



**REDUÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS
DE NITRATO DE URÂNIO**

ANTHONY E. P. BROWN e EDUARDO C. COSTA

PUBLICAÇÃO IEA N.º 184

Agosto — 1969

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

REDUÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITRATO DE URÂNIO

Anthony E.P. Brown e Eduardo C. Costa

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 184

Agosto - 1969

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Uriel da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Luis Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco		pela CNEN
Prof.Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Marcello D.S. Santos

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

REDUÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITRATO DE URANILO

Anthony E.P. Brown e Eduardo C. Costa

RESUMO

Um estudo da redução catalítica de soluções aquosas de nitrato de urânio foi efetuado, utilizando-se o hidrogênio à baixas pressões como redutor em presença de 1% Pt - Al₂O₃ como catalisador. As reduções foram feitas em um reator descontínuo, agitado, com o catalisador em suspensão, mantendo-se constantes o volume e a concentração da solução, a agitação e o fluxo de hidrogênio. As variáveis estudadas foram o tempo de redução, a temperatura, a relação Pt/U, a relação uréia/U e a relação HNO₃/U. A uréia é utilizada no processo como agente estabilizador do urânio (IV).

O processo de otimização baseou-se no método de ascensão rápida, desenvolvido por Box e Wilson, partindo-se de uma programação fatorial fracional 2³ em 5 variáveis. Da análise dos resultados concluiu-se que as condições de otimização do processo para a solução estudada (0,25 M em U) são: tempo de redução 235 ± 10 minutos, temperatura 39 ± 2 °C, relação Pt/U 3 ± 0,05 g/mol, relação uréia/U 0,06 ± 0,002 g/g, relação HNO₃/U 2 ± 0,1 mol/mol. Conversões superiores a 99,9% são obtidas em torno deste ponto.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de soluções aquosas de nitrato de urânio (IV) como agente redutor do plutônio no reprocessamento via líquida de combustíveis irradiados, despertou o interesse de diversos investigadores nos últimos anos, dando origem a investigações na busca de métodos econômicos de preparo destas soluções.

Entre os métodos de preparação de soluções de nitrato de urânio (IV) que têm sido propostos, destacam-se: 1) as reduções catalíticas^{1,2,3,4,5}, eletrolíticas^{6,7,8}, fotoquímicas^{9,10,11} e por agentes metálicos de soluções aquosas de cloretos e percloretos de urânio, seguida da transformação em nitrato por meio de resinas troca-iônicas¹²; 3) a dissolução do óxido hidratado de urânio (IV), precipitado de soluções reduzidas, em uma mistura de ácido nítrico com um agente estabilizador^{9,13}. Katz¹⁰ e Hure¹⁴ revisaram alguns dos métodos utilizados no preparo destas soluções.

Os métodos acima relacionados são em geral complicados e dispendiosos, entretanto a redução catalítica de soluções aquosas de nitrato de urânio apresenta vantagens nítidas de economia e simplicidade sobre os outros processos, resultando em soluções muito puras, com ausência total de subprodutos indesejáveis. As reduções catalíticas são feitas em geral utilizando-se o Pd ou a Pt sobre carregadores de alumina como catalisador, na presença de hidrogênio ou ácido fórmico como redutores, a pressões que vão da atmosférica até 400 psig, na faixa de temperatura de 30 a 60°C.

De Leone et al.^{1,2} estudaram a redução catalítica de soluções de nitrato de urânio 0,005 a 0,5 M, até 3 M em HNO₃, com hidrogênio a baixas pressões em presença de platina elementar em concentrações de 80 - 300 mg/l de solução, obtendo conversões superiores a 99,9%. Soluções contendo acima de 0,2 M em urânio e 3 M em HNO₃ foram também reduzidas continuamente com hidrogênio sob pressões de até 25 atm, usando a platina em um suporte de alumina, com rendimentos superiores a 99,9%. Neste mesmo estudo foi também investigada a redução catalítica com ácido fórmico, em presença de uréia como estabilizador do íon U (IV).

Cogliati et al.^{3,4} estudaram o efeito de catalisadores de 2% de Pd e 5% de Pt em Al₂O₃ na redução catalítica com ácido fórmico de soluções de 0,01 a 0,1 M em urânio e 0,5 M em HNO₃, estabilizadas com 0,25 M em uréia. Conversões de 100% são indicadas pelos gráficos experimentais, em experiências realizadas a 60° C por 1 hora, com quantidades adequadas do catalisador 5% Pt - 95% Al₂O₃.

Perona¹⁵ obteve conversões de até 99,8% em um reator tubular contínuo, com hidrogênio a pressões de 400 a 500 psig em presença de um catalisador de 0,5% Pt em 99,5% Al₂O₃, e uma solução de alimentação contendo 115 g/l U, 100 g/l NO₃⁻, 18,5 g/l uréia e 1,4 M em HNO₃. Reduções satisfatórias foram obtidas a temperatu-

ras de $45 \pm 10^\circ \text{ C}$.

Mc Bride et al.^{5,16} no curso do desenvolvimento da tecnologia de produção de microsferas de UO_2 , obtiveram reduções superiores a 99,9% em 2 a 3 horas por redução com hidrogênio de soluções 0,5 M em urânio, 2,3 M em HNO_3 e 0,25 M em uréia, em presença de 1,2 a 2,4 mg/l de Pd num carregador de ThO_2 , usando um reator agitado, descontínuo, de 3 l de capacidade.

Em estudos posteriores McBride e Pattison¹⁷ avaliaram três catalisadores diferentes (PtO_2 , 5% Pt em Al_2O_3 e 2% Pt em ThO_2) na redução com hidrogênio de uma solução 0,5 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e 0,25 M em HCOOH . Redução completa da solução foi obtida em 3 horas com PtO_2 e 5% Pt- Al_2O_3 e em 6 horas com 2% Pd - ThO_2 .

Wymer (18) em estudos de desenvolvimento do processo sol-gel optou pelo uso do PtO_2 disperso na solução em um reator agitado, na redução com hidrogênio de uma solução 0,6 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,3 M HCOOH e 0,4 M HNO_3 com rendimentos superiores a 99,5%.

Haas¹⁹ num processo de redução contínua com hidrogênio a pressões elevadas (200 a 500 psig), com o catalisador 0,5% Pt em Al_2O_3 , obteve reduções de até 99,7% com uma solução de alimentação contendo 0,5 M em urânio, 1,96 mol NO_3^- /mol U e 0,35 mol COOH^- /mol U.

Da análise comparativa das condições de redução preconizadas pelos diversos trabalhos discutidos, deduz-se que não há unanimidade quanto às melhores condições operacionais, catalisadores ou sistemas de redução; entretanto, ressalta-se uma nítida vantagem na utilização da redução a pressões elevadas no processamento contínuo destas soluções.

O presente trabalho trata do estudo da redução catalítica de soluções aquosas de nitrato de urânio com hidrogênio a baixas pressões, utilizando Pt em Al_2O_3 como catalisador, visando a otimização de um dado sistema de redução. A otimização baseou-se no Método de Ascensão Rápida, partindo-se de uma programação fatorial

fracional 2^3 em 5 variáveis (t : tempo de redução, t^0 : temperatura, r_1 : relação Pt/U, r_2 : relação uréia/U, r_3 : relação HNO_3 /U), mantendo-se constantes o volume (500 ml) e a concentração* (60 g/l) da solução, a agitação (240 rpm) e o fluxo de hidrogênio alimentado ao sistema ($306 \text{ cm}^3/\text{min}$ à 25°C , 1 atm abs.).

2. TEORIA DOS PROCESSOS

A redução de soluções de nitrato de urânio com hidrogênio ocorre segundo a reação^{1,8,23}:



Durante a reação o ácido nítrico é consumido na razão de 2 equivalentes-grama por átomo-grama de urânio presente. Soluções contendo uma relação de HNO_3 /U menor do que 2 moles/mol podem também ser reduzidas, mas o íon U^{4+} se hidrolisa em solução^{1,21,22} formando o íon $\text{U}(\text{OH})^{3+}$. Com a diminuição da concentração do ácido nítrico aumenta a hidrólise do íon U^{4+} , podendo haver formação de um polímero coloidal¹ ou até precipitação de um óxido hidratado em meio alcalino.

A redução catalítica com hidrogênio é um processo complexo que pode ser visualizado como ocorrendo em uma série de etapas, como segue:

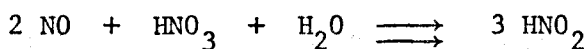
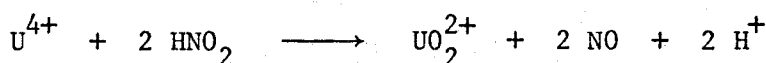
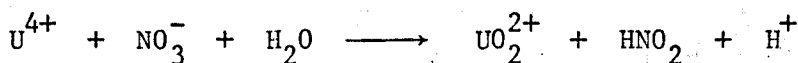
1. dissolução do gás (H_2) na solução.
2. transporte do gás através da solução em direção à camada laminar do catalisador.
3. difusão através da camada laminar até a superfície do catalisador.
4. reação química na superfície do catalisador.

* A concentração de 60 g/l em urânio foi escolhida por coincidir com a concentração da solução aquosa de reextração da usina de purificação do I.E.A., visando-se neste caso a preparação via líquida do tetrafluoreto nuclearmente puro.

5. difusão do íon U^{4+} formado através da camada laminar em direção ao corpo do líquido, em contra corrente com o íon UO_2^{2+} que se move em direção à superfície do catalisador.
6. transporte do íon U^{4+} da camada laminar ao corpo da solução.

Qualquer destes processos pode controlar a velocidade de reação em dadas condições, mas acredita-se que nas condições usualmente empregadas em reatores descontínuos agitados ou contínuos de leitos fixos, a velocidade aparente de reação é controlada pela va garosa difusão do hidrogênio através da camada laminar do catalisador^{1,17}.

