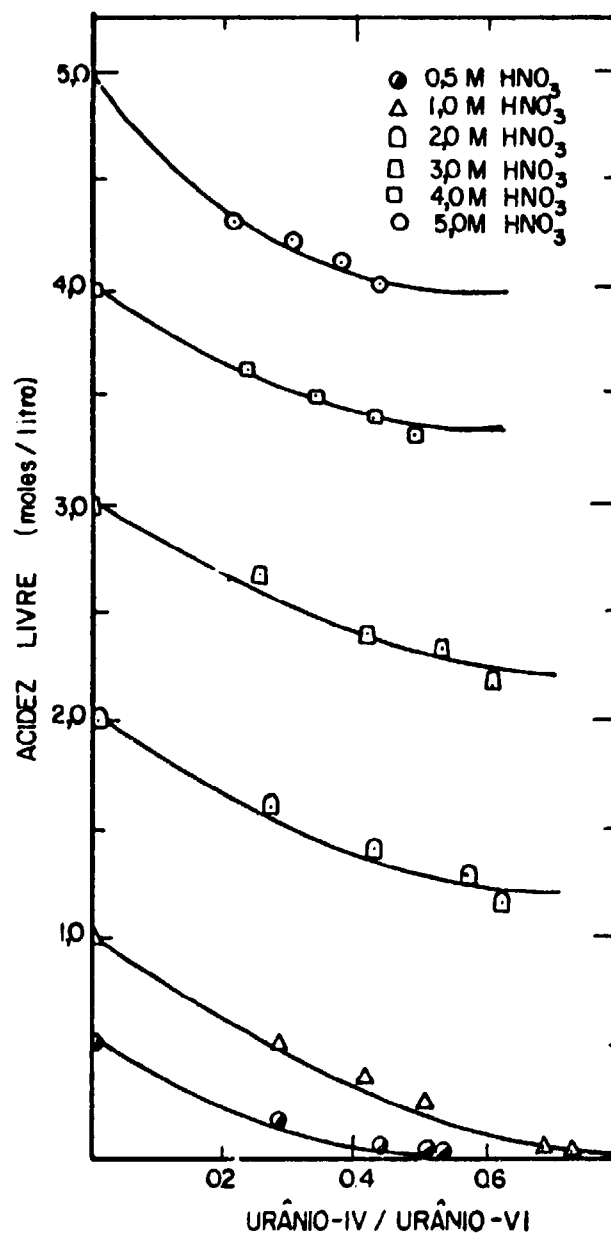


Figura 7 – Rendimento de produção de urânio-IV em função da concentração inicial de ácido nítrico no eletrólito.

Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ MU} - \text{N}_2\text{H}_5^+ = 0,5\text{M}$.

Temperatura: 29°C.

Densidade corrente catódica: 121,02 mA/cm².

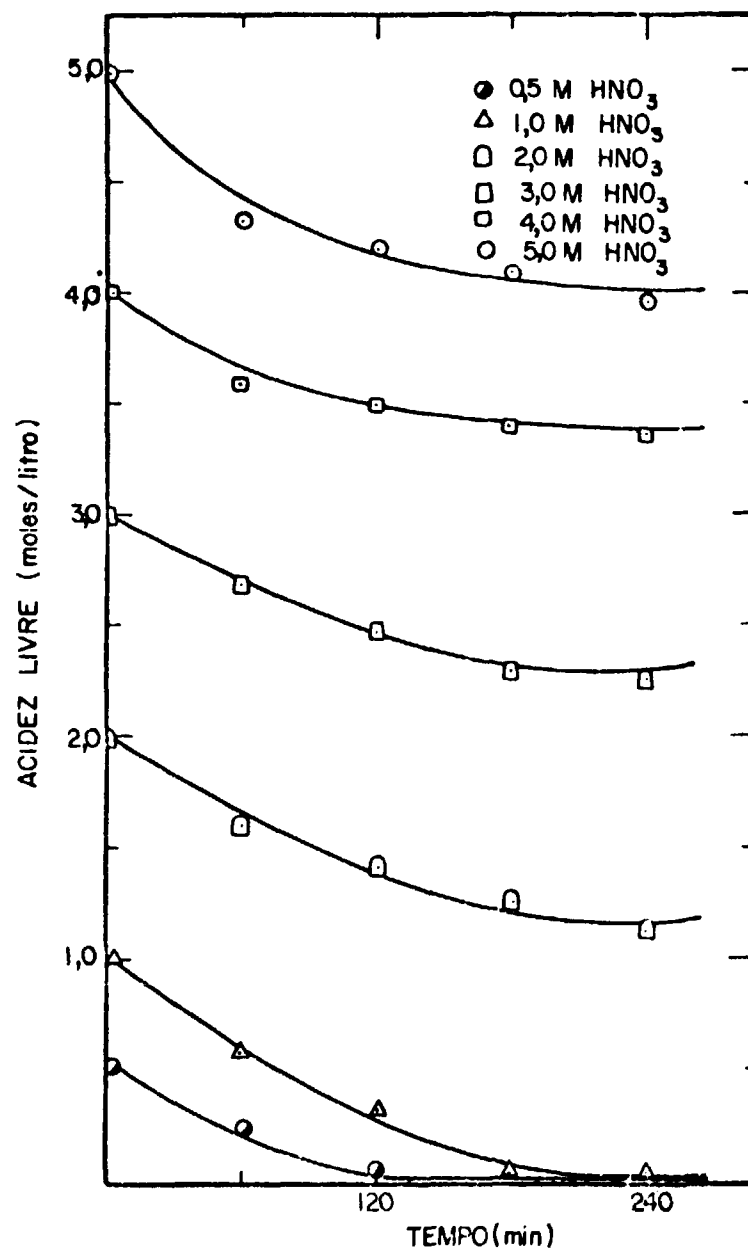


Figura 8 – Variação da concentração de HNO₃ em função do tempo.
 Eletrólito: UO₂(NO₃)₂ = 1 MU – N₂H₅⁺ = 0,5M.
 Temperatura: 29°C.
 Densidade corrente catódica: 121,02 mA/cm².

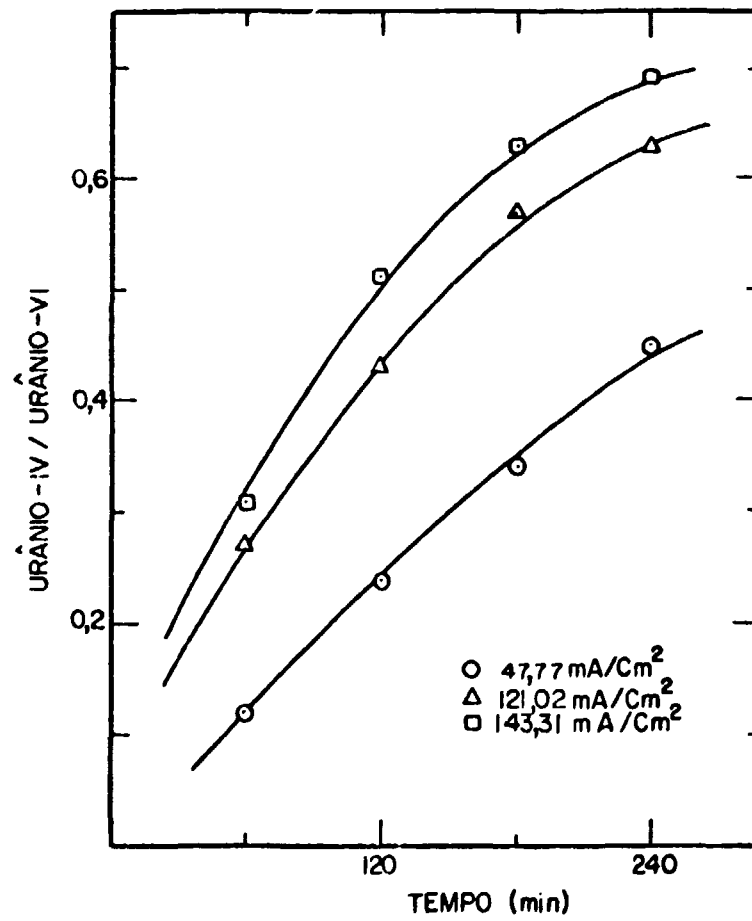


Figura 9 – Rendimento de produção de urânio-IV em função do tempo e da densidade de corrente catódica.
 Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ MU} - \text{N}_2\text{H}_5^+ = 0,5\text{M} - \text{HNO}_3 = 2\text{M}$.
 Temperatura: 29°C.