As soluções de U (IV) são instáveis e reoxidam-se facilmente na presença de luz solar, em presença de oxigênio ou autocataliticamente pelo ácido nitroso formado na solução, mesmo em atmosfera inerte na ausência de luz solar. A formação inicial do ácido nitroso é provavelmente catalisada pelo U (IV)¹, correspondendo a um período de indução. A oxidação subsequente passa-se segundo as seguintes reações^{1,21,24,25,26,27}:



Segundo os trabalhos de DeLeone¹ a oxidação do U^{4+} é uma reação de primeira ordem com relação à concentração de U^{4+} e de 1/2 com relação ao ácido nitroso, isto é,

$$\frac{-d(U^{4+})}{dt} = K (U^{4+}) (HNO_2)^{1/2}$$

Ermolaev e Krot²¹ encontraram uma dependência de primeira

ordem somente em relação à concentração de U^{4+} , isto é,

$$-\frac{d(U^{4+})}{dt} = K' (U^{4+})$$

A estabilidade das soluções nítricas de U^{4+} pode ser aumentada pela adição de agentes estabilizadores que reagem com os nitritos formados na solução. Uréia, hidrazina, nitrato de hidrazina, ácido sulfanílico e ácido antranílico, são alguns dos estabilizadores que têm sido usados.

3. EQUIPAMENTO E TÉCNICA EXPERIMENTAL

As reduções foram realizadas em um reator agitado, descontínuo, com o catalisador em suspensão, mantendo-se constantes o volume e a concentração da solução, a agitação e o fluxo de hidrogênio. A maior parte das reduções foram feitas com soluções contendo 60 g/l U (0,252 M U), com um catalisador de 1% Pt - 99% ... Al_2O_3 , mas soluções contendo 15 e 30 g/l U foram também reduzidas nas condições otimizadas, a fim de se estudar o efeito de concentração. As variáveis de otimização investigadas neste estudo foram o tempo de redução, a temperatura, a relação Pt/U, a relação uréia/U, a relação HNO_3/U . O objetivo estabelecido era a determinação de condições para uma conversão de U (VI) a U (IV) igual ou maior do que 99,9%.

Descrição do Equipamento. A Fig. 1 mostra o esquema do equipamento experimental. O reator consiste de um cilindro de vidro (10)* de 60 mm de diâmetro interno e 300 mm de altura acima da placa porosa (11), contendo um agitador de aço inoxidável com 5 pás perfuradas com furos de $1/8'' \varnothing$ (4). O termômetro (6) e o eletrodo misto de Pt - calomelano (9) são introduzidos por cima, pela tampa de PVC rígido. A placa perfurada de Teflon (5)

* Os números em parênteses nesta secção referem-se a itens na Fig. 1.

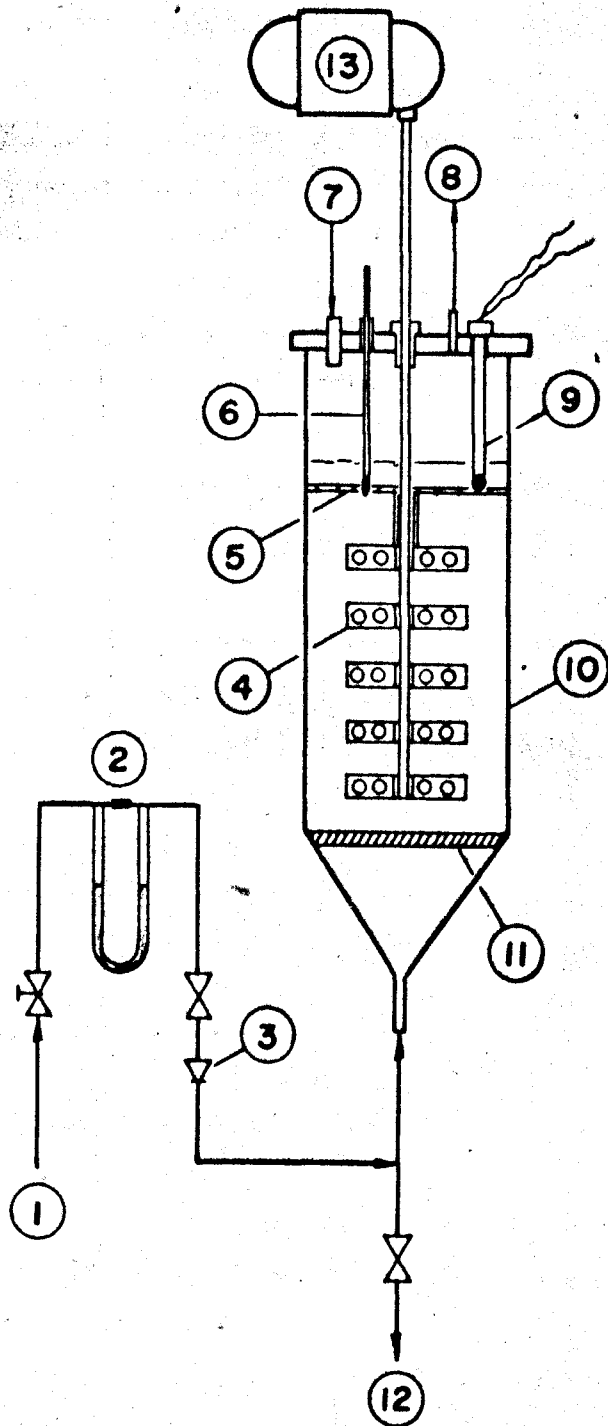


Fig. 1 Esquema do equipamento experimental.

servia para quebrar o vórtice formado na agitação.

O hidrogênio, proveniente do cilindro de estocagem, é introduzido no sistema através de uma válvula de agulha, medindo-se a sua vazão pela depressão no manômetro diferencial (2). A placa porosa de vidro (11) tinha a dupla finalidade de funcionar como distribuidora do hidrogênio na solução e como suporte para o catalisador na ausência de agitação. Os gases em excesso e vapores nitrosos formados eram eliminados por um tubo de plástico na saída (8), descarregando no duto de sucção da capela. Todo o equipamento experimental foi montado no interior de uma capela sob depressão constante, para evitar o acúmulo de hidrogênio na sala.

Reagentes. As soluções de nitrato de uranilo foram preparadas por diluição de uma mesma solução estoque contendo 120 g/l U (0,5 M em U) e 0,3 M HNO_3 , preparada, por sua vez, a partir de um U_3O_8 de pureza nuclear.

Uréia e ácido nítrico grau técnico foram empregados nas experiências.

Catalisador. O catalisador de 1% Pt - 99% Al_2O_3 foi preparado a partir de uma alumina (Al_2O_3) para uso cromatográfico (Merck's Reagenzien) e ácido cloro-platínico P. A. (Carlo Erba). Nesta preparação uma fração de alumina de - 200 + 325 mesh (U.S. Standard Sieve), de $107,3 \text{ m}^2/\text{g}$ de superfície específica, foi contactada com a quantidade desejada de uma solução diluída de ácido cloroplátinico, e levada à secura. A massa resultante foi em seguida calcinada por 5 horas a uma temperatura de 550°C em presença de ar atmosférico para decompôr o ácido cloroplátinico em PtO_2 , e depois reduzida em presença de hidrogênio a 550°C por 5 horas. O catalisador foi então resfriado à temperatura ambiente em atmosfera de argônio.

Técnica Experimental. Após a introdução da quantidade de catalisador desejada e da solução de nitrato de uranilo

por meio de um funil colocado na entrada (7), o motor (13) do agitador era acionado e a velocidade de agitação regulada para 240 rpm, simultaneamente com o início do aquecimento por meio de uma lâmpada infravermelha de 250 watts colocada a uma certa distância do aparelho. Uma vez atingido o nível de temperatura da experiência em curso, a lâmpada era afastada para uma distância maior e daí em diante a temperatura era observada continuamente e controlada pelo acionamento da lâmpada. Este método de aquecimento, embora precário, permitia manter a temperatura de reação em torno de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ do valor desejado.

A experiência era então iniciada pela abertura da válvula de admissão de hidrogênio do sistema. O fluxo de hidrogênio era ajustado de tal modo a fornecer a quantidade estequiométrica deste gás em 20 minutos, ou seja, $306\text{ cm}^3/\text{min}$ à 1 atm abs. e 25°C . Este fluxo de gás foi mantido constante em todas as experiências. Mais tarde, observou-se que era o mesmo excessivo, correspondendo a cerca de 10 vezes o estequiométrico em algumas experiências. A redução deste fluxo para a metade daquele valor não afetou o tempo de redução observado em uma experiência exploratória, indicando que o excesso de hidrogênio não trouxe qualquer efeito imprevisto, acreditando-se que a solução estava a todo instante, durante as experiências saturada com este gás. O fluxo de hidrogênio e a temperatura eram observados frequentemente durante o curso de uma experiência.

A duração das experiências era variável. Nas programações fatoriais as experiências eram conduzidas por tempo fixo, enquanto que nas experiências finais de otimização o tempo era variável.

Nas experiências de tempo variável, o potencial de oxirredução da solução era continuamente medido por meio do eletrôdo misto de Pt - calomelano imerso na solução. Uma curva experimental típica da variação deste potencial com o tempo é dada na Fig. 2. A calibração do eletrôdo é dada na Fig. 3. O potencial de oxirredução correspondente a 100% de U (IV) é de cerca de -200 mV sob uma pres

são de hidrogênio de -1 atm abs.

Amostragem e Análise. Uma vez atingido o final das experiências de tempo fixo era retirada uma amostra e procedia-se à análise do teor de U (VI) em solução. A amostra era retirada, aplicando-se sucção na linha (12) e recolhendo-se a amostra em um Kitasato. Um volume de 25 ml era então pipetado e precipitado com uma solução aquosa de KHF_2 . A precipitação do sal duplo $\text{KUF}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ era imediata. O tempo de amostragem médio era da ordem de 3 minutos. O precipitado era então filtrado, lavado com água deionizada e o filtrado recolhido quantitativamente e o teor de U (VI) em solução analisado.

Nas experiências de tempo variável, as amostras eram retiradas em intervalos de tempo por meio de um tubo de sucção imerso na solução, possuindo em sua extremidade uma placa porosa filtrante. As precipitações eram conduzidas como anteriormente.

A análise do U (VI) no filtrado era feita colorimetricamente por determinação do complexo formado com água oxigenada em meio alcalino. Um espectrofotômetro tipo UV-VIS de fabricação da Hitachi Perkin Elmer foi usado nestas medidas.

A redução do U (VI) a U (IV) foi calculada pela fórmula:

$$C (\%) = 100 (1 - C_f/C_i)$$

onde:

C (%): conversão percentual do U (VI) inicial a U (IV).

C_f : concentração de U (VI) final, g/l.

C_i : concentração de U (VI) inicial, g/l.