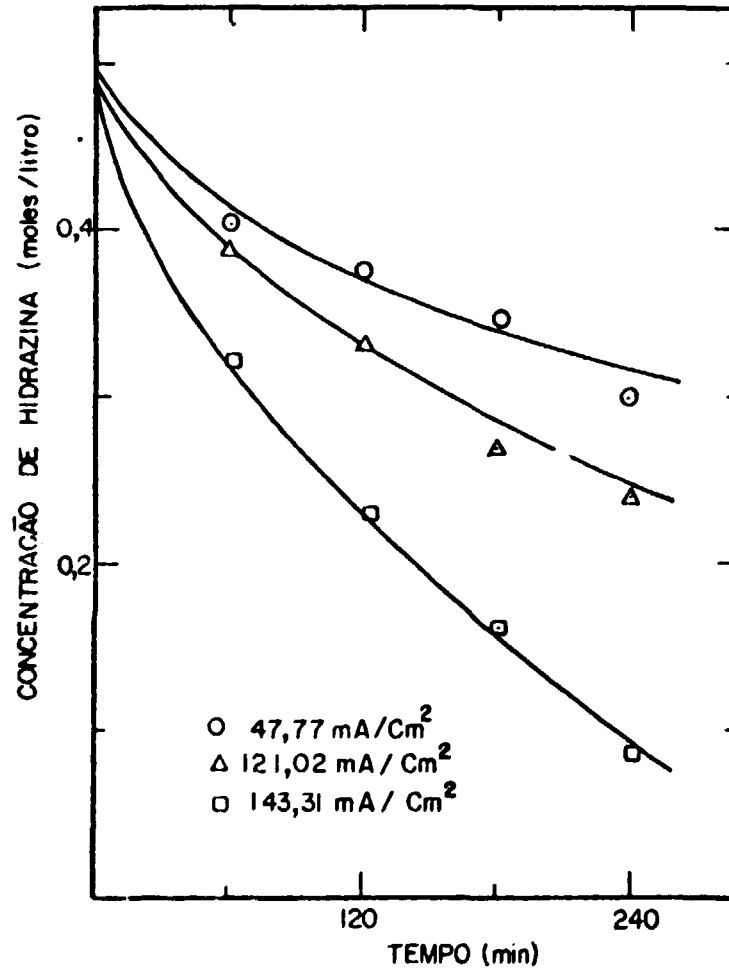


Figura 10 – Variação da concentração de hidrazina em função do tempo e da densidade de corrente catódica.

Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ MU} - \text{N}_2\text{H}_4^+ = 0,5\text{M} - \text{HNO}_3 = 2\text{M}$.
Temperatura: 29°C .