4. PROGRAMAÇÕES E RESULTADOS

Os trabalhos experimentais tiveram como objetivo a determinação das condições experimentais de redução de uma solução

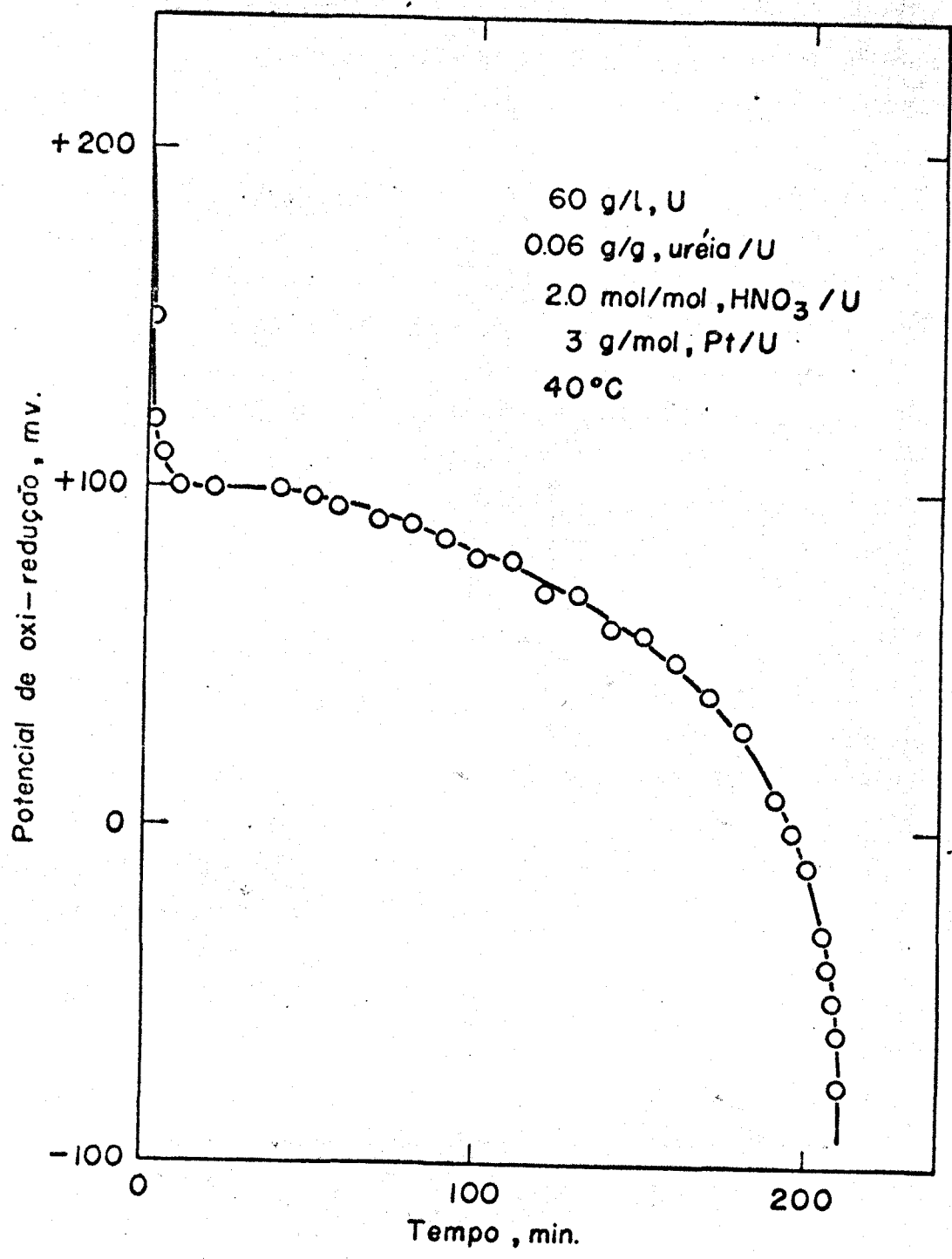


Fig. 2 Potencial de oxi-redução vs. tempo. Eletrodo de Pt-Calomelano.

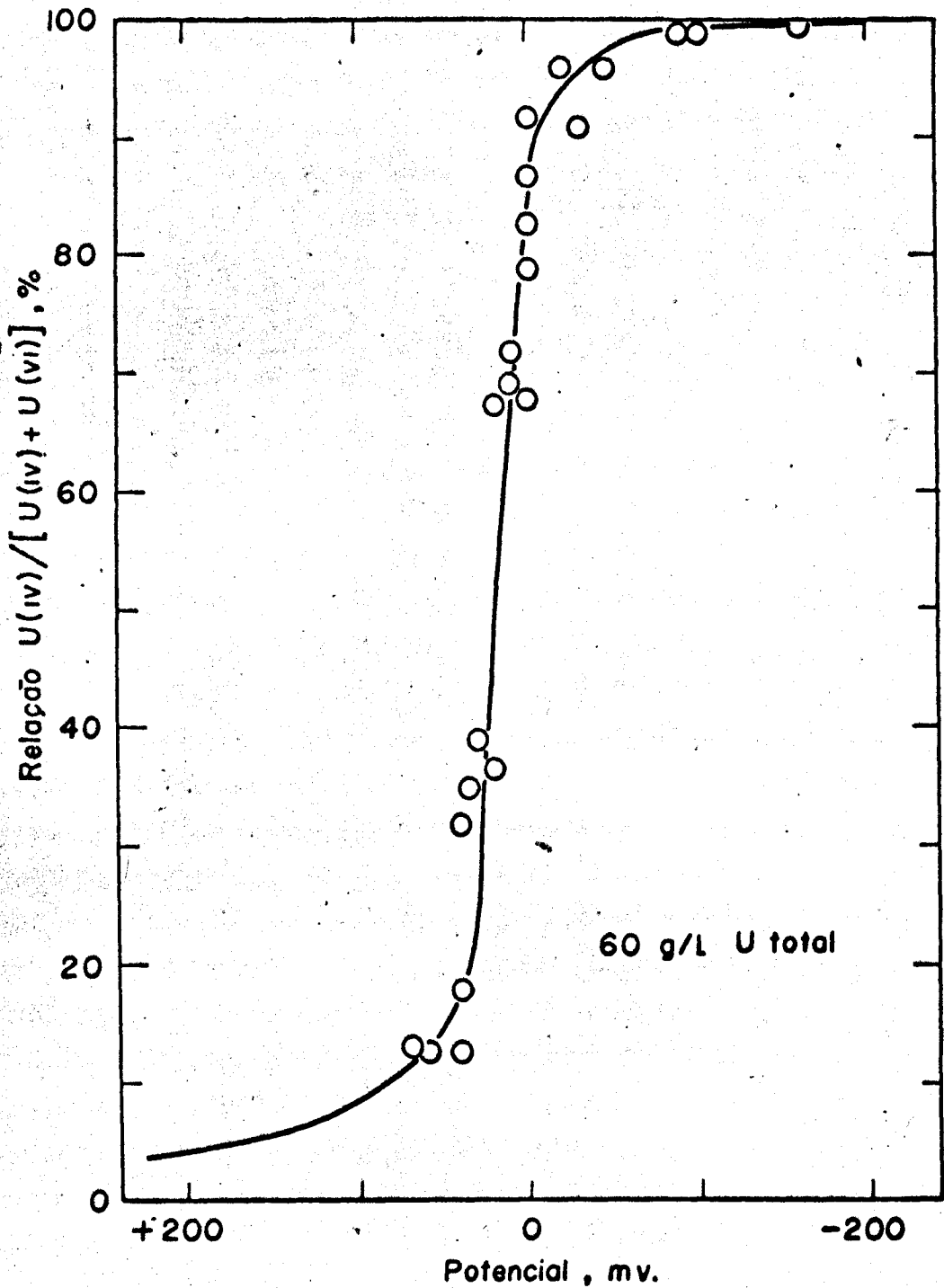


Fig.3 Variação do Potencial de oxi-redução com a concentração de U(IV).
Eletrôdo de Pt-Calomelano.

aquosa de nitrato de urânio contendo 60 g/l em urânio. A meta experimental estabelecida no início das investigações era a de determinar condições necessárias para uma redução igual ou superior a 99,9% do urânio presente, utilizando-se Pt como redutor e H₂ a baixas pressões.

De uma análise preliminar das condições de redução preconizadas por diversos autores^{1,2,3,4,15,17,19,31} concluiu-se que a concentração da solução, tempo de redução, temperatura de redução, quantidade de catalisador, quantidade de agente estabilizador, quantidade de ácido nítrico, pressão parcial do hidrogênio e tipo de catalisador eram as variáveis mais importantes do processo. Entretanto, como já se havia estabelecido "a priori" o tipo de catalisador (Pt sobre Al₂O₃), a concentração da solução (60 g/l U) e o desejo de se trabalhar a baixas pressões de hidrogênio (~1 atm abs.), as variáveis a serem estudadas reduziram-se a cinco. Decidiu-se então que uma programação fatorial deveria ser adotada, face a existência de prováveis interações entre as variáveis tempo e temperatura, tempo e quantidade de catalisador, e entre a quantidade de uréia e ácido nítrico, e de que uma investigação convencional variando-se cada fator individualmente estaria sujeita a erros em vista das fortes interações esperadas.

Como a programação fatorial completa em 2 níveis das variáveis seria extremamente laboriosa (32 experiências), utilizou-se uma programação fatorial fracional em 8 experiências por bloco, isto é, um quarto do fatorial completo. Mas, agora cada efeito primário estaria confundido com três interações adicionais que deveriam ser investigadas cuidadosamente. Esperava-se entretanto que interações ternárias e quartenárias poderiam ser desprezadas sem hesitação.

Baseado nestas considerações, procedeu-se então à primeira programação experimental em 2 níveis das seguintes variáveis:

x₁ tempo de redução

- x_2 temperatura de redução
- x_3 relação Pt/U
- x_4 relação uréia/U
- x_5 relação HNO_3 /U ,

confundindo-se as variáveis x_4 e x_5 , com as interações $x_1x_2x_3$ e x_2x_3 respectivamente, de modo que os contrastes de definição do bloco experimental eram:

$$1, x_1x_2x_3x_4, x_2x_3x_5, x_1x_4x_5$$

Desprezando-se as interações ternárias e quartenárias, o quadro de efeitos e interações esperados na primeira programação seria como segue:

TABELA 4.1

Quadro de Interações da Primeira Programação.