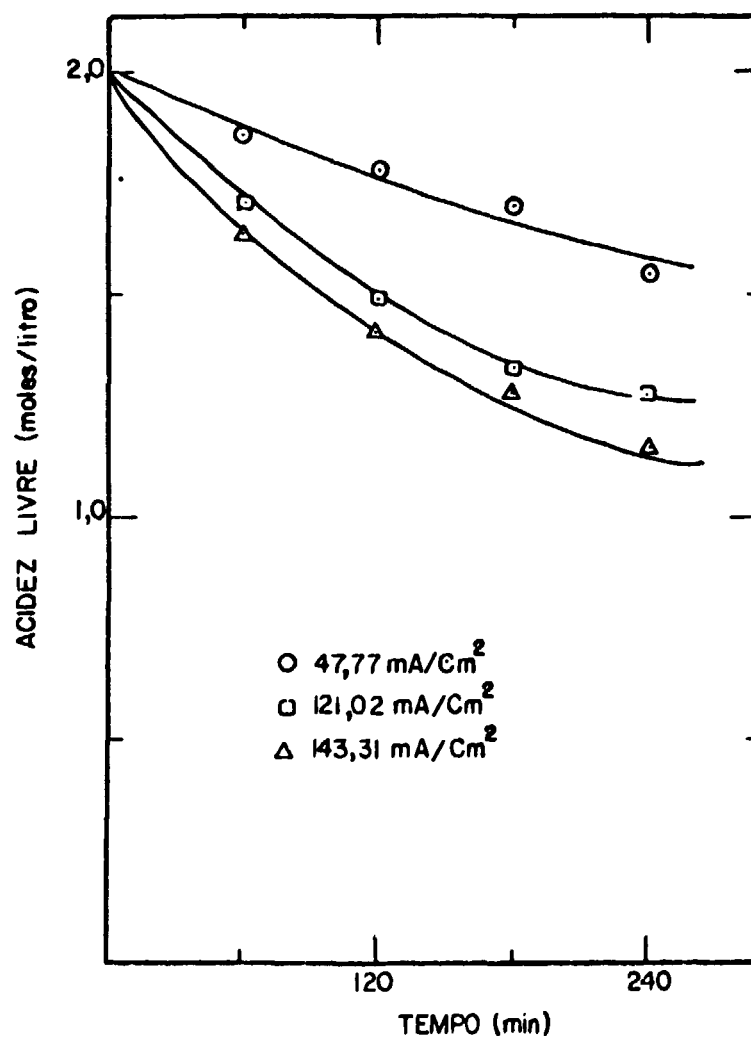


Figura 11 - Variação da acidez livre em função do tempo e da densidade de corrente catódica.
Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ MU} - \text{N}_2\text{H}_5^+ = 0,5\text{M} - \text{HNO}_3 = 2\text{M}$.
Temperatura: 20°C .

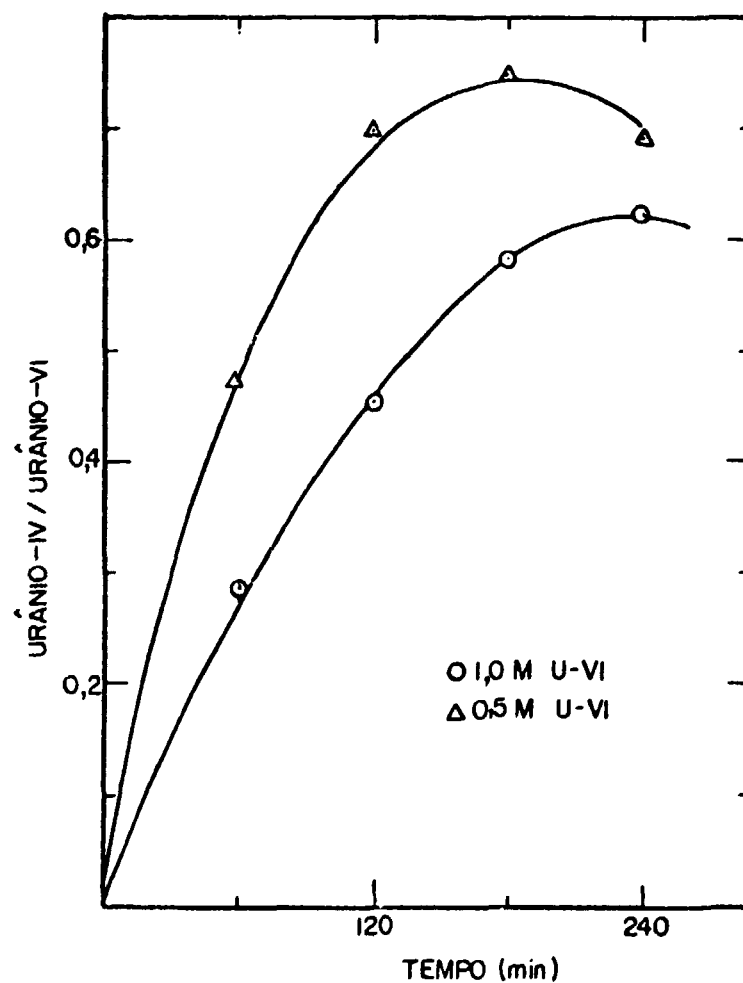


Figura 12 – Rendimento de produção de urânio-IV em função do tempo e da concentração de urânio-VI inicial no eletrólito.
Eletrólito: $N_2H_4^+ = 0,5M - HNO_3 = 2M$.
Temperatura: $29^\circ C$.
Densidade corrente catódica: $127,39 \text{ mA/cm}^2$.

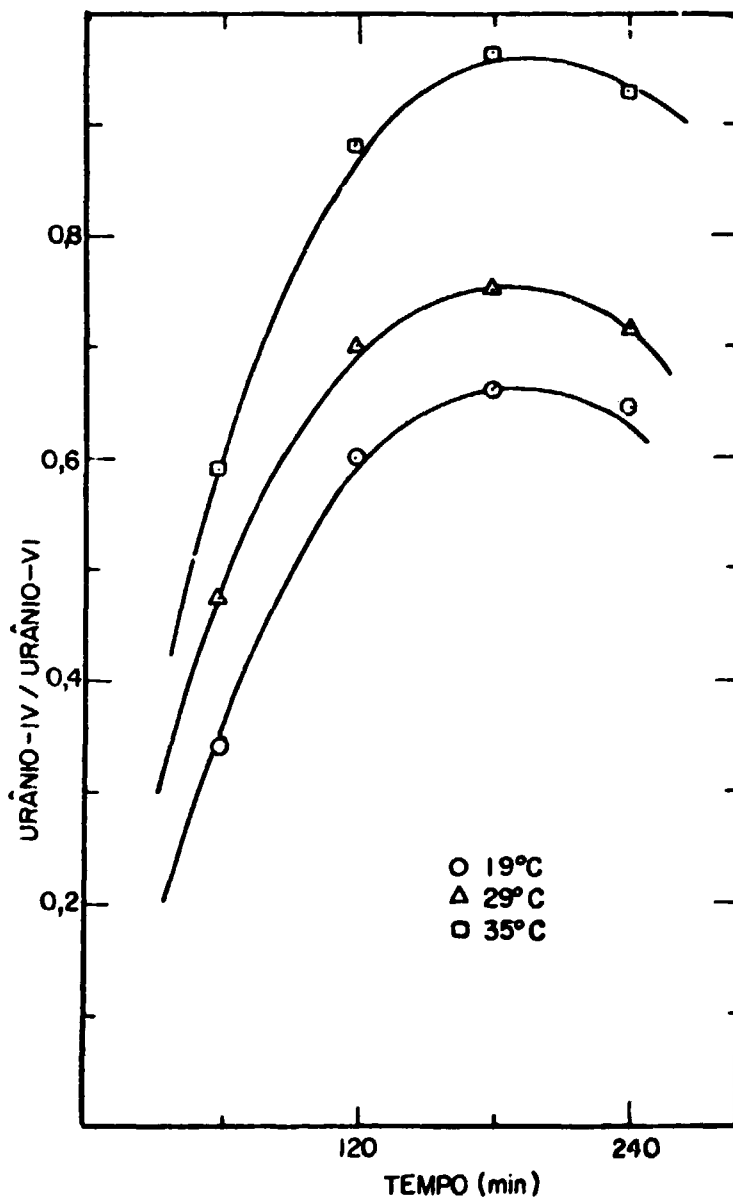


Figura 13 - Rendimento de produção de urânio-IV em função do tempo e da temperatura.
Eletrólito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 0,5 \text{ MU}$ - $\text{N}_2\text{H}_4^2 = 0,5 \text{ M}$ - $\text{HNO}_3 = 2 \text{ M}$.
Densidade corrente catódica: $127,39 \text{ mA/cm}^2$.