Efeito	Interação
x_1	x_4x_5
x_2	x_3x_5
x_3	x_2x_5
x_4	x_1x_5
x_5	x_2x_3, x_1x_4
-	x_1x_2, x_3x_4
-	x_1x_3, x_2x_4

Uma análise preliminar deste quadro, baseado puramente em condições técnicas, indica que as interações x_1x_2 , x_1x_3 e x_4x_5 deveriam ser importantes, enquanto que as outras poderiam ser desprezadas. Todavia a interação x_4x_5 estava confundida com o efeito x_1 , tempo de redução, importante variável do processo, de modo que esta interação deveria ser analisada com particular atenção. Como

na primeira programação esperava-se estar ainda longe das condições ótimas de redução, as interações binárias deveriam ser desprezíveis em sua maior parte com relação aos efeitos principais, entretanto, à medida que o centro do sistema fôsse aproximado o valor de x_1 estaria cada vez mais em erro para menos, caso a interação x_4x_5 fôsse apreciável.

A programação acima definida foi o ponto de partida para a utilização do método de ascensão rápida proposto por Box e Wilson²⁰ e desenvolvido posteriormente por Box e outros^{28,29,30}.

O problema então seria maximizar uma função do tipo:

$$\eta = \eta(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \quad (4.1)$$

onde η é a conversão percentual do U (VI) a U (IV). Esta função pode ser convenientemente representada por um polinômio quadrático do seguinte tipo:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^5 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=i+1}^5 \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.2)$$

onde β_i , β_{ii} , β_{ij} são coeficientes constantes definidos pelas seguintes expressões:

$$\beta_i = \left[\frac{\partial \eta}{\partial x_i} \right]_{x_1=x_2=\dots=x_5=0} \quad (4.3)$$

$$\beta_{ii} = \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i^2} \right]_{x_1=x_2=\dots=x_5=0} \quad (4.4)$$

$$\beta_{ij} = \left[\frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \cdot \partial x_j} \right]_{x_1=x_2=\dots=x_5=0} \quad (4.5)$$

Como na primeira programação esperava-se que os efeitos de segunda ordem fôsem desprezíveis, uma aproximação linear de η seria satisfatória, isto é,

$$\eta = \beta_0 x_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i x_i \quad (4.6)$$

onde $\beta_0 x_0$ é a resposta da função no centro da programação e x_0 uma constante de valor unitário, sendo as variáveis x_i medidas a partir do centro.

Nas programações ortogonais utilizadas neste trabalho, os coeficientes β_i , ou estimativas b_i , determinados pelo Método dos Quadrados Mínimos podem ser calculados simplesmente pela fórmula:

$$b_j = \frac{\sum_i x_{ij} \eta_i}{\sum x_{ij}^2} \quad (4.7)$$

onde x_{ij} são os valores assumidos pela variável x_j , ou

$$b_j = \frac{\sum_i x_{ij} y_i}{\sum x_{ij}^2} \quad (4.8)$$

utilizando-se o valor observado y da variável real η . Se a variância σ^2 do erro experimental ou uma estimativa s^2 de σ^2 fôr conhecida, a variância dos coeficientes é dada pela fórmula:

$$V (b_j) = \frac{\sigma^2}{\sum x_{ij}^2} \quad (4.9)$$

ou

$$V (b_j) = \frac{s^2}{\sum x_{ij}^2} \quad (4.10)$$

No que segue descrevemos a aplicação do polinômio (4.6) à otimização do sistema de redução estudado. Duas programações fracionais foram necessárias no caminho de ascensão, assim como uma certa experimentação ao longo deste caminho, a fim de determinar as condições ótimas para o nível de redução desejado.

Primeira Programação. Os níveis dos fatores empregados na primeira programação são dados na Tabela 4.2. A escolha destes valores foi feita baseando-se em dados da literatura^{1, 2, 3, 4, 15, 17, 19}. A programação e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3. Os níveis das variáveis independentes utilizadas na Tabela 4.3, foram obtidos pelas seguintes mudanças de variáveis:

TABELA 4.2

Níveis dos Fatores da Primeira Programação.

Fator	Nível		Base	Unidade
	-	+		
t tempo, min	15	45	30	15
t° temperatura, °C	30	60	45	15
r ₁ relação Pt/U, g/mol	0,2	1	0,6	0,4
r ₂ relação uréia/U, g/g	0,1	0,4	0,25	0,15
r ₃ relação HNO ₃ /U, mol/mol	2	4	3	1

TABELA 4.3

Primeira Programação e Resultados

Experiência	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	y (%)
1	-1	-1	-1	-1	+1	12,60
2	+1	-1	-1	+1	+1	18,00
3	-1	+1	-1	+1	-1	12,47
4	+1	+1	-1	-1	-1	23,27
5	-1	-1	+1	+1	-1	13,41
6	+1	-1	+1	-1	-1	32,04
7	-1	+1	+1	-1	+1	12,11
8	+1	+1	+1	+1	+1	26,54

Contrastes: 1, x₁x₂x₃x₄, x₂x₃x₅, x₁x₄x₅.

$$x_1 = \frac{t - 30}{15} \quad (4.11)$$

$$x_2 = \frac{t^0 - 45}{15} \quad (4.12)$$

$$x_3 = \frac{r_1 - 0,6}{0,4} \quad (4.13)$$

$$x_4 = \frac{r_2 - 0,25}{0,15} \quad (4.14)$$

$$x_5 = \frac{r_3 - 3}{-1} \quad (4.15)$$

Aplicando-se as fórmulas 4.8 e 4.10 aos dados da Tabela 4,3 obtêm-se os seguintes valores para os coeficientes do polinômio 4.6, juntamente com as interações passíveis de cálculo:

$$\begin{array}{rcl}
 b_0 & (\beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{44} + \beta_{55}) & = 18,81 \pm 1,7 \\
 b_1 & (\beta_1 + \beta_{45}) & = 6,16 \pm 1,7 \\
 b_2 & (\beta_2 + \beta_{35}) & = -0,21 \pm 1,7 \\
 b_3 & (\beta_3 + \beta_{25}) & = 2,22 \pm 1,7 \\
 b_4 & (\beta_4 + \beta_{15}) & = -1,20 \pm 1,7 \\
 b_5 & (\beta_5 + \beta_{23} + \beta_{14}) & = -1,49 \pm 1,7 \\
 b_{12} & (\beta_{12} + \beta_{34}) & = 0,15 \pm 1,7 \\
 b_{13} & (\beta_{13} + \beta_{24}) & = 2,11 \pm 1,7
 \end{array}$$

Os coeficientes β_i e β_{ij} entre parênteses servem para lembrar que os coeficientes b_i e b_{ij} medem as interações na Tabela 4.1. O desvio padrão das estimativas foi obtido por uma medida independente da variância do erro experimental, $s^2 = 23$, e pela Equação 4.10.

A análise dos coeficientes calculados indica ser a resposta principalmente uma função do tempo de redução, havendo pequena influência da quantidade de catalisador, provável interação entre x_1 e x_3 , e x_2 e x_4 , e interação desprezível entre x_1 e x_2 . A fim de se avaliar estas prováveis interações e o efeito da interação x_4x_5 sobre x_1 , foram preparados os seguintes quadros de interações com os dados da Tabela 4.3.

QUADRO 1		
x_1	x_2	
	-1	+1
-1	13,00	12,29
+1	25,02	24,90

QUADRO 2		
x_3	x_4	
	-1	+1
-1	17,93	15,23
+1	22,07	19,97

A análise e comparação dos Quadros 1 e 2 indicam que as variações de x_1x_2 e x_3x_4 ocorrem no mesmo sentido e que ambas são desprezíveis na região experimental desta primeira programação.

A análise dos Quadros 3 e 4, por outro lado indica uma interação fraca entre x_1 e x_3 , e interação apreciável entre x_2 e x_4 , variando em sentidos opostos o que tende a diminuir o valor absoluto do coeficiente global b_{13} .

QUADRO 3		
x_1	x_3	
	-1	+1
-1	12,53	12,76
+1	20,63	29,29

QUADRO 4		
x_2	x_4	
	-1	+1
-1	22,32	15,70
+1	17,69	19,50

O quadro da interação x_4x_5 , Quadro 5, indica uma forte interação entre estas variáveis, e que as variações tanto de x_4 como de x_5 devem ser feitas no mesmo sentido, mas a diminuição do nível destas variáveis com relação à base da programação traz melhores rendimentos.

QUADRO 5		
x_1	x_5	
	-1	+1
-1	27,65	12,35
+1	12,94	22,27

Dêste modo as previsões iniciais de fortes interações entre as variáveis x_1 e x_2 , x_1 e x_3 , e x_4 e x_5 , se confirmaram somente neste último caso na zona de experimentação estudada.

A próxima etapa seria então a extrapolação do polinômio 4.6 para conversões mais elevadas, utilizando-se os coeficientes calculados. Particular atenção deveria ser dada desta fase em diante ao coeficiente b_1 , que media um valor combinado de β_1 e β_{45} , este último tendendo a diminuir o valor do primeiro.

O cálculo da direção de conversões ascendentes foi então efetuado e é apresentado na Tabela 4.4. Em vista de que acreditava-se inicialmente ser imprescindível a uréia durante as reduções, não se ultrapassou o nível correspondente a 0,03 g uréia/g U nesta série de experiências. Os resultados da Tabela 4.4 são bastante satisfatórios, indicando uma conversão ascendente, e uma melhor concordância entre os valores teóricos e experimentais da conversão com o aumento do tempo de redução.

De posse destes novos níveis, correspondentes a 74% de conversão, procedeu-se à segunda programação, em busca das condições

TABELA 4.4

Cálculo da direção de conversões ascendentes para a primeira programação

	t (min)	t ^o (°C)	r ₁ (g/mol)	r ₂ (g/g)	r ₃ (mol/mol)	Conversão Teórica (%)	Conversão Experimental (%)
Nível da base	30	45	0.6	0.25	3		
Unidade	15	15	0.4	0.15	1		
Inclinação, b	6.16	-0.21	2.22	-1.20	-1.49		
Unidade x b	92.5	-3.15	0.89	-0.18	-1.49		
Variação de 10 min. em t	10	-0.34	0.096	-0.02	-0.16		
Caminho de subida ↓	30	45	0.6	0.25	3.00	18.81	-----
	40	44.66	0.696	0.23	2.84		
	50	44.32	0.792	0.21	2.68		
	60	43.98	0.888	0.19	2.52		
	70	43.64	0.984	0.17	2.36		
	80	43.30	1.080	0.15	2.20	43.98	24.47
	90	42.96	1.176	0.13	2.04		
	100	42.62	1.272	0.11	1.88	51.03	39.57
	110	42.28	1.368	0.09	1.72		
	120	41.94	1.464	0.07	1.56	64.19	43.83
	130	41.60	1.560	0.05	1.40		
	140	41.26	1.656	0.03	1.24	73.97	74.43

necessárias para a conversão estabelecida como meta.

Segunda Programação. Os níveis dos fatores da segunda programação são dados na Tabela 4.5. Em vista de que os fatores x_2 , x_3 , x_4 e x_5 , produziram somente pequenos efeitos na primeira programação, nesta nova programação deslocou-se as bases das variáveis com relação à base do ponto máximo do caminho de subida e mudou-se as unidades de alguns destes fatores, a fim de avaliar se estes fatores estavam próximos a um máximo condicional.*

A programação utilizada e os dados obtidos são representados na Tabela 4.6. O bloco experimental, definido pelos contrastes 1, $x_1x_2x_3x_4$, $x_2x_3x_5$, $x_1x_4x_5$, foi o mesmo utilizado anteriormente.

Aplicando-se as fórmulas 4.8 e 4.10 aos dados da Tabela 4.6, obtém-se os seguintes valores para os coeficientes b_i e b_{ij} do novo polinômio definido pela Equação 4.6:

TABELA 4.5

Níveis dos Fatores da Segunda Programação

Fator	Nível		Base	Unidade
	-	+		
t tempo, min	60	120	90	30
t° temperatura, °C	30	50	40	10
r ₁ relação Pt/U, g/mol	2	4	3	1
r ₂ relação uréia/U, g/g	0,01	0,1	0,06	0,05
r ₃ relação HNO ₃ /U, mol/mol	1	3	2	1

* Máximo condicional é o máximo em uma das variáveis, diferente do máximo da função η em todas as variáveis.

TABELA 4.6

Segunda Programação e Resultados

Experiência	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	y (%)
1	-1	-1	-1	-1	+1	18,49
2	+1	-1	-1	+1	+1	82,86
3	-1	+1	-1	+1	-1	24,77
4	+1	+1	-1	-1	-1	68,04
5	-1	-1	+1	+1	-1	29,11
6	+1	-1	+1	-1	-1	78,46
7	-1	+1	+1	-1	+1	27,38
8	+1	+1	+1	+1	+1	48,09

Contrastes: 1, x₁x₂x₃x₄, x₂x₃x₅, x₁x₄x₅.

$$\begin{aligned}
 b_0 & (\beta_{11} + \beta_{22} + \dots) = 47,15 \pm 1,7 \\
 b_1 & (\beta_{11} + \beta_{45}) = 22,21 \pm 1,7 \\
 b_2 & (\beta_{22} + \beta_{35}) = -5,08 \pm 1,7 \\
 b_3 & (\beta_{33} + \beta_{25}) = -1,39 \pm 1,7 \\
 b_4 & (\beta_{44} + \beta_{15}) = -0,94 \pm 1,7 \\
 b_5 & (\beta_{55} + \beta_{23} + \beta_{14}) = -2,94 \pm 1,7 \\
 b_{12} & (\beta_{12} + \beta_{34}) = -6,22 \pm 1,7 \\
 b_{13} & (\beta_{13} + \beta_{24}) = -4,70 \pm 1,7
 \end{aligned}$$

A análise destes coeficientes indica que a zona de experimentação está localizada em região de fortes interações binárias. Os coeficientes dos fatores primários são agora também bastante significativos, mas concluiu-se que nesta zona a variável Pt/U tem pouca importância e que a variável uréia/U teve pouca influência em ambas programações nas regiões estudadas. A variável x₁ destaca-se agora definitivamente como a mais importante, segui

da da variável x_2 que deve ser diminuída com relação à base.

Com o propósito de investigar mais detalhadamente as interações existentes nesta zona de experimentação foram preparados os seguintes quadros de interações:

QUADRO 6		
x_1	x_2	
	-1	+1
-1	23,80	26,07
+1	80,66	58,06

QUADRO 7		
x_3	x_4	
	-1	+1
-1	43,27	53,82
+1	52,92	38,60

A análise e comparação entre os Quadros 6 e 7 indica que existe forte interação entre x_1 e x_2 e fraca interação entre x_3 e x_4 , de modo que o valor do coeficiente b_{12} é principalmente uma medida da interação x_1x_2 .

QUADRO 8		
x_1	x_3	
	-1	+1
-1	21,63	28,24
+1	75,45	63,27

QUADRO 9		
x_2	x_4	
	-1	+1
-1	48,48	50,99
+1	47,71	36,43

A comparação entre os Quadros 8 e 9 indica uma forte interação entre x_1 e x_3 e fraca interação entre x_2 e x_4 , de modo que o coeficiente b_{13} mede principalmente o efeito da interação x_1x_3 .

QUADRO 10		
x_3	x_5	
	-1	+1
-1	46,40	50,67
+1	53,78	37,73

QUADRO 11		
x_4	x_5	
	-1	+1
-1	73,25	22,93
+1	26,94	65,47

Os Quadros 10 e 11 indicam que a interação x_3x_5 é relativamente fraca, de modo que o coeficiente b_2 mede principalmente o efeito x_2 , por outro lado, existe como anteriormente, forte interação entre x_4x_5 no sentido de diminuir o valor do coeficiente b_1 . Dêste modo o deslocamento no eixo de x_1 em direção ao centro do sis

tema é sempre estimado para menos.

Tôdas as interações que se supunham importantes no começo da primeira programação provaram serem verdadeiras nesta zona de experimentação. Como o centro da programação se encontrava agora em zona de fortes interações binárias não se poderia esperar progressos importantes no sentido da determinação do centro do sistema por meio de um polinômio linear nestas variáveis, todavia um novo caminho de subida foi calculado como anteriormente e os resultados são dados na Tabela 4.7. Valores calculados e experimentais da conversão ao longo do caminho de subida, apresentaram uma concordância satisfatória até 130 minutos, onde as conversões experimentais passaram por um máximo condicional. Os valores calculados não apresentaram boa concordância com os resultados experimentais acima de 130 minutos, porque uma aproximação linear da resposta era insatisfatória, prevendo sempre conversões crescentes, devido à ausência dos termos de segunda ordem que são negativos nesta zona e diminuem o valor de η .

A comparação na Tabela 4.7 entre os deslocamentos relativos entre as variáveis no sentido de aumentar a conversão, indica que somente o tempo e a temperatura de redução são as variáveis importantes nesta zona, sendo que a importância desta última é cerca de 10 vezes inferior à primeira. Dêste modo a zona de experimentação é estacionária com relação a tôdas as variáveis com exceção de t e t^0 , portanto a otimização dêste ponto em diante deve ser feita pela variação destas duas variáveis, mantendo-se constante o valor de tôdas as outras ao nível da base. A ocorrência de um máximo condicional nas variáveis r_1 , r_2 e r_3 foi verificada experimentalmente repetindo-se a experiência de 130 minutos da Tabela 4.7, nas mesmas condições anteriores, mas desta vez aumentando-se o tempo até que o valor do potencial atingisse cerca de -160 mV. Êste tempo foi de 215 minutos e

TABELA 4.7

Cálculo da direção de conversões ascendentes para a segunda programação

	t (min)	t ^o (°C)	r ₁ (g/mol)	r ₂ (g/g)	r ₃ (mol/mol)	Conversao Teórica (%)	Conversao Experimental (%)
Nível da base	90	40	3	0.06	2		
Unidade	30	10	1	0.055	1		
Inclinação, b	22.21	- 5.08	-1.39	-0.94	-2.94		
Unidade x b	666.1	-50.8	-1.39	-0.0517	-2.94		
Variação de 10 min em t	10	- 0.76	-0.02	-0.00077	-0.044		
Caminho de subida ↓	90	40	3.00	0.0600	2.000	47.15	-----
	100	39.24	2.98	0.0592	1.956		
	110	38.48	2.96	0.0584	1.912	63.09	67.51
	120	37.72	2.94	0.0576	1.868		
	130	36.96	2.92	0.0568	1.824	79.09	87.73
	140	36.20	2.90	0.0560	1.780		
	150	35.44	2.88	0.0552	1.736	95.63	75.87
	160	34.68	2.86	0.0544	1.692		
	170	33.92	2.84	0.0536	1.648	109.51	67.91
	180	33.16	2.82	0.0528	1.604		
	190	32.40	2.80	0.0520	1.560		
	200	31.64	2.78	0.0512	1.516		

a conversão analisada foi maior do que 99,23%*.

Do mesmo modo uma experiência nas condições do nível da base, resultou em 99,52% de conversão em 205 minutos, somente pelo aumento do tempo de redução.

A busca do centro do sistema prosseguiu, realizando-se experiências de tempo variável nas temperaturas de 30, 40 e 50° C, mantendo-se constantes os valores de r_1 , r_2 e r_3 ao nível da base. Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 4. As conversões observadas eram funções lineares do tempo de redução. "Cross-plotting" dos dados da Fig. 4 na forma de gráficos de t vs. t^0 à conversões constantes, conforme a Fig. 5, permitiu a determinação do centro do sistema seguindo-se a direção crescente do eixo X_1 , neste gráfico.

Da Fig. 5 conclui-se que o centro do sistema estaria localizado em torno do ponto:

$$\begin{aligned} t &= 235 \pm 10 \text{ minutos} \\ t^0 &= 39 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C} \\ r_1 &= 3 \pm 0,05 \text{ g/mol} \\ r_2 &= 0,06 \pm 0,002 \text{ g/g} \\ r_3 &= 2 \pm 0,1 \text{ mol/mol} \end{aligned}$$

Experiências nestas condições resultam em conversões superiores a 99,9%, o que pode ser facilmente observado pela leitura do potencial no final da redução, entretanto, a determinação analítica fornece sempre valores inferiores a este em virtude da oxidação durante as manipulações da amostragem. Conclui-se, portanto, que maiores quantidades de estabilizador adicionadas após a redução, deveria melhorar a estabilidade destas soluções durante o armazenamento.

* Os valores experimentais da conversão são sempre menores do que o real, devido à rápida oxidação das soluções quando termina a redução. A oxidação é rápida somente no começo, de pois prossegue vagarosamente conforme mostra a Fig. 8.

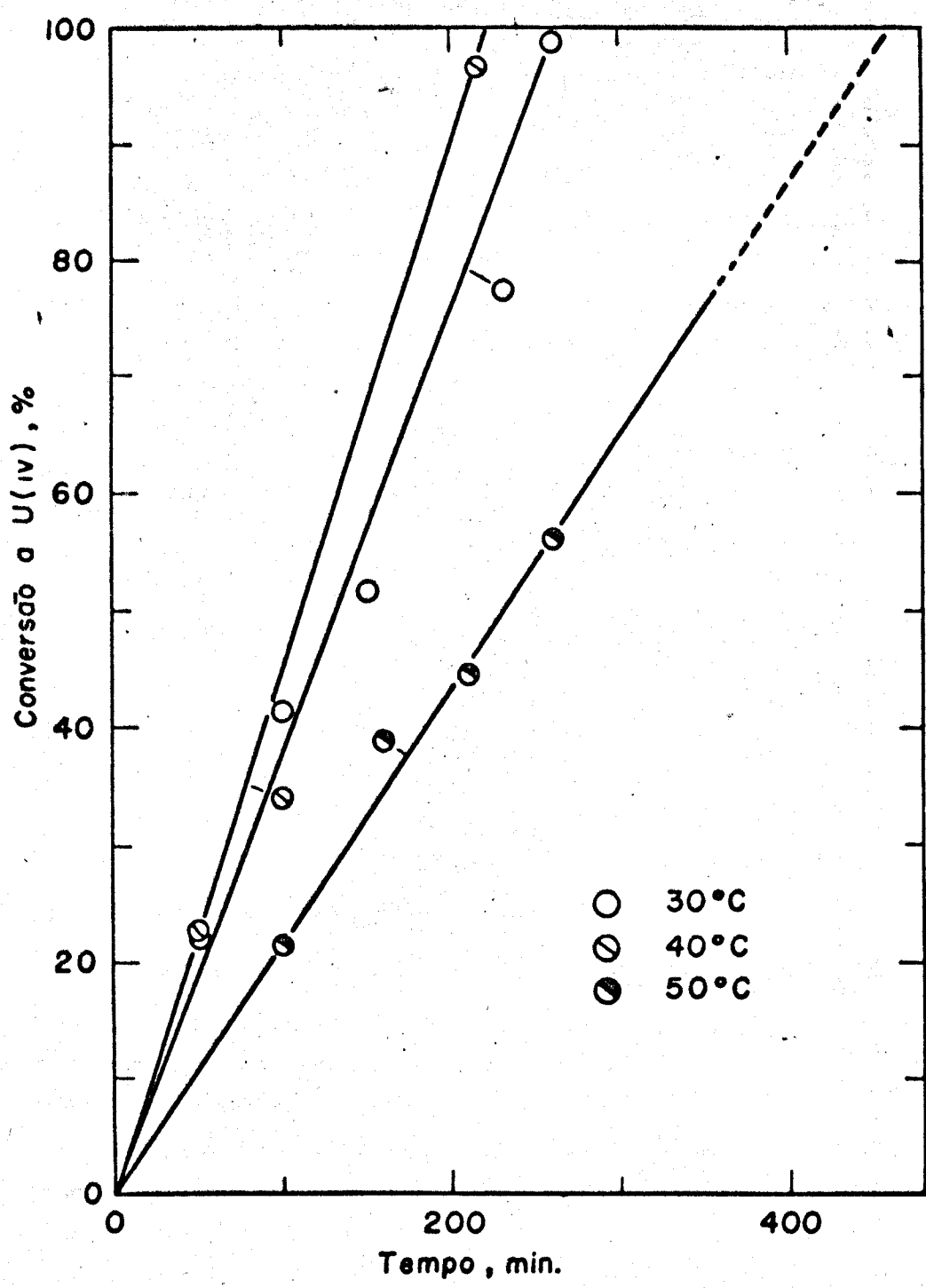


Fig. 4 Efeito da Temperatura Sôbre a Conversão em Condições Otimizadas

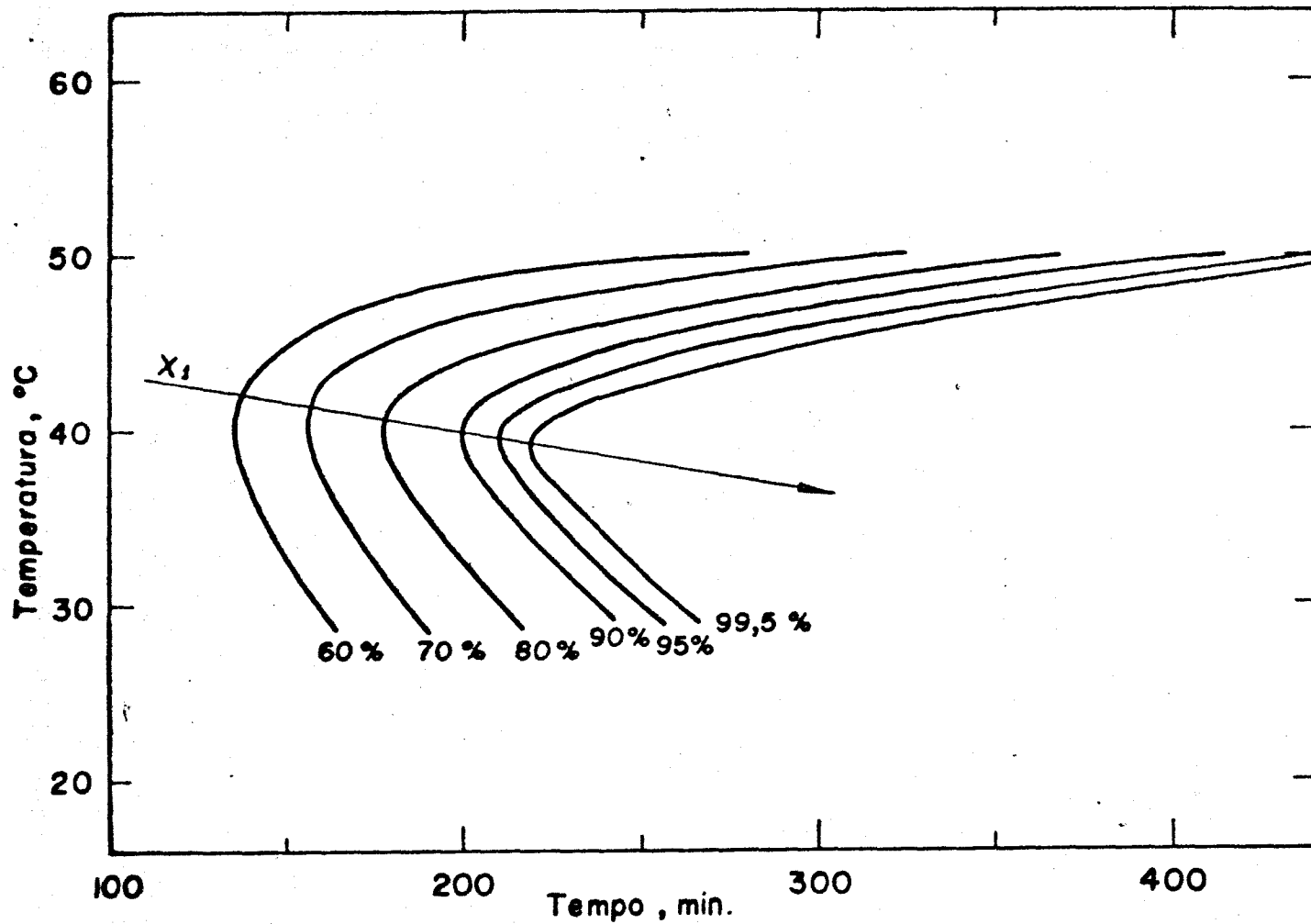


Fig.5 Correlação tempo-temperatura à conversão constante

A fim de se investigar a importância da concentração das soluções de nitrato de uranilo na determinação das condições de redução, foram efetuadas reduções com soluções contendo 15 e 30 g/l de U (VI), com as variáveis t^0 , r_1 , r_2 e r_3 mantidas ao nível da base da segunda programação. Os resultados são apresentados na Fig. 6. "Cross-plotting" dos dados da Fig. 6 na forma de concentração vs. tempo à conversão constante resultou na Fig. 7. De onde conclui-se que o tempo de redução é função linear da concentração da solução a ser reduzida.

As soluções reduzidas eram relativamente estáveis, após a pequena oxidação ocorrida no final da redução. Medidas experimentais da oxidação destas soluções num período de até 30 dias após a experiência, indicaram que as soluções mais concentradas são mais estáveis (Ver Fig. 8), assim é que a solução contendo 60 g/l U ainda continha cerca de 80% de U (IV) após 30 dias, enquanto que a solução contendo 15 g/l U continha somente cerca de 10% de U (IV).

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no curso deste trabalho foram as seguintes:

1. Soluções de nitrato de uranilo podem ser satisfatoriamente reduzidas com hidrogênio à baixas pressões em um reator agitado em presença de um catalisador de Pt em Al_2O_3 em suspensão.

2. A conversão do U (VI) a U (IV) pode ser maximizada pelo Método de Ascensão Rápida desenvolvido por Box e Wilson²⁰, partindo-se de uma programação fatorial fracional nas variáveis do processo.

3. Existem fortes interações entre as variáveis tempo e temperatura, tempo e quantidade de catalisador e, quan

tidade de uréia e ácido, à medida que as conversões se aproximam do máximo.

4. O centro do sistema de redução estudado para uma solução contendo 60 g/l U está próximo ao ponto definido pelas seguintes condições:

tempo de redução: 235 ± 10 minutos

temperatura de redução: $39 \pm 2^{\circ}\text{C}$

relação Pt/U: $3 \pm 0,05$ g/mol

relação uréia/U: $0,06 \pm 0,002$ g/g

relação HNO_3 /U: $2 \pm 0,1$ mol/mol

5. Soluções de concentração diferente de 60 g/l em urânio podem ser reduzidas nas condições otimizadas, sendo o tempo de redução, função linear direta da concentração da solução.

6. Soluções mais concentradas de nitrato de U (IV) são mais estáveis à oxidação do que as mais diluídas.

RESUME

On a étudié la réduction catalytique des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle par l'hydrogène à pression atmosphérique en présence d'un catalyser de 1% Pt - 99% Al_2O_3 . Les réductions ont été effectués dans un réacteur discontinu agité avec le catalyseur en suspension, à volume, concentration, agitation et débit d'hydrogène constants. Les facteurs étudiés furent le temps de réduction, la température, le rapport Pt/U, le rapport urée/U et le rapport HNO_3 /U. L'urée est employée comme stabilisateur de l'ion d'uranium (IV).

Le procédé d'optimization fut basé sur la Méthode d'Ascension Rapide développée par Box et Wilson, employant une programmation factorielle fractionnée 2^3 en 5 variables. De l'analyse des résultats on a déduit que l'optimum de réponse pour une solution 0,25 M U se situe prochain du point: 235 ± 10 minutes, $39 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $3 \pm 0,05$ g/mol Pt/U, $0,06 \pm 0,002$ g/g urée/U et $2 \pm 0,1$ mol/mol HNO_3 /U. On obtient des conversions supérieures à 99,9% autour de ce point.

ABSTRACT

The catalytic reduction of aqueous solutions of uranyl nitrate has been studied, employing hydrogen at low pressures as the reducing agent in the presence of 1% Pt - 99% Al_2O_3 as a catalyst. The reductions were carried out in a 500 ml batch slurry reactor at constant over-all uranium concentration, constant agitation and constant hydrogen flowrate. The variables studied were the reaction time, temperature, Pt/U ratio, urea/U ratio and the HNO_3 /U ratio. Urea was used as a stabilizing agent for uranium (IV).

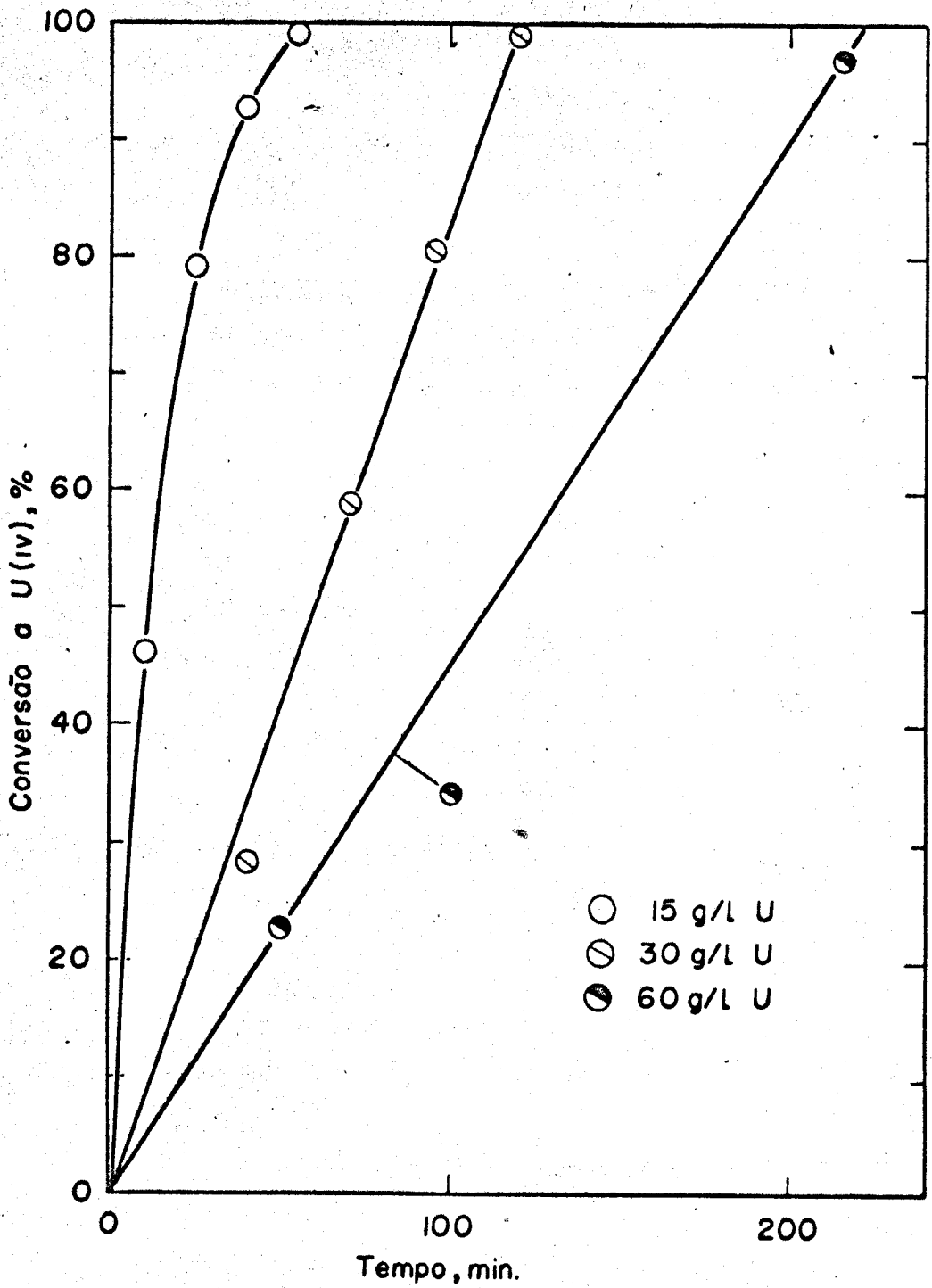


Fig. 6 Efeito da Concentração inicial sôbre a Conversão em condições otimizadas

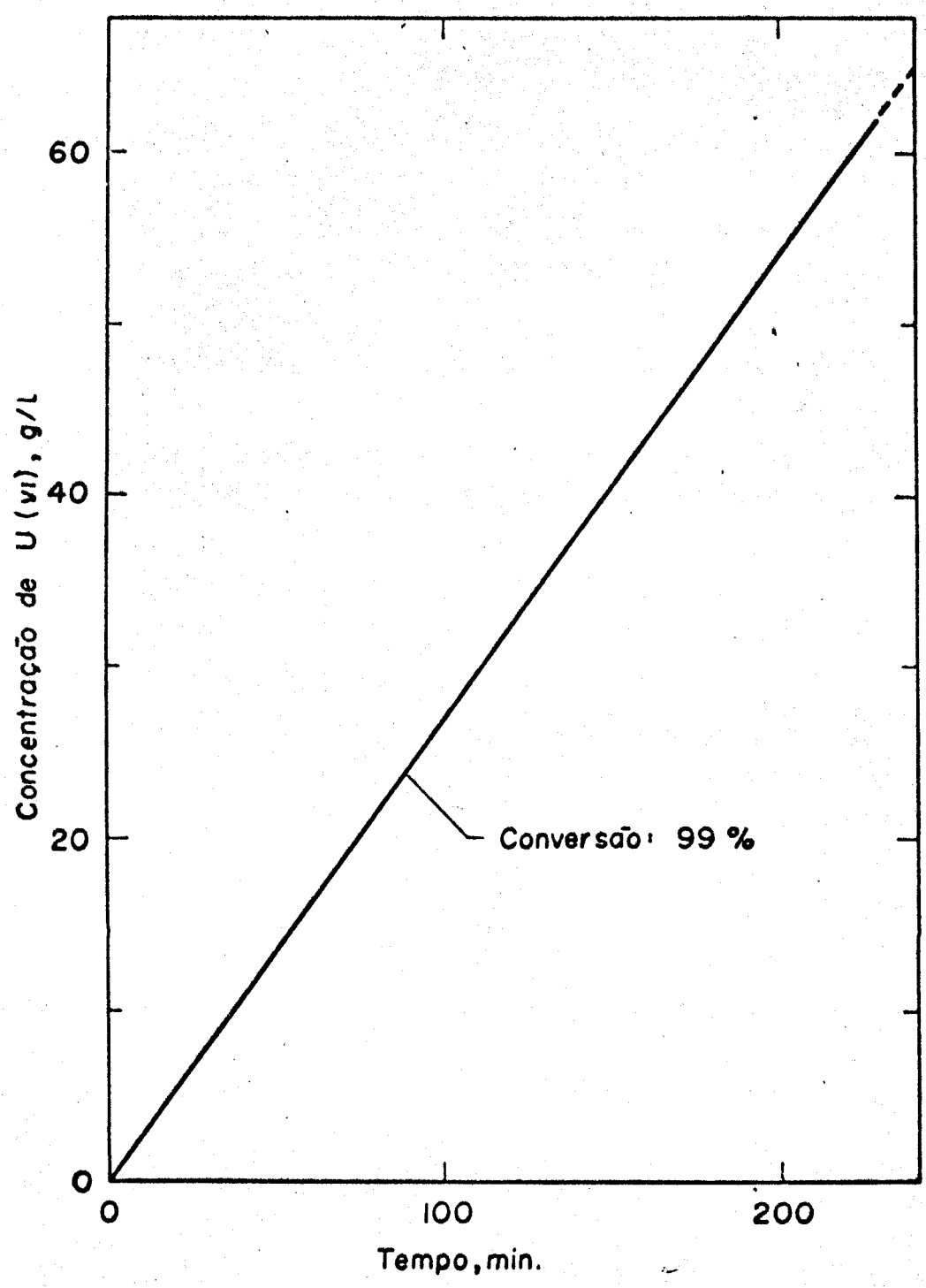


Fig. 7 Correlação entre a concentração inicial e o tempo de redução à conversão constante

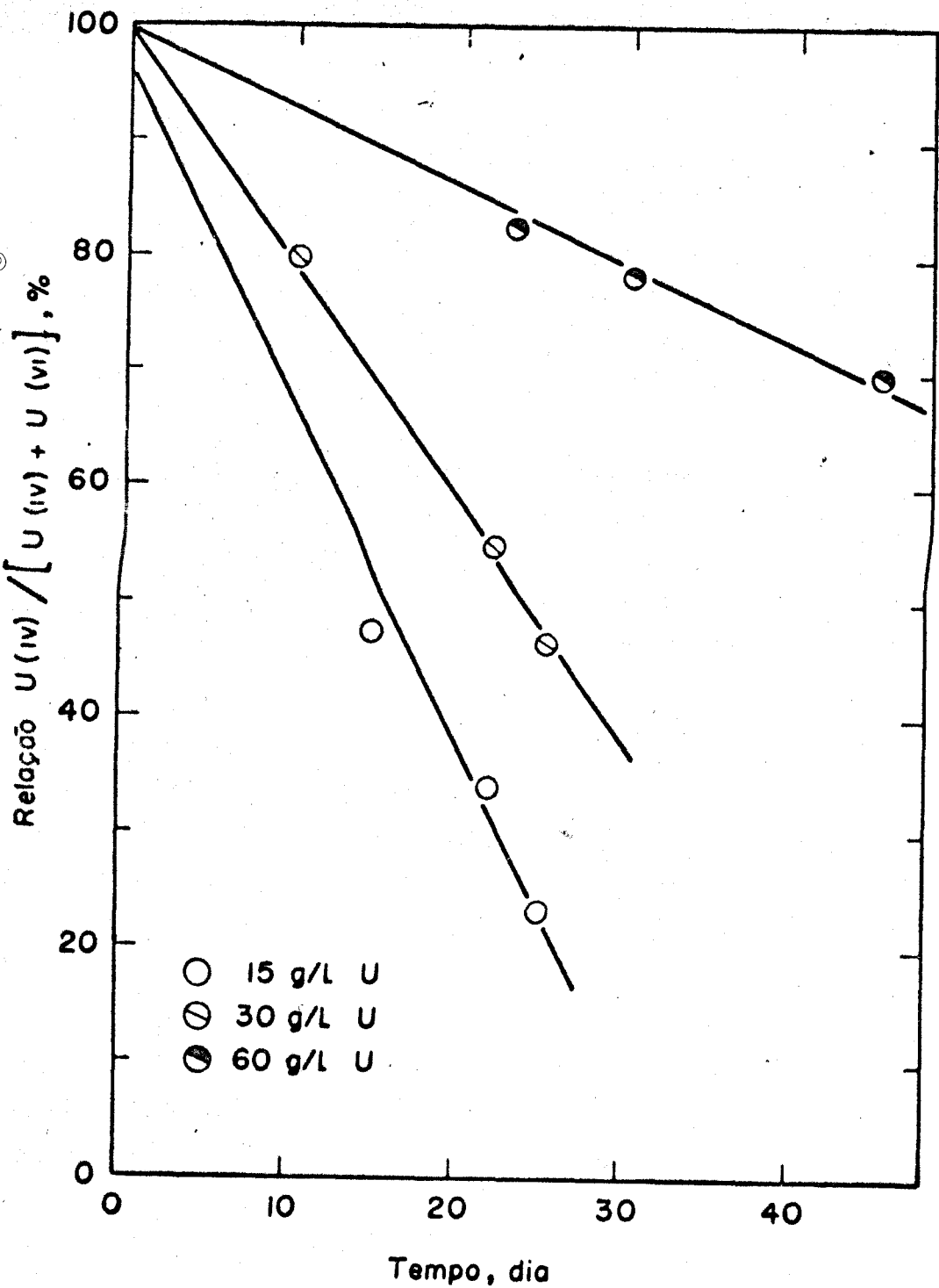


Fig. 8 Oxidação das soluções reduzidas durante o armazenamento.

The optimization procedure was based on the Steepest Ascent Method developed by Box and Wilson, utilising data obtained from a quarter-replicate of a 2^3 factorial design. The analysis of the data indicated that the response optimum for a 0.25 M U (VI) solution was located around the point 235 ± 10 minutes, $39 \pm 2^\circ\text{C}$, 3 ± 0.05 g/mol Pt/U, 0.06 ± 0.002 g/g urea/U and 2 ± 0.1 mol/mol HNO_3 /U. Conversions higher than 99,9% are obtained around this point.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Srta. Bertha Floh da Divisão de Engenharia Química, do Instituto de Energia Atômica, pela execução de todo o trabalho analítico. Agradecimentos são também devidos ao Sr. Joaquim G. da Silva Filho e Dr. Romolo Ciolla da Refinaria de Petróleo União S.A. que, gentilmente, determinaram a superfície do catalisador utilizado.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - De Leone, R., G. Cogliati, L. Lorenzini e R. Lanz. "Studies of Uranium (IV) Nitrate". The Third Conference on Nuclear Reactor Chemistry. Oak Ridge National Laboratory, Gatlinburg, Tenn. TID - 7641, pp. 307-319 (1962).
- 2 - De Leone, R. "Catalytic Reduction of Uranyl Nitrate Solutions". Aqueous Reprocessing Chemistry of Irradiated Fuels. European Nuclear Energy Agency, Paris. (1963).
- 3 - Cogliati, G., R. Lanz e C. Lepsky. Italian CNEN Report. RT/CHI (64) - 14. (1964).
- 4 - Cogliati, G., R. De Leone e R. Lanz. Italian CNEN Report. RT/CHI (63) - 32. (1963).
- 5 - McBride, J.P., W.D. Bond, P.A. Haas e S.D. Clinton. "Preparation of UO_2 Microspheres by a Sol-Gel Technique". Union Carbide Co., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. USAEC Report ORNL - 3874, pp. 2 (1966).

- 6 - Jenkins, E.N. e R.J.W. Streeton. "The Use of U (IV) as a Reagent in Aqueous Processing of Irradiated Uranium". UKAEA Report. AERE - R 3158. (1959).
- 7 - Chambon, M., J. Croix e H. Lefebvre. CEA. Patente Francesa n° 1.361.457. (1963).
- 8 - Lopez-Menchero, E., L. Gehem, H. Eschrich, P. Hansen, J. Centeno e R. Herts. "Study of Uranium (IV) Nitrate as Reduc-tant for Plutonium. I. The Preparation of Uranium (IV) Nitrate Solutions". European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels - Eurochemic. Mol, BÉlgica. ETR - 180 (1966).
- 9 - Gmelin, L. - "Handbook of Inorganic Chemistry and Isotopes". TID - 82 (supplement 2) pp. 57 (1954).
- 10 - Katz, H. - "Some Methods of Preparing Tetravalent Uranium Solutions". Associated Universities, Inc. Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y. USAEC Report BNL - 691 (T-236) (1961).
- 11 - Carrol, J.L., R.E. Burns e H.D. Warren. "The Photoactivated Reduction of Uranium (VI) to Uranium (IV) Nitrate". General Electric Co., Hanford Atomic Products Operation, Richland , Washington. USAEC Report HW - 70543 (1961).
- 12 - Ahrlund, S., Communauté Européenne de l'Énergie Atomique. Euratom Report. EUR - 76 (1959).
- 13 - Ondrejcin, R.S. "Preparation of Uranium (IV) Nitrate Solutions". E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, S.C. USAEC Report DP - 602 (1961).
- 14 - Huré, J. - "Nouveau Traité de Chimie Minérale". dir. P. Pascal, Masson et Cie. Ed., Volume XV, 4^{eme} Fascicule, pp. 745. (1967).

- 15 - Perona, J.J. "Continuous Reduction of Uranyl Ions to Uranous in the Aqueous Nitrate System". Unit Operations Section Quarterly Progress Report ORNL - 3916 (1966).
- 16 - Wymer, R.G., J.P. McBride, P.A. Haas, S.D. Clinton, W.D. Bond. "Preliminary Studies on the Preparation of UO₂ Microspheres by a Sol-Gel Technique". Union Carbide Co., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. USAEC Report ORNL - TM - 1110 , pp. 4 (1965).
- 17 - McBride, J.P. e W.L. Pattison. "Laboratory Studies of Sol-Gel Processes". Union Carbide Co., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. USAEC Report ORNL - TM - 2205, pp. 11 (1968).
- 18 - Wymer, R.G. "Laboratory and Engineering Studies of Sol-Gel Processes". Union Carbide Co., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. USAEC Report ORNL - TM - 2205, pp. 11 (1968).
- 19 - Haas, P.A. "Engineering Development of Continuous Sol-Gel Equipment for Preparing UO₂ Sols by Precipitation-Peptization Processes". Union Carbide Co., Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tenn. USAEC Report ORNL - TM - 2227, pp. 3 (1968).
- 20 - Box, G.E.P. e K.B. Wilson. "On the Experimental Attainment of Optimum Conditions"., Jour. Roy. Stat. Soc., B, 13, pp. 1 - 45 (1951).
- 21 - Ermolaev, N.P. e N.N. Krot. "Some Data on the Behavior of Uranium (IV) in Nitric Acid Solutions". Soviet Radiochemistry 4, pp. 600 (1962), traduzido de Radiokhimiya 4, Nº 6, pp.678-685. (1962).
- 22 - Huré, J. e J. Elston. "Nouveau Traité de Chimie Minérale". dir. P. Pascal, Masson et Cie., Ed., Volume XV, 1^{ère} Fascicule, pp. 579 (1960).

- 23 - Nichols, G.S. "Eletrolytic Preparation of Uranous Nitrate". E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, S.C. USAEC Report DP - 1065 (1966).
- 24 - Slade, A.L. "Oxidation of Uranium (IV) by Oxygen and Nitrous Acid". E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, S.C. USAEC Report DP - 554 (1961).
- 25 - Schlea, C.S. et al. "Uranium (IV) Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium (IV) in the Purex Process". E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, S.C. USAEC Report DP - 808 (1963).
- 26 - Streeton, R.J.W. e E.N. Jenkins. "The Preparation, Stabilization and Analysis of Uranium (IV) Nitrate Solutions". United Kingdom Atomic Energy Authority, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire, Inglaterra. Research and Development Report AERE - R - 3938 (1962).
- 27 - Lopez-Menchero, E. "Étude du Nitrate Uraneux comme Reducteur du Plutonium". II-A. Stabilité de L'U (IV) en Solutions. European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels. Mol, Bélgica. Eurochemic - ETR - 181 (1966).
- 28 - Read, D.R. "The Design of Chemical Experiments", Biometrics 10, pp. 1 - 15 (1954).
- 29 - Box, G.E.P. "The Exploration and Exploitation of Response Surfaces", Biometrics 10, pp. 16 - 61 (1954).
- 30 - Box, G.E.P. e P.V. Youle. "The Exploration and Exploitation of Response Surfaces II: An Example of the Link between the Fitted Surface and the Basic Mechanism of the System". Biometrics 11, pp. 287 - 323 (1955).

31 - Bhat, T.R. "Studies on the Preparation and Properties of Tetravalent Uranium Nitrate", Indian Jour. Tech. 1, pp. 14 - 19 (1963).