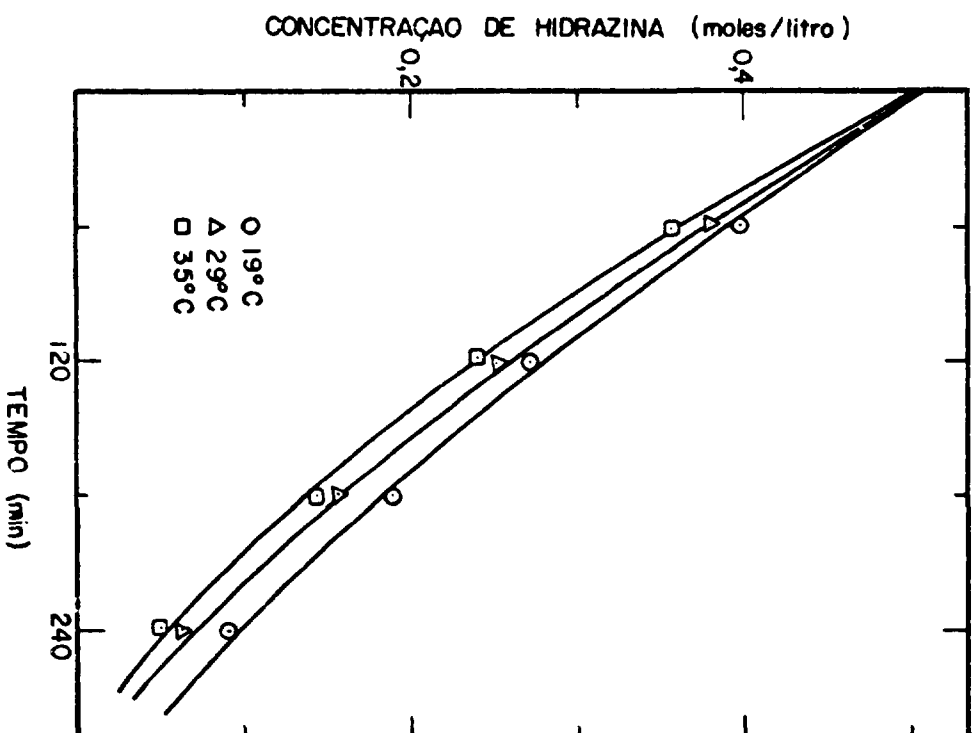


Figura 14 - Variação da concentração de hidrazina em função do tempo e da temperatura.
Eletrolito: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 0,5 \text{ M}$ - $\text{N}_2\text{H}_4^+ = 0,5 \text{ M}$ - $\text{HNO}_3 = 2 \text{ M}$.
Densidade corrente catódica = $127,39 \text{ mA/cm}^2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. BUCKINGHAM, J. S.; COLVIN, C. A.; GOODALL, C. A. *The use of tetravalent uranium and hydrazine as partitioning agents in solvent extraction process for plutonium and uranium*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, 1959. (HW-59283).
2. KOCH, G. *Solvent extraction and ion exchange in nuclear fuel reprocessing*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1978. (Lectures)
3. LOPES-MENCHERO, E.; SALOMON, L.; BARDONE, G. *Étude du nitrate uraneux comme reducteur du plutonium. 2a – stabilité de L' U-IV em solutions*. Mol, Belgique, Eurochemic, Mars 1966. (ETR-181)
4. REGNAUT, P.; FAUGERAS, P.; BRUT, A.; HELOU, R.; REDON, A. The processing of irradiated uranium in the Fontenay-aux-Roses pilot plant. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy; Proceedings of the second United Nations International Conference on... Held in Geneva 1 Sep-13 Sep 1958*. Geneva, 1958. V. 17, p. 73-95.
5. RYDBERG, J. The reduction of plutonium by tetravalent uranium. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5:79-84, 1957.
6. SCHMIEDER, H.; BAUMGARTNER, F.; GOLDACKER, H.; HAUSBERGER, H. *Elektrolytische Verfahren im Purex-Prozess*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1974. (KFK-2082)
7. SLADE, A. L. *Oxidation of uranium-IV by oxigenum and nitrous acid*. Aiken, S. C., Savannah River Lab., 1961 (DP-554).
8. STRENTON, R. J. W. & JENKINS, E. N. *The preparation stabilization and analysis of uranium-IV nitrate solutions*. Harwell, Berks, Atomic Energy Research Establishment, 1962. (AERE-R-3938).
9. SWANSON, J. L. *Destruction of nitrous acid and hidrazoic acid in Purex-systems*. Richland, Wash., Aug 1971 (BNWL-B-121)

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR