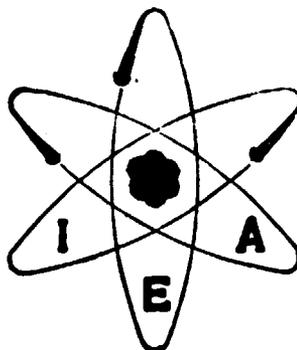


BR7701165



**INTRODUÇÃO AO ESTUDO DO TRATAMENTO DE COMBUSTIVEIS
NUCLEARES IRRADIADOS**

BERTHA FLOH, J. ADROALDO DE ARAUJO, HARKO T. MATSUDA

INFORMAÇÃO IEA N.º 41
Janeiro — 1975

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

**INTRODUÇÃO AO ESTUDO DO TRATAMENTO DE
COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS**

Bertha Floh, J. Adroaldo de Araujo, Harko T. Matsuda

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Informação IEA Nº 41
Janeiro - 1975**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DO TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS

Bertha Floh, J. Adroaldo de Araujo, Harko T. Matsuda

I. Informações Básicas

I.1. Introdução

O reprocessamento de elementos combustíveis nucleares é uma peça importante nos processos industriais dos países desenvolvidos. Este valor é derivado de duas considerações básicas:

- o desempenho dos combustíveis nucleares como fonte de energia e,
- a necessidade econômica de recuperação do material fissionável, isto é, urânio e plutônio, após a queima do combustível no reator.

No sentido de se introduzir no Brasil esta etapa fundamental dentro do ciclo de combustíveis, e de acordo com os programas elaborados pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear, o Instituto de Energia Atômica de São Paulo, por intermédio da Coordenadoria de Engenharia Química, houve por bem criar um pequeno grupo de estudos, responsável pelo início dos trabalhos, tendo como etapa primeira a formação de pessoal em laboratórios internacionais, de experiência e gabarito comprovados. Este relatório é resultante deste treinamento e contém as informações técnicas básicas necessárias ao início dos trabalhos.

O desenvolvimento dos programas para usos pacíficos da energia atômica, em especial para instalação de reatores nucleares de potência, tem experimentado nestes últimos anos, um impulso muito grande o que faz prever a abertura de um amplo mercado nos serviços de tratamento de combustíveis nucleares irradiados. Após uma fase inicial, em que as Comissões Atômicas detinham a maior parte do "know how" como verdadeiros segredos de Estado, a necessidade de um aprimoramento na confecção dos equipamentos, bem como os projetos envolvendo instalações altamente sofisticadas, fizeram com que houvesse uma maior cooperação entre os países e destes com a indústria privada.

Esta necessidade mostra, muito bem, a complexidade do problema e a necessidade de preparação de uma infra estrutura capaz de levar a cabo qualquer projeto de tão grande envergadura.

As grandes indústrias internacionais envolvidas com a tecnologia nuclear oferecem também serviços de tratamento de combustíveis irradiados mediante pagamento. Baseados na equação de Williams que relaciona capital imobilizado e produção, estas indústrias jogam com baixo expoente para justificar o baixo custo econômico de instalações de grande porte (maior

que 5 ton/dia) Isto leva a crer que somente uma instalação que trata de combustíveis de vários reatores de potência é a mais conveniente. Por outro lado, o operador de um reator não deseja somente que o combustível queimado seja tratado para recuperação do material físsil e refabricado mas também que se recupere o capital investido, possibilitando a aquisição de novo combustível.

Sem dúvida, estes argumentos de peso podem conduzir ao monopólio internacional de uns poucos no campo de tratamento de combustíveis irradiados. Sobre esta situação convém tecer algumas considerações tanto de natureza política como técnico-econômica.

Em primeiro lugar, uma hegemonia de determinados países nesta tecnologia, coloca em mãos do exterior, a chave da energia nacional, ainda que seja somente na porcentagem correspondente a de origem núcleo elétrica. Do ponto de vista técnico, é necessário que se esclareça que as vantagens de economia de escala que apresentam as grandes instalações, se vêm diminuídas pela necessidade de uma versatilidade, uma vez que devem ser projetadas para tratar combustíveis de diferentes tipos de reatores. Isto introduz, no mínimo, uma multiplicidade de unidades de tratamento prévio, o mesmo acontecendo com o tratamento de resíduos radioativos.

Outro problema a ser considerado diz respeito ao transporte. Normalmente, indica-se como lugar ótimo de uma instalação de reprocessamento, as proximidades do reator, pois, os custos de transporte são minimizados. Quando se pretende que uma única planta seja responsável pelo tratamento dos combustíveis de vários reatores, é impossível a obediência a este critério, devendo se considerar os problemas e o custo do transporte. Uma outra dificuldade que se apresenta é a falta de uniformidade nas normas elaboradas pelos diversos países. Praticamente, cada país se rege por uma norma própria, e há vários países que não apresentam legislação a respeito. O que acontece são tratados bi-laterais que muitas vezes não se coadunam com as recomendações da A I E A (Agência Internacional de Energia Atômica).

A viabilidade econômica de plantas de pequeno porte tem sido estudada com ênfase, principalmente nos casos de tratamento de 1 ton/dia de combustível. Estas plantas trazem também como vantagem a experiência que so pode ser adquirida "in loco" e que pode ser extrapolada para escalas maiores a qualquer tempo. Julga-se conveniente, portanto, ser de interesse primordial o estudo de uma instalação de pequeno porte o que dará ao Brasil a possibilidade de formação de especialistas, além de se poder reprocessar os combustíveis de reatores a serem instalados nos próximos 20 anos, conforme programa nuclear-energético da Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear.

1.2. Energia Nuclear e o Ciclo de Combustíveis

Na produção de energia elétrica a partir de energia nuclear, o reator propriamente dito não é apenas a parte de um todo, mas sim uma operação complexa que se inicia com a produção do material combustível passando em seguida a fabricação dos elementos combustíveis, o teste destes combustíveis, a utilização no reator e por último o reprocessamento do combustível já usado.

O custo do combustível, incluindo todas as operações carga fabricação, reprocessamento, esgotamento, arrendamento e transporte, leva a se supor que seja da ordem de 35 a 50% do

custo da energia produzida, sendo comparável, em geral, ao custo do projeto e funcionamento do reator. Assim, pode-se deduzir que do ponto de vista econômico, a energia nuclear depende consideravelmente do custo do ciclo de combustível

O nome ciclo de combustível (Figura 1), engloba as diferentes etapas seguidas pelo combustível desde o seu início, quando ainda do minério até a sua refabricação. A fonte original do urânio procede dos minerais uraníferos os quais uma vez extraídos de suas jazidas, são submetidos a uma fase prévia de concentração, sendo em seguida enviados a uma planta de materiais. Utilizando-se métodos de extração e purificação adequados, obtém-se o urânio na forma de nitrato ou hexafluoreto, compostos que são convertidos em produtos diversos para a fabricação dos distintos tipos de elementos combustíveis. Como a maioria dos reatores de potência utilizam combustíveis com um certo grau de enriquecimento do isótopo físsil ^{235}U , é necessário que uma parte do urânio natural seja transformada em UF_6 e encaminhada a uma planta de separação isotópica.

1.2.1. Fissão Nuclear como Fonte de Energia

A fissão nuclear é hoje em dia um fenômeno bem conhecido. A utilização dos reatores nucleares para a geração elétrica e para a propulsão de navios é também bem conhecida. Este processo é altamente exotérmico e específico de certos núclídeos; os materiais físséis de maior importância para os reatores são: ^{235}U , ^{239}Pu e ^{233}U .

A reação em cadeia proveniente da fissão nuclear é o fenômeno que permite a exploração econômica da energia atômica. A fissão de um núcleo de urânio por um neutron não provoca somente a formação de dois novos núcleos, mas também dá origem à formação de novos neutrons (2, 3 ou mais). Admitindo-se, por simplificação, o aparecimento de 2 neutrons obtém-se, caso não ocorra desvio, a fissão de 2 outros núcleos de urânio, que duplicará a quantidade de energia liberada e o número de neutrons disponíveis para novas fissões. A geração seguinte de 4 neutrons, poderá ocasionar novos choques com núcleos de urânio, dando início ao que se designa reação em cadeia.

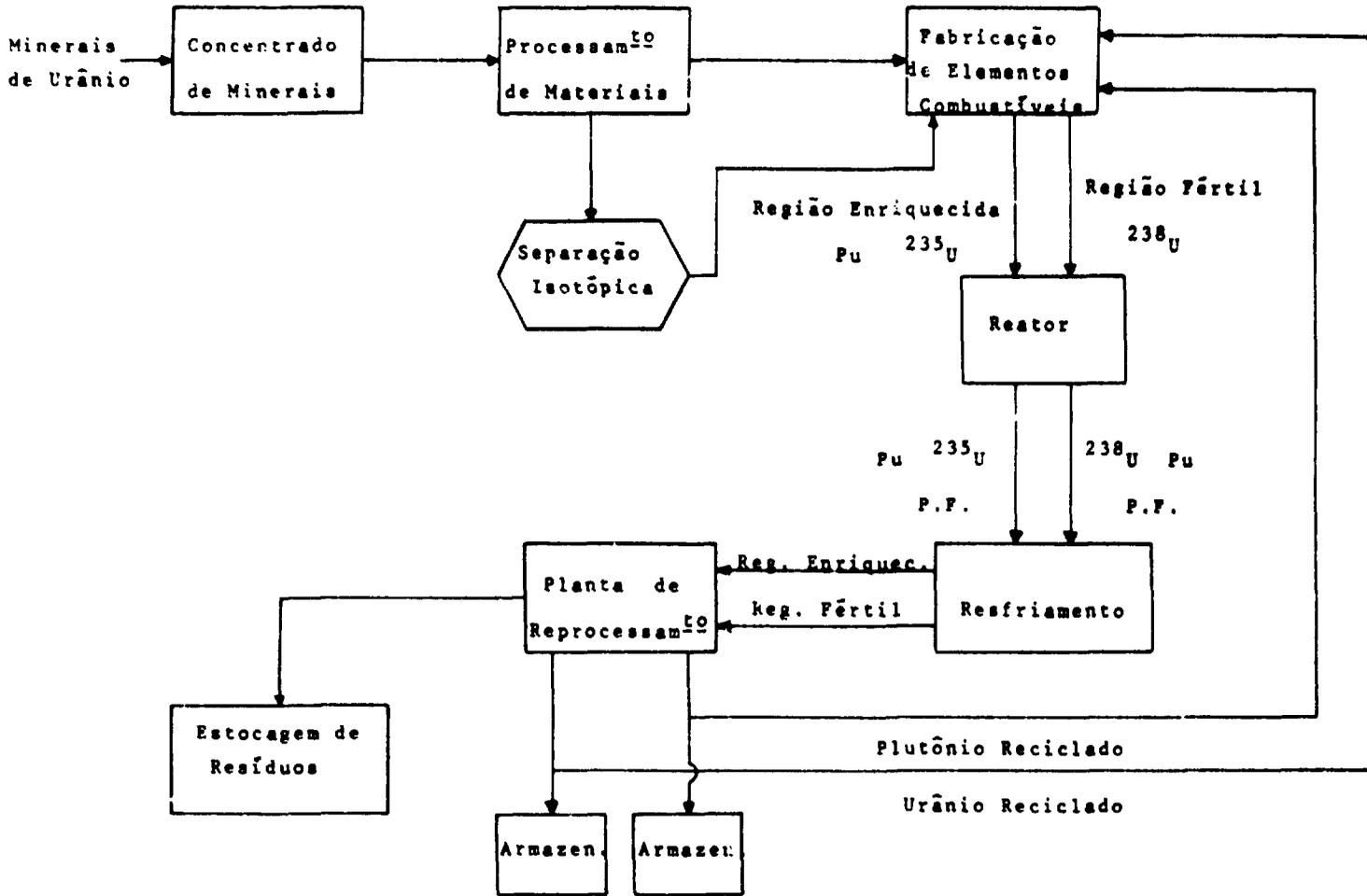
Diz-se que a energia liberada pela reação inicial é ínfima (197 MeV), porém, considerando-se a energia obtida a partir de outras fontes, pode-se dizer que esta energia é enorme. Assim, por exemplo:

- energia obtida na queda de uma molécula de água na catarata de Niágara: 10^{-4} eV.

- energia liberada pela explosão de uma molécula de T.N.T.: 20 eV.

Na fissão devem ser considerados 4 aspectos importantes:

- liberação de energia
- "burn up" (queima)
- liberação de neutrons
- formação de produtos de fissão



1. Liberação de energia: é a finalidade principal da maioria dos reatores hoje construídos. Esta energia tanto pode ser usada para fins de produção de eletricidade quanto na propulsão de navios e como fonte de energia térmica. A energia elétrica de origem nuclear é o objetivo principal de toda a aplicação pacífica da energia atômica.

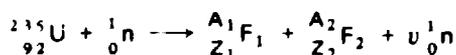
2. "Burn-up": é o valor que indica a quantidade de átomos físséis que desaparecem por fissão ou captura neutrônica. Este valor avalia a qualidade do combustível durante a sua irradiação. Para reatores térmicos o burn up é normalmente expresso em MWd* de energia produzida por tonelada de combustível.

3. Liberação de neutrons: os neutrons liberados e os produtos de fissão formados têm especial importância numa planta de reprocessamento. Os neutrons produzidos na fissão além de dar origem à reação em cadeia, podem também sofrer captura.

A absorção de neutrons é caracterizada pela probabilidade da sua ocorrência. Esta probabilidade é conhecida como **secção de choque**.

Certos materiais (^{238}U , ^{232}Th) não são físséis, mas podem se tornar físséis mediante absorção de neutrons, sendo por este motivo denominados **materiais férteis**.

4. Formação de Produtos de Fissão: a reação de fissão pode ser expressa pela seguinte equação:



onde ν é o número de neutrons emitidos por fissão, normalmente 2 ou 3 e em alguns casos 4. Em média é aproximadamente igual a 2,5.

Chama-se **produtos de fissão** aos novos elementos F_1 e F_2 resultantes da partição do ^{235}U . Estes elementos, produzidos por fissão, não são estáveis emitindo constantemente partículas β e radiações γ dando origem a novos elementos que por sua vez também são radioativos. Deste processo é que se origina a enorme atividade do combustível gasto, resultando daí, as dificuldades de manipulação.

1.3. Tipos de Reatores

Os reatores podem ser classificados de diversas maneiras. O tipo de material físsil utilizado, a energia dos neutrons responsável pela maioria dos processos de fissão e o grau de utilização de materiais férteis, determinam basicamente o tipo de reator. Os reatores que utilizam ^{239}Pu ou ^{233}U podem ser caracterizados somente pelo isótopo físsil, porém, os reatores com ^{235}U só podem ser caracterizados mediante o grau de enriquecimento neste isótopo.

De acordo com a energia dos neutrons emitidos, os reatores podem ser classificados como térmicos ou rápidos. Os reatores intermediários que usam neutrons de energia intermediária foram construídos, porém, não apresentam nenhuma vantagem, não sendo por este motivo

* MWd = megawatt dia = é a energia total liberada por unidade de massa no combustível nuclear.

empregados comercialmente. Os reatores termicos são facilmente controlados e podem utilizar como combustível o urânio natural. Os reatores rápidos são em geral, pequenos e em alguns casos são conversores.

Pela utilização do material fértil, classificam-se os reatores em: queimadores, conversores ou regeneradores. Quando a utilização é igual ou maior que 1, o reator se diz respectivamente, conversor ou regenerador.

1.4. Reprocessamento Sua Evolução

O primeiro reator de grande escala foi projetado durante a segunda guerra mundial com a finalidade única e exclusiva de produção de ^{239}Pu , para fins bélicos. O objetivo do reprocessamento era, por conseguinte, a recuperação do plutônio produzido. Em 1943 vários métodos de separação foram propostos, culminando com a escolha do processo de precipitação. Esta escolha foi baseada no fato de se julgar a precipitação como o único processo viável em escala industrial, por envolver operações familiares aos engenheiros químicos, operando em equipamentos simples, de fácil construção e bem conhecidos na época.

Urânio e plutônio são membros da série dos actinídeos, apresentando propriedades similares, daí não ser simples sua separação, como se acreditava de início. Os métodos de partição, geralmente usados, são baseados na diferença de propriedades dos quatro estados de oxidação; somente os estados III, IV e VI devem ser considerados. Nos estados de oxidação IV e VI, plutônio e urânio têm comportamento químico semelhante, mas em III e VI há algumas diferenças. Esta situação, juntamente com a maior facilidade de oxidação do urânio é o que torna praticamente possível a separação química de ambos.

A precipitação de plutônio com fosfato de bismuto foi o primeiro processo operado em escala industrial, nos fins de 1944, em Hanford (U.S.A.). Foi bem sucedido, levando-se em conta as condições existentes na época, em relação ao plutônio, mas mostrou-se completamente ineficiente em relação ao urânio. O que se pretende no reprocessamento não é somente a produção de plutônio, mas sim e principalmente, a recuperação dos materiais físeis para ser possível a fabricação de um novo combustível, não se esquecendo, em hipótese alguma, os resíduos do processo. É importante que estes ocupem o menor volume possível para minimizar ou mesmo eliminar os custos de estocagem. Mesmo antes da escolha do processo de precipitação, outros métodos foram pesquisados, como por exemplo: absorção, volatilização e extração, mas um avanço significativo só foi conseguido no período de pós-guerra, particularmente nos processos de extração com solventes. A base destes métodos reside na propriedade dos nitratos de U VI e Pu-VI de serem solúveis em solventes orgânicos, tais como: ésteres, éteres e cetonas. Por outro lado, os nitratos dos produtos de fissão são, em geral, essencialmente insolúveis nestes solventes.

Num procedimento típico de tratamento de combustíveis irradiados por extração por solventes orgânicos, o combustível é transformado numa mistura aquosa de nitratos, e separados uns dos outros por extração com solventes adequados, e posteriormente purificados em resinas iônicas ou outros solventes específicos.

Os processos preliminares ("head end") de tratamento incluem dismantelamento químico e/ou mecânico, dissolução em ácido nítrico e usualmente pré tratamentos químicos adicionais,

terminando com o ajuste da alimentação. Para o estabelecimento dos processos por extração, o urânio e o plutônio são oxidados ou na etapa de dissolução ou na de ajuste, a um estado de valência extraível; o urânio é mais extraído na valência VI e o plutônio tanto na IV quanto na VI. Após a extração do U e do Pu, faz-se a reextração do plutônio por redução à valência III, não solúvel em fase orgânica. O urânio VI não é facilmente reduzido, e sua reextração é realizada com água acidulada.

O primeiro processo de extração foi desenvolvido nos laboratórios de Argonne (U.S.A.), logo após a segunda guerra mundial, tendo como solvente a hexona e como "salting-out" o nitrato de alumínio. Este processo é conhecido pelo nome "REDOX", e os testes em escala piloto foram realizados em 1948/1949 em Oak Ridge (U.S.A.), sendo somente em 1952 levado a escala industrial, em Hanford. Este processo apresenta as seguintes vantagens sobre o processo de precipitação com fosfato de bismuto:

- é um processo contínuo
- o volume dos resíduos líquidos é muito menor e,
- recupera-se tanto o plutônio quanto o urânio

De 1948 a 1950 enquanto se desenvolvia o processo Redox, realizavam-se estudos de laboratório para a elaboração de um novo processo de extração. Este novo método, foi denominado "PUREX", diferindo do Redox no uso do solvente (TBP diluído) e no agente salificador (ácido nítrico). O processo Purex desenvolvido no Knolls Atomic Power Laboratories (U.S.A.), foi testado em escala piloto nos laboratórios de Oak Ridge, de 1950 a 1952, com as seguintes vantagens sobre o Redox:

- redução dos volumes de resíduos
- maior facilidade de aplicação quanto as condições de processo e mais flexibilidade
- menor risco de inflamabilidade devido ao alto ponto de fulgor (145°C) do solvente e, custos operacionais mais baixos

O novo processo foi colocado em operação em escala industrial em Savannah River (U.S.A.), em novembro de 1954 e em Hanford em janeiro de 1956.

Tanto o processo Redox quanto o Purex foram aplicados, primeiramente, ao tratamento de combustíveis a urânio natural, levemente enriquecido e com revestimento de alumínio. Devido a boa performance destes processos, resolveu-se aplicar o mesmo solvente (TBP) em outros processos de recuperação de urânio e plutônio de combustíveis a urânio enriquecido e também de ^{233}U . Novas técnicas foram aparecendo visando o tratamento de combustíveis com revestimento de aço inox, zircônio ou zircalloys. Igualmente foram desenvolvidos processos por via seca, para tipos especiais de combustíveis.

1.5. Problemas Associados ao Reprocessamento de Elementos Combustíveis

Os problemas usuais de uma planta de reprocessamento estão ligados à corrosão, ao manejo e principalmente aos danos de radiação, tendo-se em mente, em todos os momentos, o fator economia.

Decorrentes dos altos níveis de radiação e do manuseio de materiais físséis, introduz-se

operações especiais, incluindo-se as operações por controle remoto, descontaminação, disposição de resíduos e prevenção à criticalidade que afetam diretamente o custo operacional.

As dificuldades não se restringem às citadas, encontram-se também os mais variados problemas de natureza química. Estes problemas decorrem, principalmente, da extrema pureza requerida e do alto valor dos produtos, comparados à quantidade de material manipulado.

Mesmo quando algumas impurezas estão presentes ao nível de traços, o produto não é considerado satisfatório para refabricação, sendo necessário que se reduza a níveis de ppm ou ppb. Normalmente o que ocorre é a obtenção de alguns gramas de produto a partir de toneladas de material inicial. Materiais como ^{235}U , ^{233}U e ^{239}Pu custam dezenas de dólares por grama, e mesmo pequenas perdas, durante o processamento, não são toleráveis.

1.5.1. Dados Biológicos da Radiação

A absorção ionizante pelo corpo humano causa modificações nos constituintes vitais da célula, com grandes riscos para a saúde. A extensão do dano causado pela disposição de uma certa quantidade de energia resultante da absorção da radiação, depende de fatores, tais como: natureza da radiação e da dose em cada órgão do corpo humano onde houve a absorção.

Os limites de doses máximas permissíveis podem ser vistos na Tabela I.

Os efeitos biológicos de uma dada quantidade de material radioativo depende de o tipo da exposição ser interna ou externa. A razão da existência de blindagens em plantas de reprocessamento é exatamente para prevenir a possibilidade de exposição externa excessiva, evitando-se a exposição interna por intermédio de células estanques onde todo o processo é confinado.

As partículas alfa são facilmente freiadas pela epiderme não causando danos de contaminação externa. Entretanto, pode ocorrer contaminação quando o radionuclídeo é aspirado ou ingerido. O problema mais sério é quando ocorre ingestão ou inalação de uma grande quantidade de espécies radioativas com meias vidas razoavelmente longas (da ordem de alguns anos) e com tendência a se concentrar num determinado órgão.

As partículas beta têm um poder de penetração pequeno dentro dos tecidos. O manuseio constante de nuclídeos beta emissores pode causar queimaduras. Devido ao pequeno alcance e como resultado do acúmulo de radiação numa superfície pequena, os beta emissores podem causar sérios danos de exposição interna quando inalados ou ingeridos.

Os raios gama apresentam grande penetração e o dano causado depende da localização da fonte ser externa ou interna ao organismo. O dano biológico causado pela radiação gama não é localizado espalhando-se através do meio absorvedor. Os combustíveis nucleares gastos contêm um grande número de produtos de fissão gama emissores, devendo ser manuseados com extrema cautela e a distâncias seguras, com blindagens adequadas entre o operador e a fonte. Qualquer blindagem para atenuação das radiações gama é suficiente para prevenir contaminação por partículas alfa e beta. Entretanto, a concentração permissível no ar para qualquer substância alfa emissora é substancialmente menor e são necessárias precauções especiais para assegurar o completo confinamento na área de processo.

Tabela 1

Concentração máxima permissível de alguns radionuclídeos no ar e na água para uma exposição de 40 horas semanais

Radionuclídeo e Tipo de decaimento	Órgão crítico	Carga máxima permis no corpo (μC)	Concentração máxima permissível na água		Concentração máxima permissível no ar	
			$\mu\text{C}/\text{cm}^3$	g/cm^3	$\mu\text{C}/\text{cm}^3$	g/cm^3
^{60}Co ; beta, gama	Ap. dig		1×10^{-3}	$8,8 \times 10^{-3}$	3×10^{-7}	$2,6 \times 10^{-16}$
^{90}Sr ; beta solúvel insolúvel	osso pulmão ap. digest	2	4×10^{-6}	$2,8 \times 10^{-14}$	3×10^{-10}	$2,0 \times 10^{-18}$
			1×10^{-3}	7×10^{-12}	5×10^{-9}	$3,5 \times 10^{-17}$
^{95}Zr ; beta, gama solúvel solúvel insolúvel insolúvel	ap. digest corpo hum pulmão ap. digest	20	2×10^{-3}	9×10^{-14}	1×10^{-7}	$4,7 \times 10^{-18}$
			2×10^{-3}	9×10^{-14}	3×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-18}$
^{106}Ru ; beta, gama solúvel insolúvel insolúvel	ap. digest pulmão ap. digest		4×10^{-4}	$1,2 \times 10^{-13}$	8×10^{-8}	$2,4 \times 10^{-17}$
			3×10^{-4}	9×10^{-14}	6×10^{-9}	$1,8 \times 10^{-18}$
^{131}I ; beta, gama solúvel insolúvel insolúvel	tireoide ap. digest pulmão	0,7	6×10^{-5}	$4,8 \times 10^{-16}$	9×10^{-9}	7×10^{-20}
			2×10^{-3}	$1,6 \times 10^{-14}$	3×10^{-7}	$2,4 \times 10^{-18}$
^{135}Xe ; beta, gama ^{137}Cs ; beta, gama	corpo hum. corpo hum.	30	4×10^{-8}	$4,6 \times 10^{-12}$	4×10^{-6}	4×10^{-17}
					6×10^{-8}	7×10^{-16}
^{228}Th ; alfa, beta, gama solúvel insolúvel	osso pulmão	0,02	2×10^{-4}	$2,5 \times 10^{-13}$	9×10^{-12}	10^{-20}
					6×10^{-12}	7×10^{-21}
^{232}Th ; alfa, beta, gama solúvel insolúvel	osso pulmão	0,04	5×10^{-5}	5×10^{-11}	2×10^{-12}	$1,8 \times 10^{-18}$
					10^{-11}	10^{-17}
^{239}Pu ; alfa, gama solúvel insolúvel insolúvel	osso pulmão ap. digest.	0,04	1×10^{-4}	$1,6 \times 10^{-9}$	2×10^{-12}	3×10^{-17}
			8×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-8}$	4×10^{-11}	$6,5 \times 10^{-16}$
^{241}Am ; alfa, gama solúvel solúvel insolúvel insolúvel	rim osso pulmão ap. digest.	0,01 0,05	1×10^{-4}	3×10^{-11}	6×10^{-12}	2×10^{-18}
			1×10^{-4}	3×10^{-11}	6×10^{-12}	2×10^{-6}
			8×10^{-4}	$2,5 \times 10^{-10}$	10^{-10}	3×10^{-5}
^{242}Cm ; alfa, beta solúvel solúvel insolúvel insolúvel	ap. digest. fígado pulmão ap. digest.	0,05	7×10^{-4}	2×10^{-13}	1×10^{-10}	3×10^{-20}
			7×10^{-4}	2×10^{-13}	2×10^{-10}	6×10^{-20}

O controle de substâncias radioativas dispersas deve ser igualmente planejado não somente na planta mas também nas circunvizinhanças desta, em virtude da vulnerabilidade das correntes líquidas e gasosas que deixam a planta. O controle da radiação dentro da planta deve ser dividido em zonas dependendo do tipo de contaminação possível. O ar e as correntes líquidas que deixam a planta são controlados por diluição até níveis de tolerância ou por estocagem, onde ocorre o decaimento radiativo a níveis permissíveis. Os gases devem passar através de filtros de alta eficiência de forma que qualquer contaminação possível seja eliminada antes de atingir a atmosfera.

Gases radioativos como iodo e xenônio precisam sofrer uma redução de concentração da ordem de 10^{1-8} . Essa redução é obtida por remoção da espécie radioativa ou por diluição com gases inertes ou ambos. A remoção de gases nobres e de iodo pode ser feita por absorção ou adsorção. O iodo pode ser também removido por meio de reações químicas. A diluição de gases de processo pode ser obtida pela mistura destes com ar.

Os resíduos líquidos de alta energia podem requerer algumas vezes uma estocagem por tempo indeterminado em tanques subterrâneos. Um método prático de tratamento para resíduos de baixa atividade consiste da remoção química dos produtos de fissão de meia vida longa, seguido de uma diluição adequada numa corrente líquida.

1.5.2. Danos de Materiais

Por dissipação de energia pode ocorrer uma alteração nas características dos materiais. Na fissão do ^{235}U , uma média de 197 MeV de energia é dissipada. Desta energia, 175 MeV são depositadas imediatamente no reator, sendo 165 MeV na forma de energia cinética de produtos de fissão, 5 MeV em neutrons e 5 MeV em raios gama de fotofissão. Os 22 MeV restantes irão constituir a energia potencial dos produtos de fissão, energia esta emitida por ocasião do decaimento destes núclídeos. Alguns núclídeos decaem no próprio reator e outros após a remoção do combustível. Cerca de 6 MeV de energia de decaimento é devida aos raios gama e 5 MeV são gastos na produção de partículas beta. Os 11 MeV restantes estão sob a forma de neutrinos que praticamente não interagem com a matéria e portanto não causam danos.

Com exceção dos neutrinos todas as formas de energia mencionadas são depositadas por intermédio de interações com outros núcleos ou com a camada eletrônica periférica dos átomos. Essas interações causam deslocamento, ionização, excitação eletrônica ou ruptura de ligações. Por outro lado, o deslocamento de átomos ou de elétrons pode trazer transformações adicionais provocadas por colisões com outros átomos, resultando daí, um efeito de cascata. Este efeito pode estar presente em qualquer substância.

No reprocessamento são encontradas partículas beta e raios gama de fissão, bem como, partículas alfa do ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th . Sendo pequeno o alcance das partículas alfa e beta, o dano provocado é praticamente local. Por outro lado, os raios gama podem causar danos em componentes distantes da fonte. Os danos devidos as partículas alfa e beta são mais nocivos aos meios nos quais estão contidos, por exemplo, radiólise da água de dissolução e degradação do solvente.

Em geral os metais têm uma resistência maior à radiação e os materiais cerâmicos têm uma estabilidade pouco menor. Os compostos orgânicos são menos estáveis. A radiação rompe

as ligações químicas, produzindo radicais livres que, polimerizados podem formar novas moléculas. Esta é a razão pela qual ocorrem modificações nas propriedades em um grande número de materiais. Corrosão é um outro efeito indesejável decorrente dos radicais livres

A medida do dano sofrido por um material, depende:

da dose total integrada, isto é, o produto da dose pelo tempo de exposição
do ritmo de administração da dose

1.5.3. Operações por Controle Remoto

Como consequência direta dos danos de radiação, o processo de recuperação do combustível irradiado deve ser realizado sob a proteção de blindagem. Os equipamentos de processo devem estar localizados em áreas protegidas por paredes de concreto com espessura de até 1,5 m.

Parâmetros como temperatura, medida de nível e densidade de líquidos não podem ser determinados diretamente. Os instrumentos devem ser colocados de tal forma que a leitura possa ser feita num painel de controle fora da blindagem, valendo o mesmo critério para os equipamentos de processo, tais como controle de válvulas, de motores, etc. As amostras nas diversas fases do processo químico devem ser retiradas de forma segura, dentro de blindagens

Para observação do desenvolvimento do processo costuma-se usar janelas de vidro de chumbo, câmeras de televisão, periscópios, etc, operados por controle remoto. A manutenção dentro das células é uma operação complexa e dispendiosa

No caso da ocorrência de um mal funcionamento, o equipamento deve ser removido e substituído, promovendo-se, em seguida, a sua descontaminação

As dificuldades nas operações por controle remoto são multiplicadas quando são necessárias mudanças freqüentes nas condições de operação para obtenção de dados significativos para a avaliação do processo

1.5.4. Disposição de Resíduos

Resíduos de plantas de reprocessamento são normalmente inconvenientes devido à alta radioatividade. Se os resíduos líquidos ou gasosos são dispostos no meio ambiente, deve-se tomar cuidados especiais para que os níveis da radioatividade não excedam aos limites permissíveis.

Os resíduos líquidos primários provenientes do reprocessamento de combustível nuclear têm uma aplicação limitada como fonte de radioisótopos, sendo a maioria deles estocada. A estocagem e a disposição de resíduos, é, atualmente, um dos pontos de maior controvérsia nas reuniões internacionais sobre o tema. Esta polêmica reside na pouca segurança dos métodos de disposição. Conceitos de origem ecológica e social, cada vez mais, tendem a transformar o problema dos resíduos num importante fator limitante dos processos nucleares

1.5.5. Criticalidade

Um dos problemas na manipulação de um combustível de um reator nuclear é a criticalidade. Um sistema torna-se crítico quando se acumula suficiente material físsil numa dada geometria. Este acúmulo irá permitir a propagação da reação em cadeia. Ocorrendo a criticalidade, o perigo resultante, mesmo não havendo explosão, pode ser extremamente sério, com emissão intensa de neutrons e raios gama, e com liberação de produtos de fissão gasosos de meia vida curta. Na prevenção da criticalidade pode-se citar os seguintes métodos:

- limitação da massa do material físsil,
- ajuste da geometria,
- ajuste da relação moderador/combustível e,
- redução do número de neutrons.

1.5.6. Espalhamento de Isótopos Pesados e seus Efeitos

O termo espalhamento de isótopos pesados é aplicado na produção de núclídeos de número de massa atômica elevados, como resultado da captura parasítica de neutrons no reator. Este fenômeno, quando num combustível nuclear, é análogo ao que ocorre com as reações secundárias dos processos químicos. Estas reações não só consomem, de forma indesejada, os neutrons no reator como também produzem espécies químicas nucleares que tornam complexas as operações posteriores do reprocessamento e da refabricação.

1.5.7. Problemas Químicos

São derivados da extrema pureza requerida e do alto valor do produto, comparado à quantidade de material manipulado.

Ao contrário de muitas operações químicas nas quais o produto é considerado puro mesmo na presença de impurezas ao nível de traços, nas operações de reprocessamento estas impurezas devem ser reduzidas ao nível de ppm ou ppb. A relação combustível/produto é tão alta que induz a sérias restrições quanto as perdas de processo.

Em geral, as peças acessórias dos combustíveis de reatores de potência são de materiais de alta resistência à corrosão, como por exemplo: aço inox, zircônio e zircalloys; esta propriedade desejável no material de construção do combustível leva, no entanto, a dificuldades no tratamento químico pois necessitam de condições drásticas de tratamento, geralmente complexas e dispendiosas.

II. Processos de Separação

De uma maneira geral, um processo deve apresentar: alta seletividade, alta estabilidade química e radioquímica, baixos níveis de corrosão, altos tempos de reação, processo contínuo e segurança. Assim, deve-se obter ao final de um processo, urânio e plutônio em estado puro, com fatores de descontaminação em produtos de fissão da ordem de 10^6 a 10^8 e perda de material físsil inferior a 0,1%.

Caso se observe rigidamente os fatores enumerados acima, tornar-se-ia necessário uma planta para cada tipo de elemento combustível, o que é naturalmente, impossível e impraticável. O que se tem realmente, é um compromisso entre estas variáveis de maneira a se

obter o máximo de rendimento pelo mínimo de custo. Não se pode esquecer, entretanto, os altos níveis de radiação envolvidos, o que interfere diretamente no "design". Esta interferência resulta numa necessidade de operações por controle remoto, de blindagens, de se escolher um solvente tal que seja o mínimo possível afetado por radiólise, o mesmo ocorrendo com os demais reagentes.

Para se reduzir estes problemas é desejável que os produtos de fissão sejam eliminados nas primeiras etapas do processo. Mesmo que se observe baixo custo operacional, uniformidade do produto final, minimização de perdas, outros dois requisitos devem ser lembrados: tipo de processo (contínuo ou descontínuo) e volume de líquidos envolvidos. Esses dois critérios estão intimamente relacionados com a blindagem e em consequência com o custo operacional de uma planta de reprocessamento.

Com relação aos perigos de toxicidade, radiação e criticalidade, associados aos materiais a serem processados, devem ser adotados critérios especiais de segurança por não se tratar de processo químico convencional. Uma atenção especial deve ser tomada com relação aos danos ocasionados pela radiação que podem provocar inclusive necrose e metástases. São as seguintes as fontes de acidentes numa planta: corrosão, calor, fogo ou explosão e toxicidade.

São vários os métodos que podem ser empregados para a recuperação e purificação dos componentes físséis e férteis dos combustíveis, assinalando-se entre estes:

- Precipitação
- Troca Iônica
- Volatilização
- Pirometalurgia (alta temperatura)
- Extração com Solventes

II.1. Processos de Precipitação

O primeiro processo de precipitação utilizado em larga escala para a recuperação de plutônio foi o processo do fosfato de bismuto. As técnicas de precipitação continuam sendo úteis para separações especiais, principalmente quando se trata de uma pequena quantidade de um elemento de grandes quantidades de outros.

A precipitação pode ser útil para isolamento de um produto. O plutônio pode ser isolado como oxalato ou peróxido e o urânio como peróxido. O cúrio e os elementos das terras raras foram isolados como oxalatos. A precipitação é também utilizada como uma etapa de descontaminação parcial no tratamento dos combustíveis irradiados, quando o período de resfriamento é muito curto, uma vez que os reagentes inorgânicos apresentam maior estabilidade frente à radiação do que os solventes orgânicos e as resinas de troca iônica. A radiação pode atuar de forma diversa nos processos de precipitação afetando a sedimentação e a filtrabilidade do precipitado.

Normalmente, não há uma aplicação prática para os processos de precipitação, sendo unicamente mencionável a purificação de plutônio pelo fosfato de bismuto, primeiro processo industrial de produção de plutônio.

Atualmente, este processo não é mais utilizado, sendo digno somente de uma menção

histórica dentro dos processos de separação. Resumidamente, as etapas de precipitação de plutônio pelo fosfato de bismuto podem ser vistas no fluxograma da figura 2.

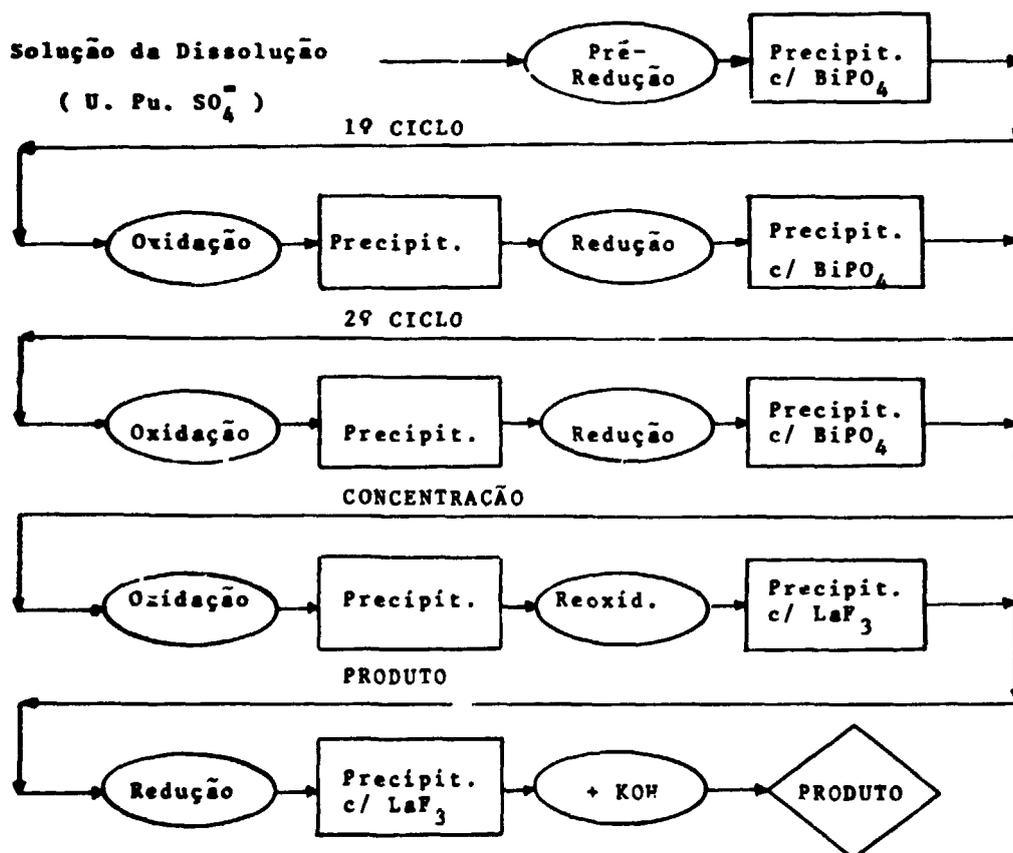


FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DE SEPARAÇÃO DE PLUTÔNIO PELO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO

11.2. Processos por Troca Iônica

Uma grande variedade de trocadores iônicos são, hoje, disponíveis no mercado. Uma lista parcial destes pode ser vista nas tabelas II e III.

Nos programas de energia atômica, os métodos de troca iônica têm grande emprego, principalmente em separações complexas. Os exemplos mais destacados estão no isolamento e concentração dos elementos pesados, assim como no isolamento individual dos produtos de fissão dos grupos das terras raras.

Tabela II
Trocadores Aniônicos Comerciais

NOME	TIPO	CAPACIDADE	
		mEq/g	mEq/ml
Amberlite IR4B	base fraca	10 0	2 5
Amberlite IR45	base fraca	6 0	2 0
Amberlite IR400	base forte	2 3	1 0
Amberlite IRA410	base forte	2 5	1 0
De Acidite	base fraca	9 3	1 5
Duolite A 2	base fraca	7 0	1 2
Duolite A 3	base fraca	6 8	1 1
Ionac A-300	base interm.	7 4	1 5
Wofatit M	base fraca	-	1 2
Alumina	base anfot.	0 01	-
Dowex-2	base forte	2 3	0 9
Dowex-1	base forte	2 4	1 0

Tabela III
Trocadores Catiônicos Comerciais

NOME	TIPO	CAPACIDADE	
		mEq/g	mEq/ml
Amberlite IR100		1 75	0 65
Amberlite IR105		2 70	1 00
Dowex 30 (Nalcite MX)		4 00	1 35
Duolite C-3		3 25	1 00
Ionac C-200	fenol-metil	2 70	0 81
Wofatit P	sulfônica	1 35	0 53
Wofatit KS		2 45	0 90
Wofatit K		2 50	1 00
Zeo Rex		2 70	0 89
Zeo Karb	carvão sulf.	1 62	0 60
Amberlite IR120	sulfônica	4 20	2 15
Dowex 50		4 35	2 20
Alkalex		4 95	1 80
Amberlite IRC-50		10 0	-
Duolite CS-100	carboxílica	3 85	1 11
Permutita 216		5 30	1 70
Wofatit C		7 00	2 50
Montmorolinita		0 8 - 1 2	-
Caolita		0 06 - 0 1	-
Glauconita	silicatos	0 18 - 0 2	-
Permutita	de	1 0 - 3 0	-
Zeo Dur	alumínio	-	-
Decalco		-	-
Sílica Gel		0 01 - 0 04	-

Foi estudado um processo completo utilizando trocadores iônicos em escala de laboratório e em pequenas instalações pilotos mas até o presente não se conhece nenhum exemplo de instalação industrial. A maior aplicação dos métodos de troca iônica está na purificação parcial em algumas etapas dos processos de separação. Como método de concentração, igualmente, a troca iônica é bastante efetiva, principalmente nos casos de concentração de plutônio, urânio 235 e urânio 233. Estudos comparativos mostram que a troca iônica é superior aos processos de evaporação ou precipitação. É mais conveniente que a evaporação, pois, em tempo mais curto consegue-se uma redução de volume muitas vezes superior ao dos métodos convencionais. Por outro lado, a introdução de impurezas é praticamente nula, aliando-se ao fato de se obter uma purificação adicional, significativa. Em alguns casos o índice de purificação é tal que elimina totalmente um novo ciclo de extração.

Pode-se utilizar, igualmente, a troca iônica no tratamento dos resíduos líquidos de baixa atividade.

II.3. Processos de Volatilização

Os processos de volatilização de fluoretos foi por muito tempo estudado nos laboratórios americanos de Brookhaven, Argonne e Oak Ridge. França e Bélgica igualmente, se preocuparam com o desenvolvimento deste tipo de processo via seca.

A potencialidade da destilação fracionada como método de separação desde há muito tempo é uma atração para os químicos de processo, decorrendo, principalmente, do fato de se conhecer muito bem os problemas e a tecnologia deste processo. As vantagens da volatilização de fluoretos como processo global, são as seguintes:

- (1) não há degradação de reagentes, podendo ser reprocessados combustíveis altamente irradiados
- (2) menor tempo de resfriamento, com conseqüente redução nos custos de investimento.
- (3) menor custo de processamento. A ausência de água no processo (moderador de neutrons) permite o uso de equipamentos de maior porte e concentrações mais elevadas dos reagentes.
- (4) resíduos sólidos, minimizando os custos de disposição e estocagem.

A maior dificuldade, entretanto, dos processos de destilação fracionada está na preparação da solução de alimentação. A fluoração de urânio metálico é feita na etapa inicial, e o controle desta reação gás-sólido é muito complexo e extremamente perigoso devido as dificuldades na dissipação de calor durante a reação. Para a resolução deste problema é indicado o processamento da reação em leito fluidizado de alumina ou um sal fundido. A utilização de reagentes fluorantes não resolve o problema, pois, é impossível o controle da velocidade da reação. O maior problema, entretanto, reside nas etapas de volatilização e purificação do plutônio. A velocidade de fluoração do PuF_4 ou do PuO_2 para formar PuF_6 é muito menor que para o urânio. Entretanto, o PuF_6 é instável termodinamicamente, devendo ser usado um grande excesso de fluor elementar, para prevenir a decomposição a PuF_4 , com conseqüente

acúmulo de sólido nas paredes dos equipamentos. Até o presente não existe nenhum método não-aquoso satisfatório para a purificação final do plutônio.

É vantajoso o fato de o plutônio permanecer como não volátil no tratamento de combustíveis a urânio altamente enriquecido, pois, neste caso a recuperação do Pu não é importante e as pequenas quantidades formadas irão fazer parte dos resíduos juntamente com os produtos de fissão.

Nos elementos combustíveis a urânio natural, o processo não é muito conveniente porque para a separação do plutônio são necessários alguns ciclos de extração com solventes. Um estudo dos custos de processamento mostra que há somente ligeira vantagem na combinação dos dois processos, optando-se pelo processo único de separação com solventes, pela segurança deste em relação ao manuseio com fluor ou fluoretos, e também pelo fato de não se necessitar materiais especiais para a confecção de equipamentos. Níquel e monel são somente moderadamente satisfatórios como materiais de construção para plantas industriais.

O fator predominante na escolha deste processo é a grande experiência acumulada a partir das plantas de difusão gasosa. Outro fator importante é a possibilidade de uma remoção rápida e eficiente dos produtos de fissão, pois, a maioria destes é facilmente volatilizada.

Nas tabelas IV e V podem-se ver as propriedades principais dos fluoretos de produtos de fissão.

Tabela IV

Propriedades dos Fluoretos de produtos de Fissão não Voláteis

COMPOSTO	PONTO DE FUSÃO. °C	PONTO DE EBULIÇÃO. °C
CsF	684	1251
SrF ₂	1300 1400	2460
BaF ₂	1280	2260
YF ₃	1000	-
LaF ₃	1000	-
CeF ₃	1324	-
PrF ₃	1370	-
ZrF ₃	sublima a 500°	-
CeF ₄	1460	-

Tabela V

Propriedades dos Fluoretos de Produtos de Fissão Voláteis

COMPOSTO	PONTO DE FUSÃO °C	PONTO DE EBULIÇÃO °C
AsF ₅	79,8	- 53,2
TeF ₆	37,8	- 38,3
RuF ₈ *	?	?
IF ₇ *	5-6	4,5
MoF ₆ **	17,5	35,0
UF ₆	64,02	56,4
AsF ₃	6,0	58,0
Te ₂ F ₁₀ ***	14,0	60,0
IF ₆	8,5	97,0
NbF ₅	78,9	233,3
RuF ₅	106,0	313,3
TeF ₄	129,6	371,3****

* Presença não evidenciada
 ** ⁹⁹Mo é um produto de fissão de meia-vida curta (t_{1/2} = 66h)
 *** Relativamente instável
 **** Decompõe a 194°C

II.4. Processos a Alta Temperatura

Atualmente, tais processos não são utilizados em instalações de grande porte, existindo somente em algumas instalações de pequena produção

Baseiam-se na transformação do UO₂ em U metálico com a eliminação dos produtos de fissão por tratamentos metalúrgicos semelhantes àqueles de obtenção de aço. Todos os processos envolvem a etapa de fusão a temperatura de 1100-1200°C, residindo aí a sua maior desvantagem, aliado aos baixos níveis de descontaminação em produtos de fissão.

Os processos mais importantes são:

a. **Oxidação:** consiste na oxidação de uma quantidade moderada de UO₂ ou U fundido, formando uma escória de óxidos, onde se depositam também alguns produtos de fissão, em particular, os alcalinos, os alcalino-terrosos e as terras raras. A eficiência do processo é muito baixa para combustíveis dos reatores PWR.

b. **Extração para uma fase líquida:** é empregada uma fase líquida imiscível com o urânio. A operação é análoga à extração líquido-líquido, com solventes orgânicos. A fase leve é constituída por sais fundidos: UF₄, MgCl₂ ou por outros metais: Ag, Mg, Ca. É também um método pouco eficiente.

c. **Cristalização fracionada:** baseia-se na dissolução de urânio em um outro metal de baixo ponto de fusão: Bi, Zn, Cd ou Hg, e em seguida, por resfriamento da massa fundida, separa-se um composto intermetálico, contendo a maior parte do urânio. Este composto é separado por filtração, centrifugação ou decantação, e depois o combustível parcialmente descontaminado é regenerado por volatilização ou dissolução seletiva do metal que serviu como solvente.

Outros processos podem ainda ser descritos, mas atualmente, em vista do baixo fator de descontaminação, baixo rendimento, utilização de altas temperaturas e corrosão, não são mais considerados em escala industrial.

Na tabela VI tem-se uma visão da eficiência de cada um dos processos de separação usados no reprocessamento.

Tabela VI

Comparação entre os Principais Métodos de Separação

MÉTODOS	FATOR DE DESCONTAMINAÇÃO
Extração com Solventes	$10^6 - 10^8$
Troca Iônica	$10^6 - 10^8$
Volatilização de Fluoretos	$10^6 - 10^8$
Pirometalurgia	$10^2 - 10^4$
Precipitação	1 a 20

II.5. Processos por Extração com Solventes

A técnica de extração com solventes permite a separação da maioria dos elementos necessários à indústria nuclear, principalmente no ciclo de combustíveis.

A técnica de extração líquido-líquido é muito empregada no tratamento de materiais irradiados. Os métodos utilizados na extração e separação de actínídeos (Pu, Am, Cm, Np) e na separação de produtos de fissão (Sr, Cs, Sm, Pm) são igualmente à base dos solventes orgânicos. A tabela VII mostra o comportamento dos principais constituintes dos combustíveis irradiados na extração com TBP.

Inicialmente, devido à seletividade dos solventes o seu emprego era exclusivamente em separações analíticas. Com a necessidade de se obter um alto grau de purificação para os materiais de estrutura dos reatores nucleares, assim como dos materiais combustíveis, a extração com solventes passou a ser encarada como um processo em potencial para escala industrial.

Desde os anos 1945/1950 os estudos de aplicação industrial foram ampliados a tal ponto que atualmente todas as instalações de tratamento de combustíveis irradiados usam os solventes orgânicos como processo de separação e purificação.

Apesar de todo o desenvolvimento da química e da tecnologia da extração, muito tem ainda a ser feito:

em relação ao solvente: aumento de especificidade, diminuição da solubilidade e custo de produção mais baixo;

em relação aos equipamentos: obtenção de aparelhos com débitos de 100 a 1000 m³/h, a baixos preços unitários e

em relação ao processo: obtenção de uma automatização completa

Tabela VII

Extração com TBP dos Principais constituintes dos Combustíveis Irrradiados

	ESPÉCIES	APTIDÃO PARA FORMAR COMPLEXOS C/TBP	COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO
A	UO ₂ ²⁺ , PuO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ , U ⁴⁺	relativamente	excelente
	Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , RuNO ₃	forte	fraco
B	Pu ³⁺ , Y ³⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺	relativamente	fraco a
	Pr ³⁺ , Nb ³⁺ , TR ³⁺	fraca	desprezível
C	Cs, Sr, Ba, Mo, Te	muito	praticamente
	Ru ⁴⁺ , Rh	fraca	nulo

11.5.1. Princípios de Separação por Extração com Solventes Orgânicos

Quando uma solução aquosa de sal metálico é agitada com um solvente orgânico imiscível, este sal ou um de seus ions pode se distribuir entre as duas fases líquidas. A medida em que esta transferência se efetua, aumenta o potencial químico da espécie na fase orgânica, diminuindo o potencial na fase aquosa. Quando os potenciais são idênticos há um equilíbrio e não há mais variação nas concentrações das fases.

Para todos os casos de distribuição de fases pode se utilizar a regra de Gibbs na representação do fenômeno, ou seja:

$$P + V = C + 2$$

onde

P é o número de fases,

V é o grau de liberdade, e

C é o número de componentes.

No caso de extração com solventes orgânicos utiliza-se a regra de Gibbs simplificada ($V = C - P$). Tem-se basicamente 2 líquidos imiscíveis e um soluto distribuído entre os dois, de forma que: $P = 2$ e $C = 3$. Em temperatura e pressão constantes, a regra prevê um grau de liberdade igual à unidade, isto indicando que se conhecendo a concentração em uma das fases, automaticamente é fixada a concentração na outra. Portanto, pode-se notar que há uma relação bem definida entre as concentrações do soluto em cada uma das fases. Esta relação pode ser descrita na lei da distribuição.

Embora a regra de fase preveja um grau de liberdade para os sistemas de dois solventes e um soluto, a lei de distribuição mostra-se mais moderada. A razão entre as concentrações do soluto mostra-se invariável, isto é, independente da concentração total. A lei de distribuição estabelecida por Berthelot e Jungfleisch em 1872 e elaborada por Nerst em 1891, indica que um soluto distribui-se entre dois solventes imiscíveis de forma que no equilíbrio, a razão de concentrações do soluto nas duas fases, a uma determinada temperatura particular, é uma constante. Para um soluto X, a distribuição entre um solvente 1 e 2, será:

$$X_1 \rightleftharpoons X_2$$

$$K_D = [X]_2/[X]_1$$

onde K_D é o coeficiente de distribuição, independente da concentração total do soluto.

Embora esta lei seja muito utilizada ela apresenta duas falhas. A primeira diz respeito ao fato dela não ser termodinamicamente rigorosa. A segunda é encontrada quando as espécies distribuídas são envolvidas em reações químicas tais como dissociação ou associação. A influência destas reações, entretanto, pode ser calculada, apesar de introduzir alguma complexidade as expressões, os desvios decorrentes desta causa não representam nenhuma restrição séria à utilização desta lei.

Razão de distribuição - é a quantidade prática de avaliação de um sistema de extração. Representa a relação estequiométrica de distribuição do componente de interesse entre as fases:

$$D = \frac{\text{concentração total na fase orgânica}}{\text{concentração total na fase aquosa}}$$

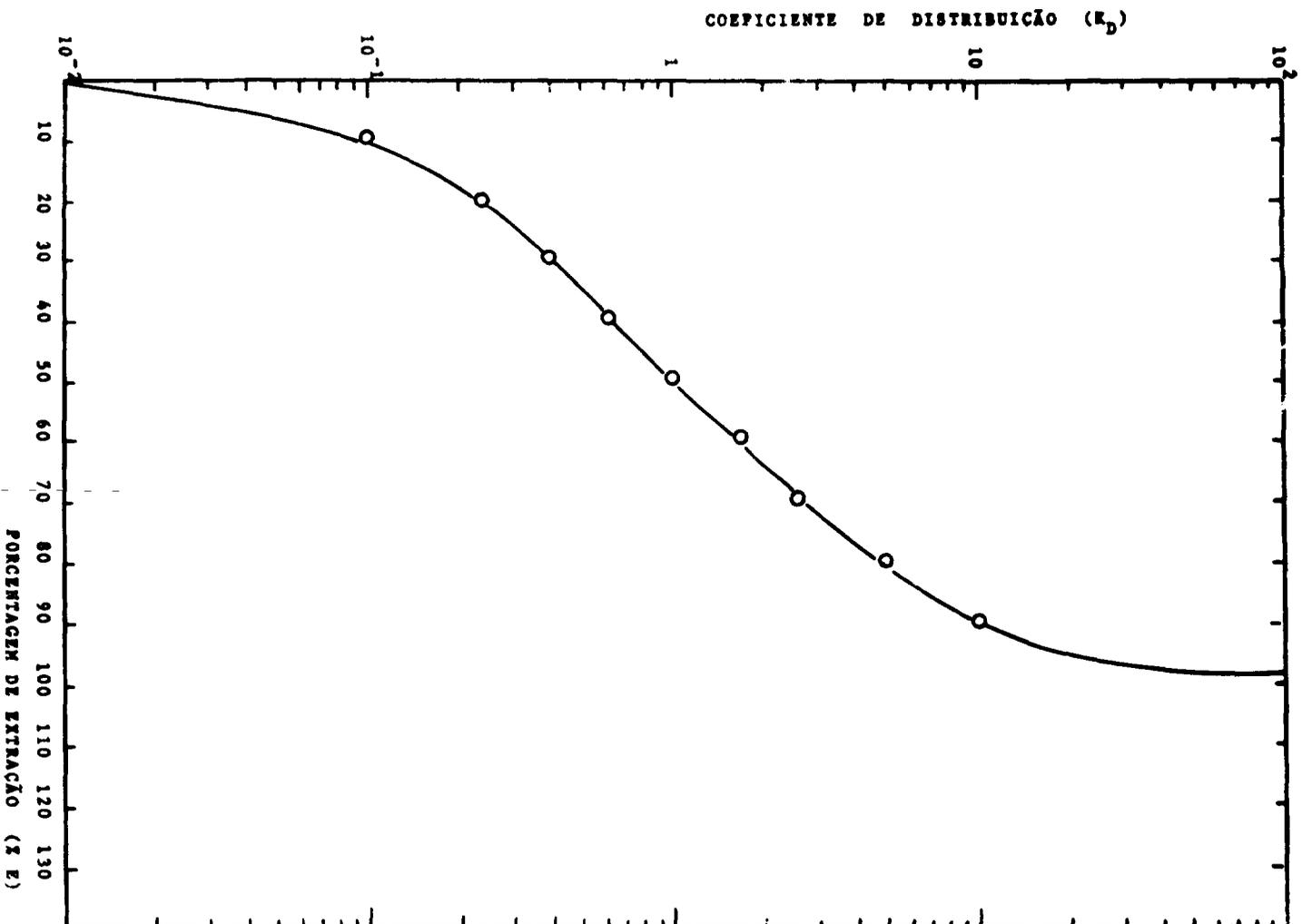
Normalmente, D é determinado experimentalmente, incluindo-se, portanto, todas as possíveis reações que ocorrem entre as espécies em solução. Em condições ideais, onde não se apresentam reações entre as espécies, D se reduz a K_D .

Porcentagem de Extração (%E): é uma outra quantidade prática de medida do sistema. Esta quantidade é relacionada com K_D pela seguinte equação:

$$\%E = \frac{100 K_D}{K_D + (V_a/V_o)}$$

onde V_a e V_o representam os volumes da fase aquosa e orgânica, respectivamente.

Na figura 3 tem-se a representação gráfica da relação K_D e %E, numa relação volumétrica unitária. Quando a eficiência de extração aproxima-se de 100% o K_D tende ao infinito, portanto numa variação de 99 a 100%, o coeficiente de distribuição varia de 99 ao infinito, daí



a preferência recair sobre o K_D que mostra mais claramente as variações do sistema

Este aspecto teórico da extração pode ser verificado experimentalmente e traduzido graficamente por uma "Isoterma de Equilíbrio" onde a reta que passa pela origem representa o valor ideal de coeficiente de distribuição K_D . Na figura 4 tem-se a representação de um isoterma de equilíbrio.

O coeficiente de distribuição depende de numerosos fatores: temperatura, natureza das fases, e naturalmente, da natureza do soluto. Dois (ou mais) solutos A e B simultaneamente presentes numa mesma solução aquosa serão extraídos diferentemente se seus coeficientes de distribuição K_{DA} e K_{DB} são diferentes. O que ocorre no decurso da extração é um enriquecimento na fase orgânica do soluto com maior coeficiente de distribuição. A eficiência da separação no equilíbrio, é dada por:

$$\alpha = \frac{K_{DA}}{K_{DB}}$$

onde α é o fator de separação

A proporção que um constituinte A pode ser extraído de uma fase aquosa por somente um equilíbrio com a fase orgânica não depende só do coeficiente de distribuição K_{DA} mas também da relação volumétrica de fases ou das vazões das fases, no caso de extração contínua.

Aumentando a vazão ou a proporção do solvente, aumenta-se também o rendimento de extração de A mas com a consequente diminuição de sua concentração final na fase orgânica.

A separação completa de dois constituintes supõe a extração total e exclusiva de um deles. Somente em casos excepcionais obtém-se este resultado com uma única contactação das fases.

Geralmente, obtém-se uma separação completa em vários estágios de equilíbrio de fases. Praticamente, o processo é então realizado em extratores de múltiplos estágios onde a fase orgânica circula em contra corrente com a fase aquosa.

Em função do rendimento de extração desejado do produto A, escolhe-se uma concentração conveniente deste na fase aquosa. A partir desta escolha e de dados conhecidos de K_{DA} e das equações relativas ao balanço de material, pode-se calcular o número de estágios teóricos necessários à obtenção do rendimento desejado.

O problema pode ser resolvido por meio do método gráfico de McCabe-Thiele, bem conhecido nos processos de destilação. Conhecendo-se os dados de equilíbrio pela curva de equilíbrio, traça-se uma linha dita "operatória" que representa as imposições de processo devidas ao balanço de material. No caso habitual onde as fases contactadas são praticamente imiscíveis, esta linha é uma simples reta. Esta reta é traçada a partir da concentração admissível no refinado e tendo como inclinação a relação de vazões δ_{aq}/δ_{org} previamente estabelecida (figura 4). Delimita-se, assim, entre a reta de operação e a isoterma de equilíbrio, e com as concentrações final e inicial da fase aquosa, uma escada representativa do número de estágios teóricos. Obtém-se também para cada estágio as concentrações nas fases aquosa e orgânica do soluto A.

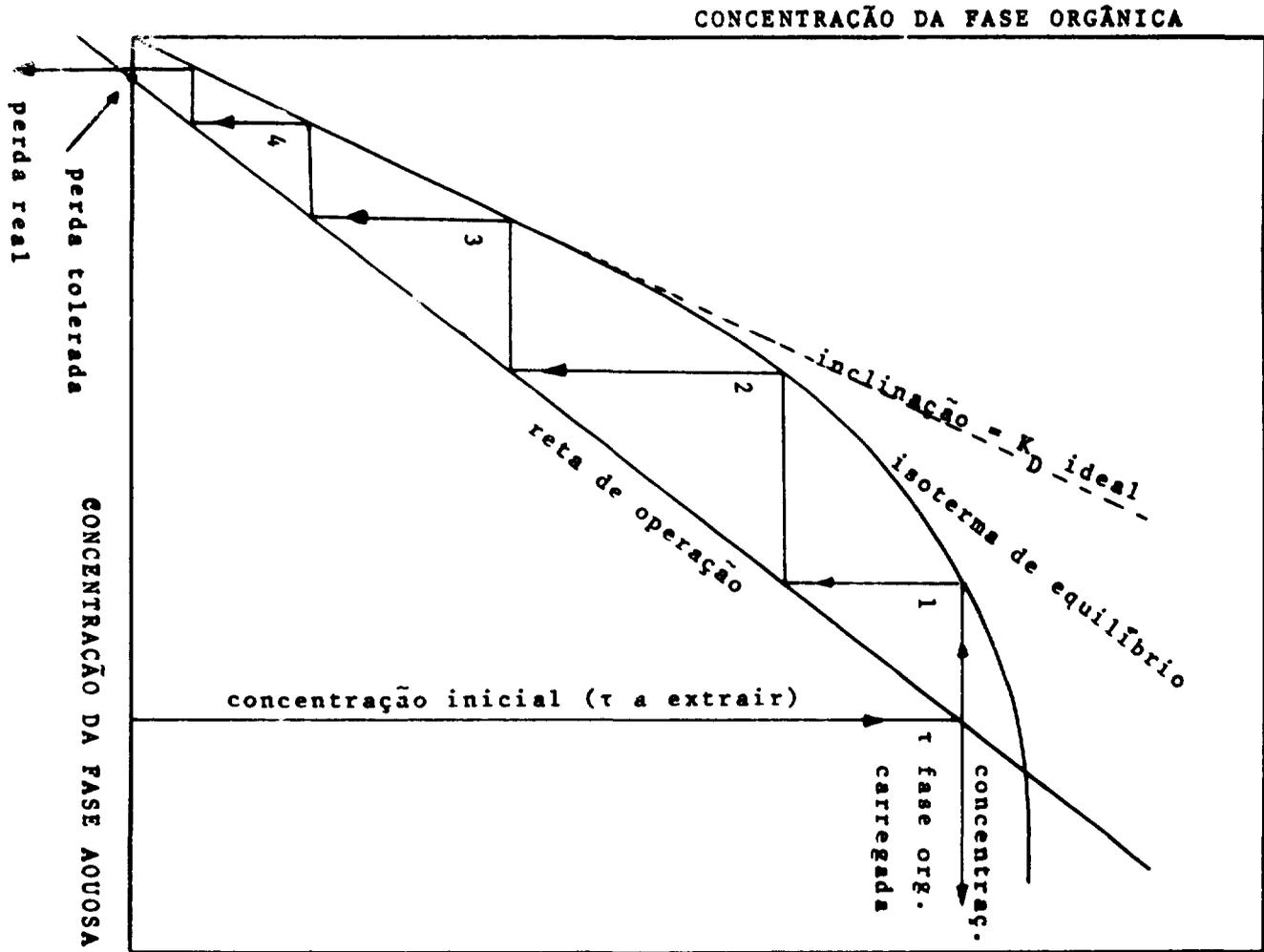


FIGURA 4 - ISOTERMA DE EQUILÍBRIO

Apesar de se escolher "a priori" o coeficiente de distribuição K_{DB} baixo para o constituinte B, sempre uma fração, que nem sempre é negligenciável de B, é extraída com A. Para que a separação se complete utiliza-se um segundo extrator onde a fase orgânica do primeiro é contactada em contra corrente com uma solução aquosa livre de A e de B e que procede a extração de B. Esta solução aquosa com traços do constituinte B é reciclada para o primeiro extrator. A operação no segundo extrator é denominada lavagem. A figura 5 mostra um esquema representativo desta separação.

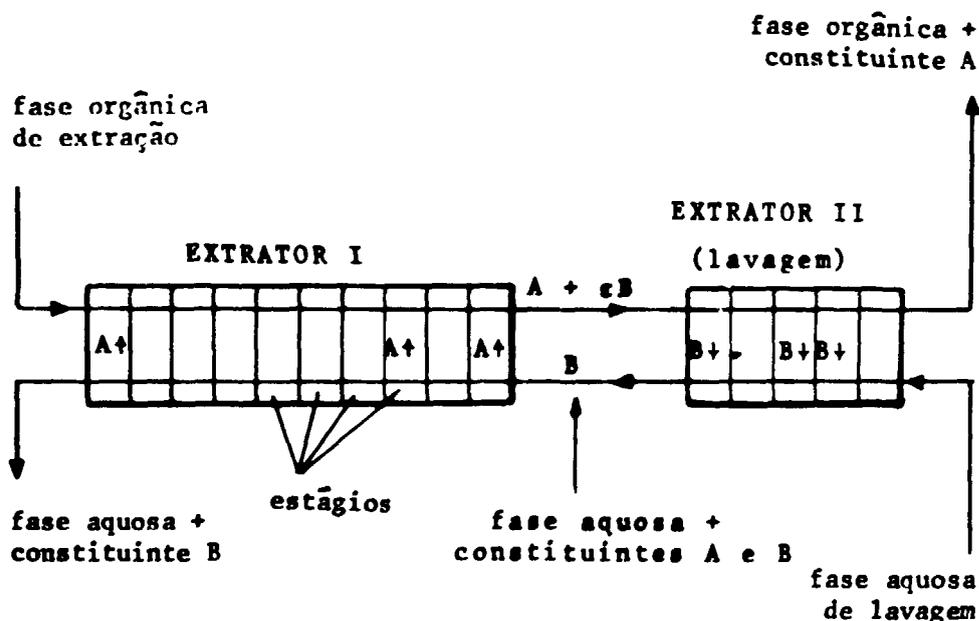


FIGURA 5 - ASSOCIAÇÃO DE DOIS EXTRATORES PARA A SEPARAÇÃO DE DOIS CONSTITUINTES A E B

A operação de reextração baseia-se nos mesmos princípios da extração e é efetuada nos mesmos aparelhos, sendo invertidos os papéis de cada fase.

11.5.2. Natureza e função química dos solventes de extração

Num sistema de duas fases água-solvente, a distribuição preferencial de um soluto inorgânico por uma fase orgânica só pode ser realizada graças a uma forte interação química entre soluto e solvente.

O solvente deve apresentar como constituintes, corpos ativos de extração, "o extractante", e um suporte inerte, "o diluente".

De acordo com a natureza das interações entre soluto e extractante, os fenômenos de extração são classificados em 4 categorias:

- extração por solvatação
- extração por troca catiônica
- extração por quelatação
- extração por troca aniônica.

Logicamente essas categorias não são estanques podendo ocorrer processos de extração por outros mecanismos particulares.

11.5.2.1. Extração por Solvatação

Os átomos de oxigênio, ligados diretamente ou por átomos de P ou de S a um esqueleto de carbonos de um composto orgânico têm a propriedade de por meio do par de elétrons livres, se unir por uma ligação de coordenação com os prótons de certos átomos metálicos. Este carácter "solvatante" dos átomos de oxigênio confere à molécula orgânica propriedades extrativas para ácidos e sais metálicos eletricamente neutros.

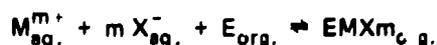
Os compostos orgânicos de estrutura análoga, com S ou P no lugar de oxigênio são igualmente doadores de elétrons, e também solvatantes, com propriedades extrativas comparáveis.

Nos casos onde o oxigênio é ligado a radicais carbônicos por meio do fósforo, o poder de doar elétrons é mais forte aumentando gradualmente de um termo a outro da série: fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, óxidos de fosfina. O carácter extratante forte destas moléculas permite a extração de sais metálicos sob forma de complexos isentos de água, e nos quais a relação molecular do solvatante ao solvatado é fraca e bem determinada.

A presença de radicais isoalquilas e sobretudo de arilas no esqueleto carbônico intensifica o poder extractante, não ocorrendo problemas estruturais caso haja um excesso de radicais na proximidades do fósforo.

Os compostos solvatantes não fosforados: éteres, cetonas, ésteres, etc, são doadores fracos, só extraíndo sais metálicos sob a forma de complexos hidratados. O baixo poder extractante pode contudo ser ativado mediante a introdução de mais de um grupo funcional na molécula, todavia o aumento da cadeia carbônica provoca uma atenuação no poder extractante.

Num sistema onde o complexo metálico organo-solúvel se forma a partir de um extractante orgânico E, de um cátion M^{m+} de carga m, e de um ânion X^- da fase aquosa, o rendimento de extração será tanto maior quanto maior for a formação do complexo $EMXm_{org}$, conforme a reação:



O mesmo efeito favorável será obtido por adição à fase aquosa de quantidades complementares de ânions X^- introduzidas sob a forma de ácidos ou sais. A este fenômeno dá-se o nome de efeito salificador (salting-out), largamente utilizado em processos industriais, sendo mais comum o uso de sais ao invés de ácidos. Ocorre de um lado o efeito competitivo do próton em relação ao ânion X^- (o ácido HX é em parte extraído) e de outra parte a hidratação do cátion como um conseqüente decréscimo na atividade da água e um aumento na atividade dos

outros íons. Não obstante a vantagem dos sais sobre os ácidos, estes são preferidos nos casos em que se deseja evitar a contaminação das soluções por cátions estranhos ao sistema. Como consequência, todas as soluções pobres em ânions do complexo podem provocar sua dissociação com reextração do cátion. Na tabela VIII tem-se alguns compostos solvatantes mais utilizados

TABELA VIII

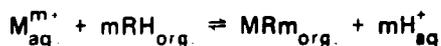
Compostos Orgânicos Solvatantes

Eter etílico
 Dibutil carbital (dibutil dietileno glicol)
 Hexona
 Metil ciclohexanona
 Acetato de etila
 Pentanol
 Fosfato de n tributila (T B P)
 Óxido de trioctilfosfina (T O P O)

II.5.2.2. Extração por Troca Catiônica

Os ácidos carboxílicos, sulfâmicos, mono e dialquil fosfóricos, monoalquil fosfônicos e fosfônicos reagem com os cátions metálicos de sais orgânicos solúveis. Quanto maior a basicidade do cátion tanto maior será a solubilidade do extractante; para que haja um decréscimo na solubilidade é necessário um aumento da cadeia carbônica.

A extração é efetuada por uma simples reação do ácido da fase orgânica com os cátions da fase aquosa, conforme a reação:



onde M^{m+} é o cátion de valência m e RH , o ácido extractante

Pela equação de equilíbrio, tem-se:

$$K_M = \frac{[MRm]_{org} \cdot [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} \cdot [RH]_{org}^m}$$

e da definição de coeficiente de distribuição, tem-se:

$$K_{DM} = \frac{M_{org}}{M_{aq}} = \frac{[MRm]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}}$$

donde se obtém:

$$\log K_{DM} = \log K_M + mpH + m \log [RH]_{org}$$

Pela equação nota-se um aumento na eficiência de extração por um acréscimo de acidez e molaridade do extractante, pela maior carga do cátion metálico e pela facilidade de hidrólise da solução aquosa.

O fator de separação $\alpha = K_{DM}/K_{DN}$ entre dois cátions metálicos M^{m+} e N^{n+} satisfaz a relação:

$$\log \alpha = \log \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [RH]_{\text{org}}$$

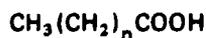
mostrando que o fator de separação de metais de mesma valência não é influenciado nem pelo pH e nem pela molaridade do extractante. Ele depende, isto sim, da diferença de valores das constantes K de formação dos complexos e da diferença de raios iônicos dos cátions, que quanto mais volumosos mais são extraídos. Ao contrário, nos casos de metais de diferentes valências, a seletividade depende do pH e da molaridade do extractante.

É evidente que este tipo de solvente é pouco apto à extração de constituintes metálicos a partir de soluções de baixo pH. No entanto, a reextração dos metais destes solventes será facilmente realizada por meio de solução aquosa fracamente ácida. Na tabela IX são mostrados alguns exemplos destes solventes.

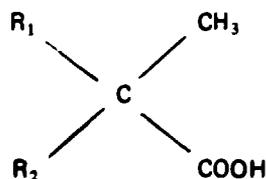
TABELA IX

Compostos Orgânicos Trocadores de Cátions

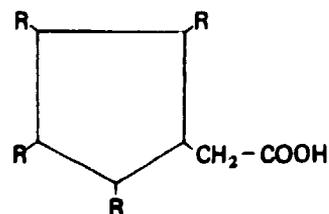
- Monoácidos alifáticos



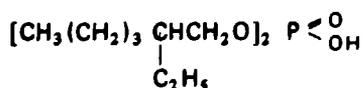
- Ácidos carboxílicos



- Ácidos naftênicos



- Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D₂EHPA)



11.5.2.3. Extração por Quelatação

Num sistema de extração por quelatação a molécula extractante funciona tanto como trocador catiónico quanto solvatante. De um lado ele possui um grupo funcional ácido fraco -OH ou -SH e de outro lado um doador de elétrons, geralmente oxigênio ou nitrogênio. Uma vez que o hidrogênio ácido é deslocado por uma carga do cátion metálico a ser extraído, com saturação das eletrovalências, o passo seguinte é a solvatação deste pelo átomo doador com

saturação das ligações de coordenação. Forma-se, assim, uma cadeia particularmente estável de 5 ou 6 ciclos.

Quanto maior o número de complexos que envolve a estrutura do quelato tanto maior será a capacidade de ligação de cátions metálicos à estrutura do quelato e tanto maior será a neutralização elétrica.

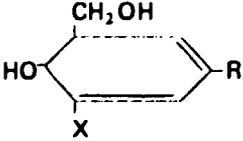
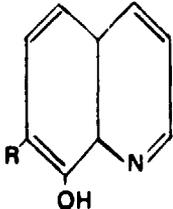
Como nos casos de troca catiônica, os metais são tanto mais extraídos quanto maior a sua carga e maior a sua capacidade de hidrólise. A seletividade ótima para a separação de constituintes será obtida por um simples ajuste do pH do sistema.

O carácter solvatante deste tipo de extractante interfere, entretanto, com o seu carácter de trocador catiônico. Isto é particularmente notado quando o número de coordenação do metal a ser extraído é igual ao dobro de sua carga. Nestas condições, ligações e coordenações dos componentes se satisfazem mutuamente. O quelato anidro formado é particularmente estável e orgânico solúvel, favorecendo a extração.

Nota-se que a extração de uma solução aquosa fortemente ácida é desfavorável, devido ao carácter ácido fraco deste tipo de extractante sendo, no entanto, eficaz para a reextração. Na tabela X, estão relacionados alguns tipos de quelantes mais utilizados como extractantes.

TABELA X

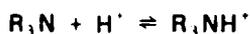
Compostos Orgânicos Quelantes

- Poliois	
- Diketonas	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{ (forma enólica)} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{OH} \qquad \qquad \quad \text{O} \end{array}$
- Monoximas	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} - \\ \qquad \quad \\ \text{OH} \qquad \quad \text{N} - \text{OH} \end{array}$
- 8-Hidroxiquinolina	
- Di tiocarbamatos	$\text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{SH} \end{array}$

II.5.2.4. Extração por Troca Aniônica

Os sais de amônio quaternário de alto peso molecular (bem como os de fosfônio ou de arsônio) representados por R_4N^+ possuem um carácter fortemente básico suscetível de trocar seus ânions com aqueles contidos na fase aquosa ácida, neutra ou mesmo alcalina

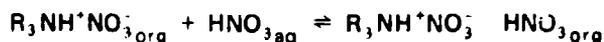
Quando em meio ácido, o nitrogênio das aminas de alto peso molecular fixa um próton formando um íon amônio de propriedades análogas aos radicais de amônio quaternário



Neste caso a troca não pode ser realizada em meio alcalino portanto as aminas só são utilizadas como extractantes em meio fracamente ácido.

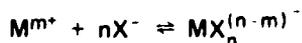
Aminas de alto peso molecular e sais de amônio quaternário extraem ácidos inorgânicos. Os ácidos halogenados, graças a sua facilidade em formar ânions do tipo HX_2^- podem ser extraídos em quantidade maior em relação àquela necessária à formação de um sal simples.

Para o ácido nítrico, a extração será devida a formação de uma ponte de hidrogênio entre o ácido em excesso e o íon nitrato, segundo a reação:

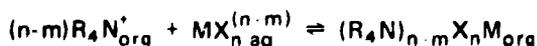


Em meio nítrico concentrado, a relação ácido/amina na fase orgânica pode estar compreendida entre 2 e 3.

A extração de um metal será dependente da sua natureza química bem como das espécies químicas presentes em solução. A reação segue o seguinte mecanismo:



A reação de extração pode então ser escrita:



No complexo orgânico formado, o metal M tem o número de coordenação (n-m).

O primeiro destes equilíbrios mostra claramente, que a adição em solução aquosa de um sal não extraível do ânion complexante favorecerá grandemente a extração. De uma forma menos eficaz o aumento da concentração ácida produzirá um efeito semelhante.

Inversamente, com exceção de algumas aminas terciárias, a reextração será realizada por contactação do solvente com uma solução aquosa pobre em ânion complexante. Na tabela XI tem-se uma lista de alguns solventes mais utilizados

II.5.3. O Diluente

Os compostos orgânicos dotados de propriedades extrativas, normalmente se encontram

TABELA XI

Compostos Orgânicos Trocadores de Ânions

- Primene JMT	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - (\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}})_4 \text{NH}_2$
- Amberlite LA ₁	$\text{R}_1 - \text{NH} - \text{R}_2$ <p>N = dodecil, trialquil-metilamina</p>
- Tri-isooctilamina	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{array} \text{N}$ <p>R = $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$</p>
- Trilaurilamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \end{array} \text{N}$
- Cloreto de trimetil-laurilamônio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \\ (\text{CH}_3) \\ (\text{CH}_3) \\ (\text{CH}_3) \end{array} \text{N}^+ \text{Cl}^-$

sob forma física que os impossibilita de serem utilizados sob a forma com que se apresentam. Alguns destes se encontram, inclusive, como sólidos devendo ser utilizados como soluções. Outros, líquidos, à temperatura ambiente, são extremamente viscosos ou de uma densidade vizinha à da água. Frequentemente, se se empregar extractantes em forma concentrada ter-se-á após a contactação com uma fase aquosa, emulsões, aparecimento de uma terceira fase orgânica, uma interface pouco visível, caracteres indesejáveis numa separação líquido-líquido. Os extractantes polares são extremamente solúveis em água tornando impossível uma separação eficiente devido as grandes perdas do extractante e conseqüentemente, o processo passa a ser economicamente inaceitável.

Devido aos inconvenientes apresentados, normalmente o extractante deve ser dissolvido ou diluído em hidrocarboneto quimicamente inerte, não inflamável e dotado de propriedades físicas favoráveis ao escoamento e à separação de fases. Com a diluição é possível realizar o ajuste da concentração do extractante a um valor mais favorável ao bom rendimento e seletividade das extrações.

Os parâmetros físicos desejáveis para um bom diluente, são:

- diferença de densidade com a solução aquosa: 0,12
- ponto de ebulição maior que 170°C
- ponto de fulgor maior que 60°C
- solubilidade em água: alguns %/oo
- viscosidade menor que 6 centipoises
- tensão interfacial com água, maior que 10 dines/cm

Com relação a inércia química, esta deve ser tanto maior quanto mais severas forem as restrições do sistema: temperatura, presença de agentes oxidantes no sistema, etc

As características enumeradas podem ser satisfeitas por um grande número de hidrocarbonetos, oxigenados ou não, mas como última imposição deve-se considerar a afinidade do diluente em solvatar os extractantes ou as espécies extraíveis. De acordo com este critério, pode-se estabelecer, a grosso modo, a seguinte ordem: hidrocarbonetos alifáticos hidrocarbonetos aromáticos, solventes clorados, solventes oxigenados

Os extractantes fracamente polares-solvatantes e quelantes possuem somente fraca tendência à associação e podem ser dissolvidos em alcanos

Os compostos com carácter ácido e seus sais, que possuem uma tendência marcante à associação, ao contrário, apresentam uma solubilidade crescente nos diluentes oxigenados.

Os trocadores aniônicos e seus complexos metálicos representam, quanto à água, casos mais complexos. São constituídos por pares de ions com forte momento dipolar e a tendência a agregação com hidrocarbonetos apolares é extremamente elevada. Esta agregação aumenta à medida que se eleva o número de trocadores agrupados ao complexo organo-mineral, podendo conduzir à rejeição de diluente e ao aparecimento de uma terceira fase, antes mesmo, que todo extractante esteja completamente diluído no diluente. A adição ao solvente de um composto orgânico polar, ou a substituição do diluente alifático por um aromático ou oxigenado polar, permite a resolução deste problema, entretanto, a eficiência da extração decresce.

No mecanismo de extração por quelatação, a regra apresentada anteriormente não é aplicável; pelo contrário, uma vez que um metal bivalente com número de coordenação superior a 4 combina-se com duas moléculas quelantes, as coordenações excedentes são solvatadas pela água. O quelato resultante, pouco solúvel em hidrocarbonetos hidrófobos, dificilmente será extraído. Se o diluente empregado é do tipo oxigenado polar: cetonas, ésteres ou alcoois, substitui-se a água do quelato e a extração é feita com maior eficiência.

O que ocorre é um caso particular de sinergismo, graças ao qual dois extractantes fracos combinam-se dando origem a uma associação de solventes com características favoráveis à extração.

11.5.4. Influência da Composição da Fase Aquosa

Conforme assinalado, anteriormente, a propósito das extrações por solvatação ou troca aniônica, a introdução de pequenas quantidades de sais adequados à fase aquosa (salting-out)

aumenta potencialmente o rendimento da extração. Ânions com propriedades de complexar fortemente o metal a ser extraído, inversamente, atuam de forma competitiva promovendo um decréscimo substancial na extractibilidade

O fenómeno e, de maneira geral, observado em diversos graus, praticamente, em todos os sistemas de extração seja qual for a natureza; constitui-se numa forma eficiente de reextração, mesmo quando é impossível a utilização de meios inerentes ao sistema.

Da mesma forma, a introdução a fase aquosa de um complexante seletivo de um metal, pode aumentar substancialmente o fator de extração de outros metais presentes no sistema. Nos sistemas quelantes, que funcionam em baixa acidez, a inibição da extração de um metal ou família de metais é obtida em alguns casos, mediante a adição à fase aquosa, de um complexante do tipo poliamino acético. Torna-se necessário um ajuste rigoroso de pH para se obter o máximo de rendimento na separação

É conveniente lembrar, o efeito da adição de íons H^+ na separação por extractantes de carácter ácido (quelatos e sobretudo os trocadores catiónicos). Conforme indicado anteriormente, nestes sistemas a amplitude de extração de um metal aumenta com a carga, mas é importante que se assinala o fato de que metais de mesma carga sofrem forte dependência do pH do meio aquoso, para a separação, e quanto mais hidrolizáveis são, tanto menor deverá ser o pH, para que aconteça a extração

Qualquer alteração de valência de um cation metálico altera o efeito de complexação, portanto, o potencial de oxido-redução da fase aquosa deve ser compatível com a estabilidade do metal de valência alterada. Inversamente, o emprego de solução oxidante ou redutora, em presença de um cation extraído permite a sua reextração.

11.5.5 Sinergismo na Extração Líquido-Líquido

A influência dos diluentes sobre a extração e a presença de aditivos supressores da terceira fase levaram a descoberta do fenómeno de intensificação do poder extractante de uma fase orgânica, pela adição de um terceiro constituinte à mistura extractante-diluente.

Dos numerosos sais metálicos estudados, primeiramente só no caso do urânio foi obtido o poder intensificador na extração, por associação de extractantes. Posteriormente ficou demonstrado que este fenómeno não era específico do urânio, mas sim de uma grande variedade de espécies metálicas

Com a descoberta destes efeitos de ativação, verificou-se, como consequência, os fenómenos inversos, ou seja a inibição

Chama-se **Sinergismo**, o efeito conjugado de dois extractantes que conduz a um aumento ou inibição do poder de extração de uma espécie metálica.

Para ilustrar esta definição apresentam-se alguns exemplos característicos encontrados na literatura. A figura 6 mostra os sinergismos obtidos na extração de Co^{2+} , com a mistura: TTA + bases heterocíclicas (isoquinolina, 3 metil piridina, 4 metil-piridina, piridina, 3 cloro-piridina, quinolina, 2 metil piridina) Nota-se que o fenómeno de ativação apresenta uma amplitude variável conforme a base utilizada

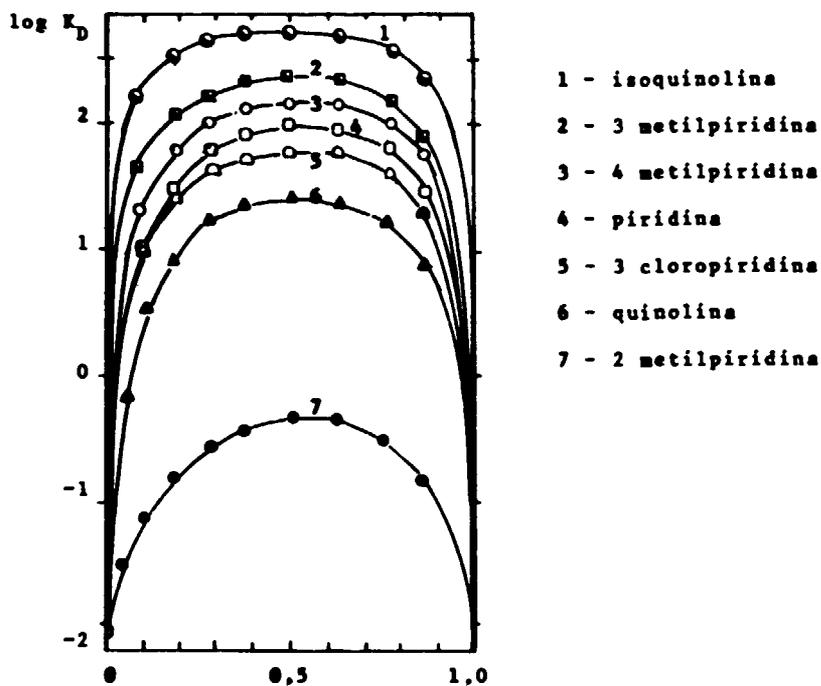


FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE ^{60}Co ENTRE UMA FASE AQUOSA TAMPONADA A $\text{pH} = 4.93$ DAS MISTURAS DE TTA E BASES HETEROCÍCLICAS NO CICLOHEXANO

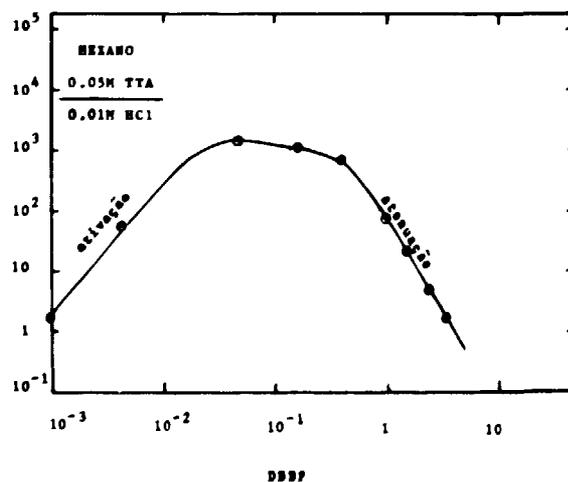


FIGURA 7 - SINERGISMO NA EXTRAÇÃO DE Am E Pu PELA MISTURA DE TTA + DBBP

A figura 7 apresenta um fenômeno de antagonismo no caso da extração do íon Am^{3+} ou Pm^{3+} , por misturas de TTA (tenoil trifluoroacetona) + DBBP (dibutil fosfonato de butila). Observa-se que a adição de DBBP provoca, primeiramente, uma ativação da extração, em seguida, uma inibição em concentrações elevadas de DBBP.

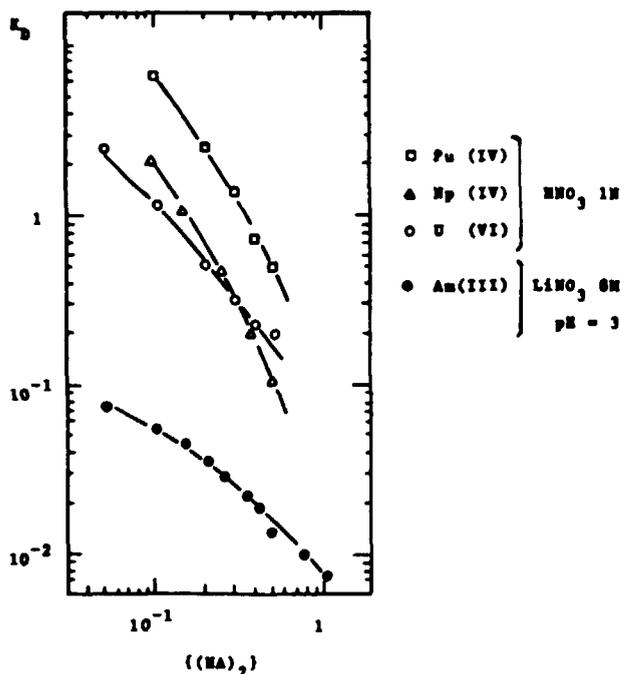


FIGURA 8 - VARIACÃO DE K_D EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CÁPRICO

Comparação de comportamento dos diversos actinídeos. Fase orgânica: $\text{TLA}(\text{HNO}_3)_3$ 0,16M + ácido cáprico. em diluente. Fase aquosa: actinídeos

A figura 8 mostra que a adição de quantidades crescentes de ácido cáprico provoca uma diminuição do poder de extração de $\text{TLA}(\text{HNO}_3)_3$ (nitrato de trilaúril amônio) frente aos actinídeos nos estados de oxidação III, IV e VI; isto constitui um exemplo de inibição.

Demonstra-se que a mistura de extractantes mais susceptíveis de provocar sinergismos são aquelas constituídas por quelatos e trocadores neutros.

Na maioria dos casos, o sinergismo é explicado pela formação, na fase orgânica, de complexos mistos distribuindo-se a espécie metálica entre as fases segundo a seguinte reacção:



caracterizado pela constante:

$$K = \frac{[\text{MR}_n\text{S}_m_o] [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] [\text{RH}]_o^n [\text{S}]_o^m} \quad (1)$$

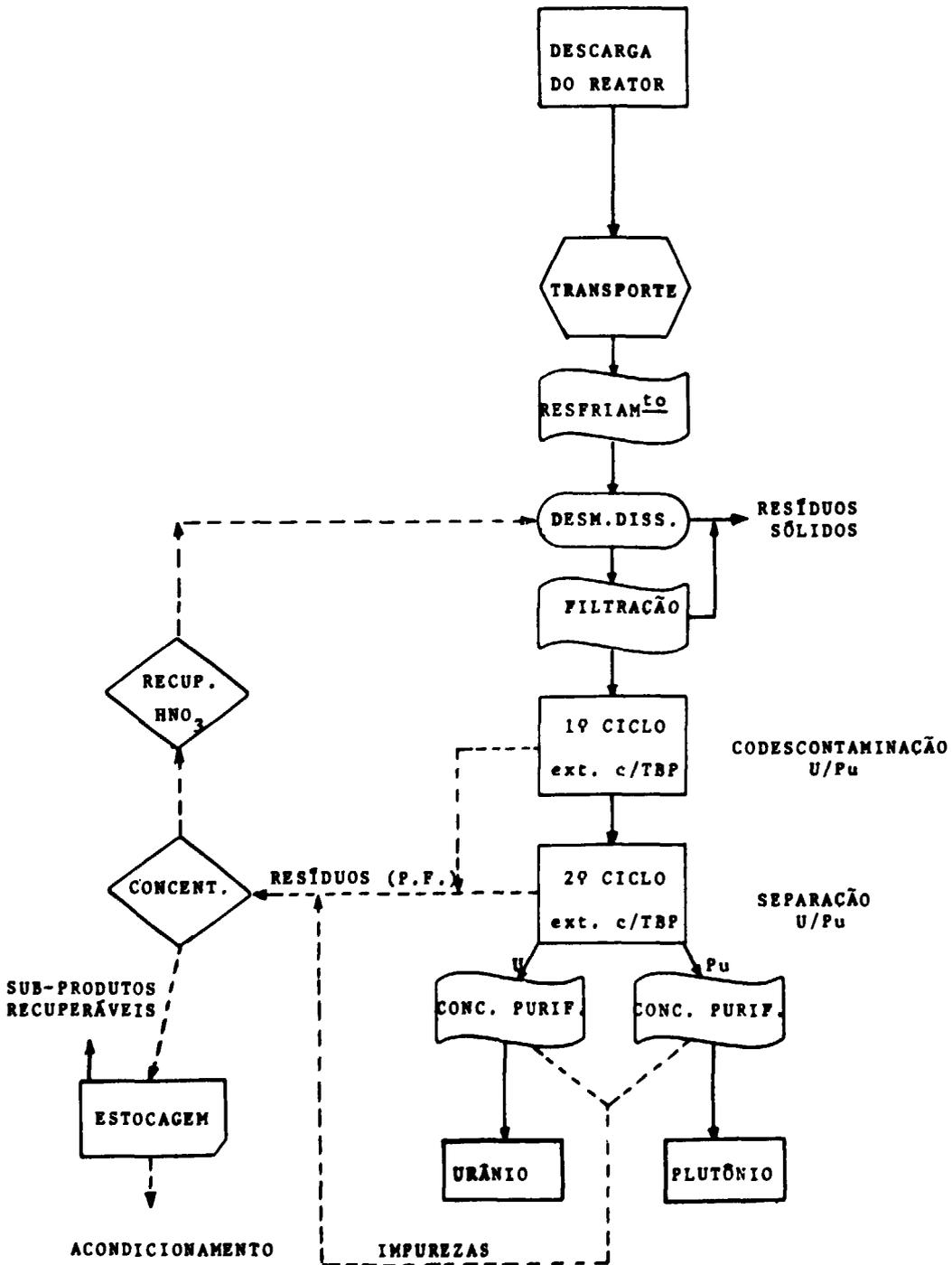


FIGURA 9 - ETAPAS DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO

O coeficiente de distribuição da espécie metálica:

$$K_D = \frac{[MR_n S_m]_o}{[M^{n+}]} \quad (2)$$

pode então, ser expresso da seguinte forma:

$$K_D = \frac{K |RH|_o^n |S|_o^m}{|H^+|^n} \quad (3)$$

ou na forma logarítmica:

$$\log K_D = \log K + n \log RH_o + m \log S_o + n \text{ pH} \quad (4)$$

O parâmetro m varia com a natureza da espécie metálica acrescentando um grau de liberdade suplementar à realização da separação.

Foi suposto primeiramente e em seguida demonstrado que sob certas condições os complexos mistos formam-se por substituição, das moléculas de água de solvatação dos quelatos presentes na fase orgânica, por moléculas de trocadores neutros.

Outros tipos de misturas de extractantes são igualmente susceptíveis de apresentar o fenómeno de sinergismo:

- misturas de quelantes: TTA (Tenoiltrifluoroacetona) + AA (acetil acetona)
- misturas de trocadores neutros: TPPO (óxido de trifenil fosfina) + HMPT (hegametil fosfotriamida)

A interpretação do sinergismo negativo e dos fenómenos antagônicos são menos conhecidos que a de sinergismo positivo. Atualmente, existem dois tipos de interpretação:

- uma interação entre extractantes. Por exemplo, o sinergismo negativo apresentado na figura 8, se interpreta por formação do composto $TLAHNO_3 (HA)_2$ (composto de adição formado por reação de nitrato de trilauril amônio e ácido cáprico).

- uma "invasão" da água na fase orgânica acompanhando o acréscimo da concentração do trocador neutro, provocando uma diminuição do carácter lipófilo do complexo metálico extraído.

A pesquisa e a interpretação dos fenómenos de sinergismos constitui, no momento atual, uma parte importante no capítulo de extração líquido-líquido.

II.5.6. Estabilidade dos Solventes

Quando submetidos à ação dos reagentes químicos ou das radiações ionizantes, no caso, no tratamento dos combustíveis nucleares, os extractantes e os diluentes sofrem danos que alteram suas características físicas e químicas. A amplitude dos danos e os efeitos produzidos pelos fragmentos de decomposição formados dependem, em sua maior parte, da natureza fosforada, nitrogenada, ou simplesmente oxigenada dos extractantes e diluentes.

Os ésteres neutros do ácido fosfórico são conhecidos pela sua excelente estabilidade. Sua hidrólise processa-se lentamente sob a ação dos ácidos halogenados, conduzindo aos ésteres ácidos do ácido fosfórico e aos alcoois correspondentes. Esta reação é mais lenta em meio nítrico e moderada ainda pela utilização de diluentes aromáticos, desenvolvendo-se, entretanto, a uma velocidade crescente a medida que aumentam as doses de radiações ionizantes no solvente.

Os ésteres fosfóricos ácidos produzidos por perda sucessiva dos radicais alcoílas da molécula inicial, apresentam o inconveniente de formar, com certos metais polivalentes, sais complexos podendo se tornar insolúveis. Desta forma podem modificar inoportunamente os fatores de separação e o funcionamento dos extractores.

Dotados de uma inércia química menor, os sais de amônio quaternário e as amins terciárias de alto peso molecular apresentam, em compensação, a vantagem de resistirem melhor à radiação, formando apenas fragmentos de degradação como ácido carboxílico, amins primárias e secundárias, que modificam muito pouco as propriedades do extractante. Em meio nítrico, entretanto, esta degradação é fortemente ativada pela presença de traços de íons nitrosos. Este inconveniente é evitado por adição de soluções aquosas contendo pequenas quantidades de agentes inibidores do íon nitroso, como por exemplo, o ácido sulfâmico.

Os extractantes fosforados ou aminados sendo geralmente muito pesados, não podem ser destilados convenientemente, e sua regeneração é efetuada por uma lavagem alcalina que elimina todos os produtos de carácter ácido. Os tratamentos complementares apropriados à natureza de cada um deles e efetuados com certa frequência, evitam o acúmulo de impurezas.

Os compostos oxigenados, extractantes ou diluentes, apresentam a maior sensibilidade frente aos agentes oxidantes. Os éteres, que se oxidam em presença de ar ou luz formando peróxidos, são facilmente degradados pelo ácido nítrico, como ocorre com os alcoois e as cetonas. O uso deste ácido em concentrações altas pode conduzir à liberação de vapores nitrosos.

As cetonas sofrem degradação dando origem a alcoois que prejudicam a seletividade da extração. O dibutil carbitol dá origem ao glioxal, butanol e pequenas quantidades de ácido butírico, acético e oxálico. A maior parte destes compostos pode ser purificado por simples destilação; suas impurezas residuais podem ser eliminadas por intermédio de um tratamento com terras adsorventes ou alumina ativada.

Os hidrocarbonetos saturados e benzênicos, empregados como diluentes, apresentam uma resistência à degradação química que cresce de um termo a outro da série: aromáticos, ciclâmicos, isoparafínicos, parafínicos. A ordem de resistência à radiação é exatamente o inverso.

11.5.7. Critérios de Escolha dos Agentes Extractantes e seus Diluentes

As propriedades físico-químicas dos extractantes e seus diluentes não são consideradas somente do ponto de vista da eficiência de um processo, mas também, do ponto de vista da economia e segurança do processo.

A. Eficiência dos processos

A.1. Seletividade e Coeficientes de Distribuição

A separação de dois constituintes, A e B será tanto mais fácil quanto maior a relação α dos seus coeficientes de distribuição:

$$\alpha = \frac{K_{DA}}{K_{DB}} \gg 1$$

A escolha de um agente de extração adequado depende da obtenção de um fator de separação satisfatório. Para um determinado meio aquoso, este fator não depende unicamente da natureza do extractante, mas também da sua concentração na fase orgânica. Não é necessário que a relação K_{DA}/K_{DB} seja obrigatoriamente superior à unidade, mas é necessário que K_{DA} e K_{DB} não sejam simultaneamente muito elevados ou muito baixos, pois, isto pode alterar a relação de fases na extração para um valor diferente de 1. Isto trás como consequência a impossibilidade do funcionamento correto de um extrator.

A.2. Capacidade

Se a concentração do constituinte A na fase aquosa é ao nível de traços, a condição citada anteriormente conduzirá a um resultado satisfatório. Em caso contrário, a fraca concentração do extractante colocado em jogo conduzirá a sua saturação por A antes que este seja extraído na sua totalidade. Deve-se procurar, então, um extractante que forneça coeficientes de distribuição mais baixos e concentrações mais altas para satisfazer a capacidade desejada.

A.3. Reversibilidade

Certos complexos organo-metálicos, polimerizados ou não, possuem uma tal estabilidade que sua reextração para uma fase aquosa torna-se difícil ou impossível. Este problema pode, às vezes, ser contornado fazendo-se uma precipitação direta no solvente ou redução "in situ" ao estado metálico, porém isto não é aconselhável.

A.4. Viscosidade, Densidade e Tensão Interfacial

Estes três fatores, conjuntamente, favorecem a decantação das emulsões formadas nos extratores: todo carácter desfavorável de um desses fatores deve ser compensado por um aumento das características favoráveis dos outros. Com exceção da diluição da temperatura ou da troca do diluente, nenhum outro meio permite o abaixamento da viscosidade e da densidade do solvente.

Uma tensão interfacial muito elevada prejudica a dispersão recíproca das duas fases e, conseqüentemente, sua boa contactação. Esta situação é contornada aumentando-se a eficiência por meios mecânicos de dispersão, pois, a adição de um agente tensoativo favorece a estabilidade das emulsões.

B. Economia dos Processos

Normalmente, os solventes possuem um preço elevado, porém, apresentam a possibilidade

de ser reutilizados indefinidamente, sem perdas apreciáveis, intervindo favoravelmente na economia do processo. Dentre as características favoráveis, destacam-se: estabilidade, facilidade de regeneração, solubilidade e volatilidade.

C Segurança dos Processos

C 1. Temperatura de cristalização: os compostos orgânicos devem apresentar temperatura de cristalização superior a temperatura ambiente, para evitar deterioração e obstrução dos equipamentos.

C 2. Inflamabilidade: deve ser evitado todo risco de incêndio, utilizando-se produtos não inflamáveis como CCl_4 ou produtos pouco voláteis que apresentam ponto de fulgor elevado.

C 3. Toxicidade: numerosos solventes aromáticos que emitem vapores nocivos para o pessoal só podem ser utilizados em instalações que possuem dispositivos eficazes para a captação de gases e controle de atmosfera.

C 4. Ação corrosiva: os compostos orgânicos com propriedades agressivas ou que dão origem nas condições de trabalho a produtos corrosivos ($\text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl}$) não podem ser empregados nas instalações que não apresentam dispositivos adequados à prevenção deste fenômeno.

III. Operações Envolvidas no Tratamento do Combustível Irrradiado

III 1. Características dos Combustíveis Provenientes dos Reatores de Potência

A energia atômica ocupa, atualmente, um lugar de destaque como fonte de eletricidade e os reatores disponíveis para a transformação são os seguintes:

- reatores a água leve e pesada,
- reatores a nêutrons rápidos, refrigerados a sódio ou a gás,
- reatores tipo grafite gás.

Os reatores a água utilizam como combustível varetas de óxido de urânio enriquecido (3 a 4%) e revestimento de zircaloy. Os do tipo "fast breeder" têm combustível à base de óxidos mistos de urânio e plutônio e revestimento de aço inox. Nestes reatores a energia é produzida por fissão do núcleo dos elementos pesados (U, Pu) que produzem em média 200 isótopos diferentes, representando 34 elementos. Alguns destes isótopos são neutrófilos e limitam progressivamente a reatividade do combustível e a reação em cadeia responsável pelo funcionamento do reator.

O calor produzido, as radiações e a acumulação de produtos gasosos alteram profundamente a estrutura do combustível devido ao aparecimento de tensões internas, evolução de gases com o risco de ruptura do revestimento e em consequência, de uma contaminação excessiva no refrigerante, daí a necessidade do reprocessamento.

Os combustíveis a água leve, de 1200 MWe, são descarregados e substituídos após 3 anos de irradiação, numa média de 25 ton/ano e, com uma taxa de combustão da ordem de

33000 MWd/t. Nos reatores de neutrons rápidos as taxas são estimadas da ordem de 80000 MWd/t

Os combustíveis irradiados, cuja composição pode ser vista na tabela XII, contém quantidades importantes de radionuclídeos indispensáveis de serem recuperados, de um lado para reaver os materiais físeis e férteis não consumidos e, de outro lado para retirar os radioisótopos que, eventualmente, possam trazer riscos à segurança do reator e do meio ambiente.

III 2. Etapas do Processamento de Combustíveis Irrradiados. Descrição do PROCESSO PUREX

As diferentes etapas podem ser vistas na figura 9

1. Transporte

O conjunto de elementos combustíveis é descarregado dos reatores e transportado à usina de tratamento em castelos blindados de até 100t, por exemplo, do tipo Cendrillon (CNEN - França)

2. Resfriamento

O período entre a descarga do reator e o tratamento, propriamente dito, é chamado de período de desativação ou de resfriamento. Este período permite, de um lado o decaimento de produtos de fissão, traduzindo-se numa redução importante na atividade do combustível, e de outro lado de completar a transformação total de Np 239 em Pu 239 ou de Pa 233 em U-233. Geralmente o período de resfriamento é da ordem de 3 a 4 meses.

3. Operações Preliminares: desmantelamento, dissolução e preparação das soluções (Head-end)

A separação do revestimento do corpo do combustível é a primeira etapa no reprocessamento. Pode-se efetuar mecânica e/ou quimicamente.

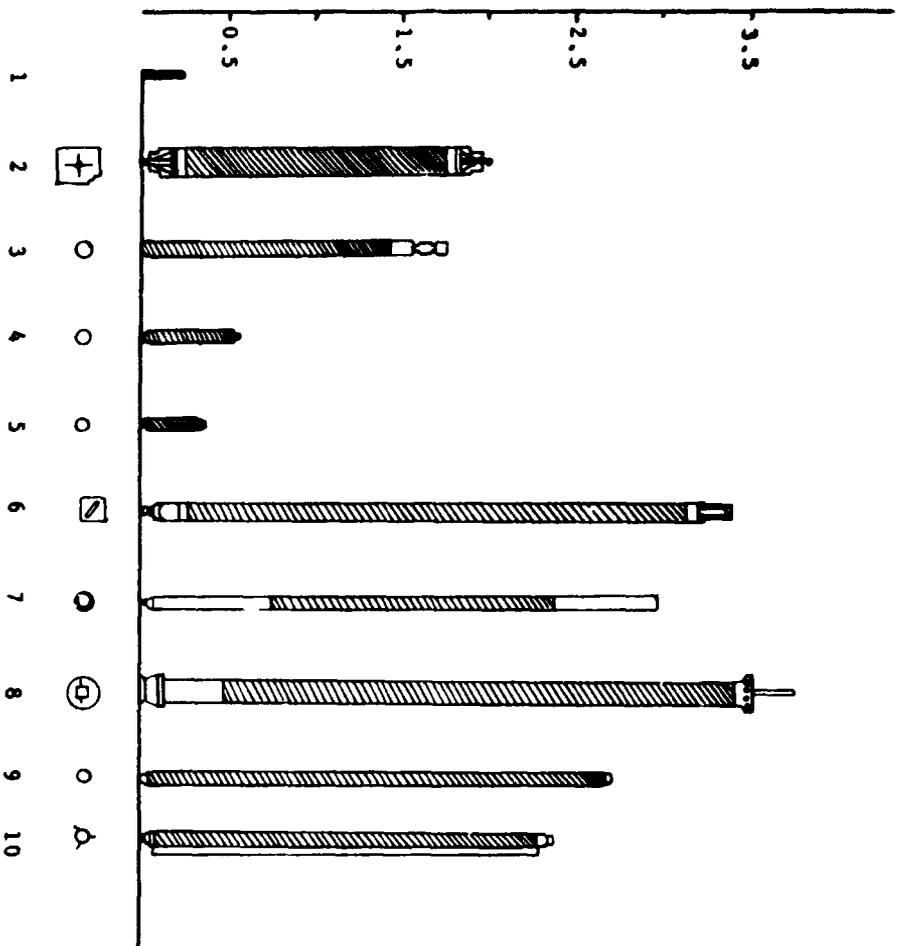
A separação mecânica, hoje extremamente difundida, baseia-se, principalmente, nas condições apresentadas pelo combustível gasto, no que diz respeito à composição, geometria, e "burn-up". Para se realizar esta primeira triagem pode-se lançar mão de simples desmontagem dos revestimentos e peças acessórias externas, ou desmontagem seguida de "de-cladding" ou ainda outras variações de separação dos principais componentes do elemento combustível. Esta multiplicidade de opções visa, em primeiro lugar, a facilitar a fase de purificação dos constituintes de maior valor.

No passado, este tipo de separação não tinha grande emprego, pois, a maioria dos combustíveis eram a base de liga Al-U, com revestimento de alumínio, tornando altamente vantajoso o processo químico. Atualmente, devido a grande variedade de combustíveis, que se apresentam com revestimento de um tipo de material envolvendo um segundo, pinos e uma variedade de acessórios, o mais indicado é o procedimento mecânico, que além de ser mais seguro, já trás consigo, uma separação prévia destes materiais estruturais, que sem dúvida alguma, caso presentes na etapa de dissolução, trariam problemas, que desta forma podem ser evitados. A figura 10 mostra os principais tipos de elementos combustíveis mais difundidos na

Tabela XII

Características dos Combustíveis Provenientes de Reatores Térmicos

TIPO DE REATOR (1200 MWe)		GRAFITE GAS	AGUA	NEUTRONS RAPIDOS
Forma e composição iniciais		placas de liga U metálico com Al ou Mo e revestimento de magnésio	feixes de bastões contendo óxido de urânio enriquecido (<5%) e revestimento de zircaloy	feixes de bastões contendo óxido misto de U e Pu e revestimento de aço inoxidável
Taxa de queima média		4000 MWd/t	33000 MWd/t	88000 MWd/t para os combustíveis do caroço do reator
Atividade e potência resi- dual - 150 dias de resfriamento		1400 Ci ~ 6 watts por kg de combustível	4500 Ci ~ 20 watts por kg de combustível	18000 Ci ~ 75 watts por kg de combustível
Quantidade A tratar		30 g/MWhe	3 g/MWhe	1 g/MWhe
Quantidade dos Principais Produtos de Fissão (g/t)	Kr	60	370 g/t	750 g/t
	Sr	180	880	1200
	Y	77	470	580
	Zr	515	3650	6540
	Nb	8	13	70
	Mo	400	3450	8750
	Ru	200	2250	7240
	Rh	50	390	2100
	Pd	30	1300	4340
	Te	60	560	1320
	I	30	270	1120
	Xe	600	5400	1050
	Cs	300	2700	9380
	Ba	150	1400	3150
	La	150	1250	2770
	Ce	400	2850	6200
	Pr	140	1200	2700
Nd	470	3900	8300	
Pm	0,55	110	817	
Total	4160 g/t	35000 g/t	85000 g/t	
Actínidos (g/t)	Np	22	760	180
	Pu	2600	9100	194000
	Am		150	2320
	Cm		35	80
	U	992500 g/t	~955000	719000



ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS

Nº	kg	REATOR	PAÍS
1	2	BRI	BELGICA
2	92	BR3	"
3	30	EL1	FRANCA
4	5.5	EL2	"
5	2	EL3	"
6	130	SENN	ITALIA
7	-	HBWR3	NORUEGA
8	165	AGESTA	SUECIA
9	26	DIORIT	SUICA
10	35	PR2	ALÉM. OC.

FIGURA 10- TIPOS DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS MAIS UTILIZADOS NA EUROPA

Europa. Nas figuras 11, 12, 13 mostram-se um sistema de separação mecânica, as alternativas de "head-end" e mais um "flowsheet" de tratamento mecânico

O procedimento mais adequado para os combustíveis à base de óxidos, tanto de reatores a água quanto os "fast breeders" é o corte das barras em segmentos de 1 a 10 cm de comprimento, que pode ser executado de barra em barra ou de conjunto em conjunto, por meio de máquinas automáticas de grande capacidade. Estes segmentos são recolhidos em cestos perfurados que em seguida são colocados nos lixiviadores, onde se processará a dissolução nítrica seletiva dos óxidos, sem atacar as peças restantes de revestimento. Estes são reunidos ao fim da operação e estocados sob a forma de resíduos sólidos. Esta técnica é conhecida pelo nome de "chop and leach".

A dissolução dos óxidos enriquecidos é realizada em reatores tubulares, de geometria específica para prevenir criticalidade. É uma operação contínua ou semi contínua efetuada em vários dissolvedores, dispostos numa determinada geometria fixa, e de forma a se realizar simultaneamente, em cada unidade, as operações de dissolução, lavagem, carga e descarga.

Para os combustíveis dos reatores rápidos faz-se, previamente, uma separação do revestimento por operações de moagem-tamisação e a dissolução é efetuada de modo contínuo, em dissolvedores de geometria fixa. Os combustíveis metálicos do tipo grafite-gás são desmantelados quimicamente com ácido nítrico ou sulfúrico diluído (dissolução do Mg) ou por sublimação do Mg, ou ainda mecânica e quimicamente.

Após a dissolução segue-se a filtração e a solução resultante irá constituir a fase de alimentação da etapa seguinte, antes porém, faz-se ajustes da concentração dos metais pesados e de acidez. Esta solução é constituída de nitrato de urânio, nitrato de plutônio IV e a maior parte dos PF. A dissolução é praticamente completa nos casos de combustíveis de reatores do tipo grafite-gás. Para os óxidos, permanecem insolúveis alguns componentes do revestimento e também algumas inclusões polimetálicas, principalmente de Mo, Ru, Rh, Tc, Pd, Pu, U que aparecem sob a forma de suspensão ($\sim 1 \mu$). A quantidade de insolúveis depende fundamentalmente da taxa de combustão. Estes resíduos em suspensão podem provocar problemas nos ciclos de extração e portanto é preferível a sua eliminação. Isto pode ser realizado por centrifugação ou por filtração.

Há uma relação no reprocessamento entre o processo de extração por solventes e as etapas de pré-tratamento e purificação final. Tal relação deve ser criteriosamente observada, porquanto tem influência sobre a descontaminação durante a operação de extração e também sobre as recuperações parciais em qualquer ponto do ciclo.

Normalmente, executa-se o pré-tratamento químico antes da etapa de extração por solvente visando a remoção de rutênio e/ou zircônio-nióbio, impurezas de difícil separação durante a extração. Estes pré-tratamentos, às vezes, são feitos somente para retirar sílica ou outras partículas sólidas que ocasionam certos obstáculos ao bom funcionamento de bombas, válvulas, orifícios ou rotâmetros e também por facilitar o aparecimento de emulsões e precipitação nas colunas de extração. Estes sólidos em suspensão absorvem produtos de fissão reduzindo drasticamente os fatores de descontaminação. A literatura mostra que em determinados casos, 2/3 da atividade devida ao par Zr/Nb são absorvidos pela suspensão sólida que contém urânio, fosfato, gotículas de óleo, ferro, manganês, cromo, titânio e alumínio.

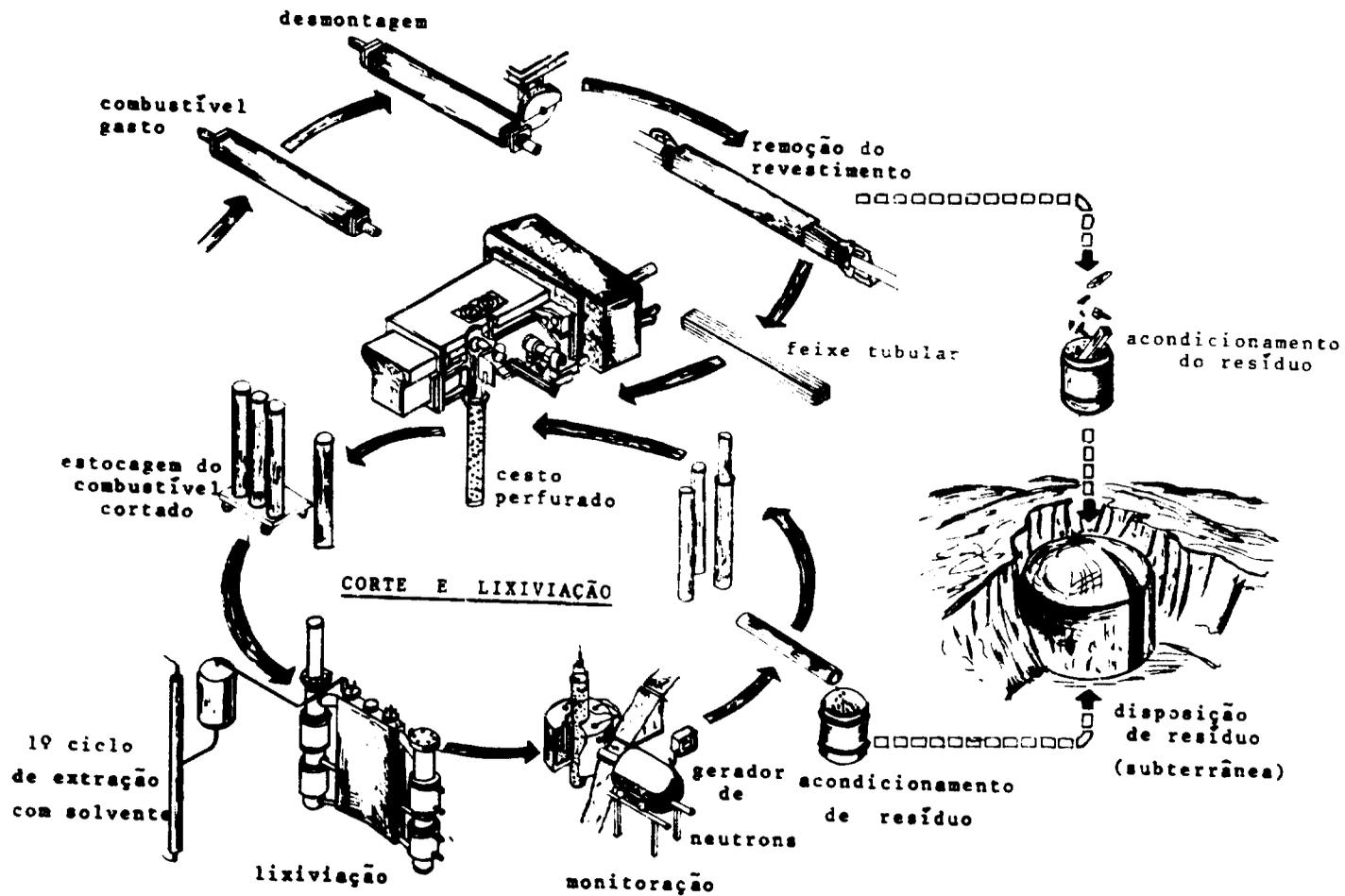
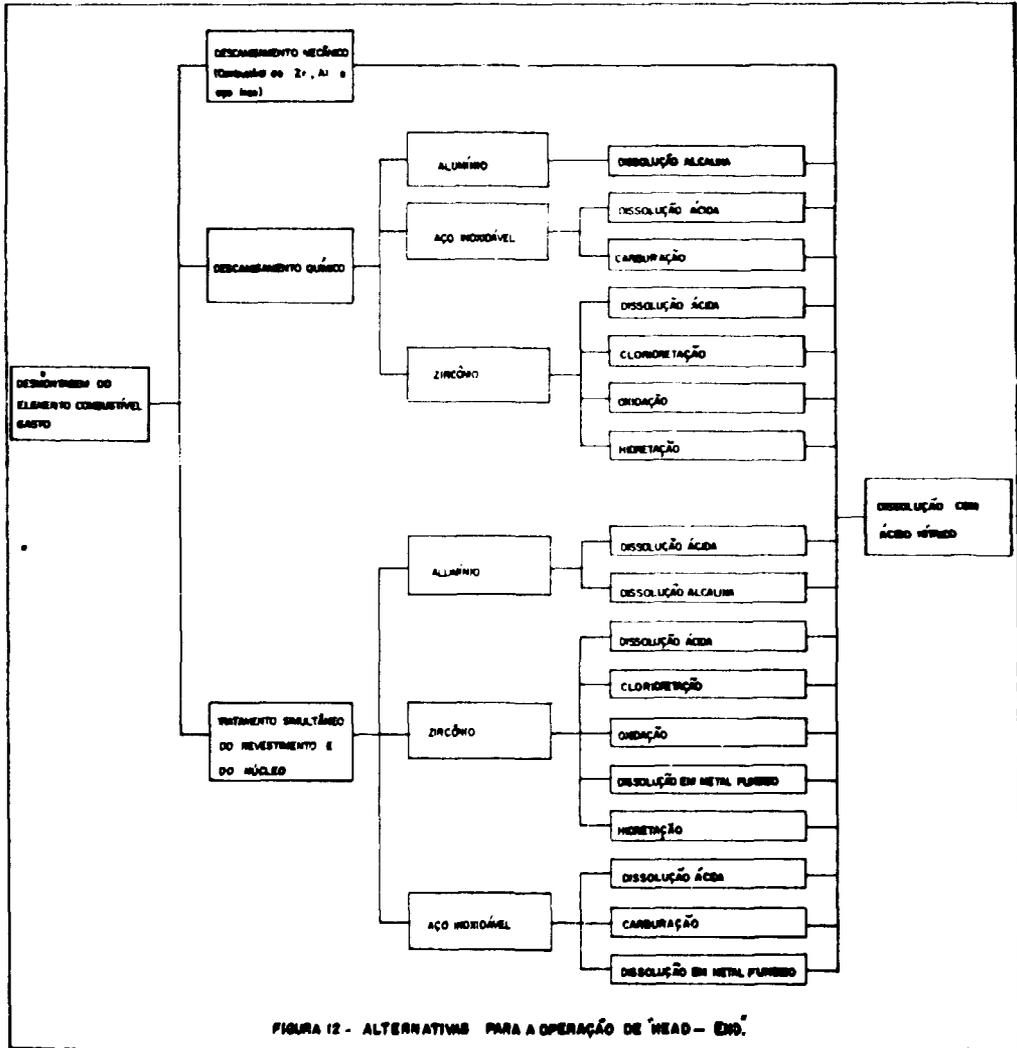


FIGURA 11 - SISTEMA DE SEPARAÇÃO MECÂNICA



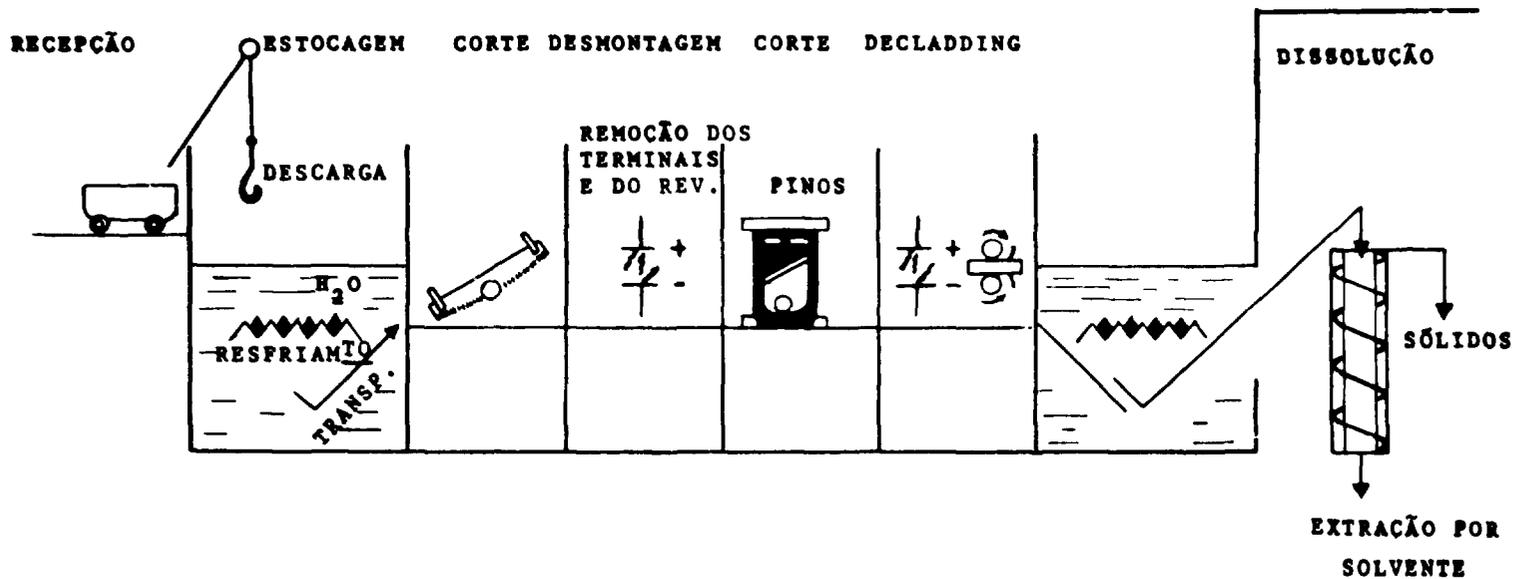


FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DO DESMANTELAMENTO MECÂNICO

Uma vantagem adicional dos pré tratamentos químicos dos combustíveis de tório está na dissolução dos óxidos refratários de tório. Um outro exemplo é o ajuste da valência do plutônio.

Os pré tratamentos mais utilizados, são:

- digestão.
- digestão com gelatina.
- precipitação "in situ" com dióxido de manganês,
- oxidação seguida de precipitação com MnO_2 e,
- digestão com hidrazina.

Digestão

Esta operação permite a remoção de materiais silicosos e uma pequena quantidade de Zr Nb. A solução de dissolução é submetida a um aquecimento a $80-90^\circ C$ por uma hora, pelo menos, onde as partículas de sílica em suspensão sofrem uma transformação, passando a uma forma inócua ao tratamento de extração com solventes. A remoção é explicada pela aglomeração das partículas não solúveis.

Digestão com Gelatina

A digestão com gelatina é, fundamentalmente, o mesmo processo anterior, diferindo apenas pela adição de gelatina ao nível de 100 mg/l de solução. O complexo gelatina-sílica (coagulado após 1 hora a $85^\circ C$) é isolado por filtração ou centrifugação. Pode-se utilizar uma camada de areia como material filtrante, com partículas da ordem de 30 mesh. O filtro deve ser lavado com uma solução de NiH_2O_3 0,1M destinada a remover os traços de urânio ou de plutônio, que por ventura estejam ocluídos. A adição de ácido bórico, como moderador de neutrons, não afeta este tipo de tratamento. A vantagem deste procedimento sobre o anterior está na redução do tempo de digestão.

Precipitação "in situ" com Dióxido de Manganês

A descontaminação de Zr Nb da solução de dissolução (por um fator de 10 aproximadamente) e a remoção de alguns sólidos, pode ser feita por sorção destes sobre um precipitado de dióxido de manganês "in situ". Normalmente, utiliza-se um excesso de manganês e o íon permanganato é então alimentado de maneira descontínua em pequenas quantidades, até a obtenção do precipitado. Assim evita-se a evolução de rutênio sem que seja afetada a remoção dos produtos de fissão e ainda sem aumentar as perdas de plutônio. Após a precipitação, procede-se a digestão da solução durante 1 ou 2 horas com a finalidade de aglomerar o precipitado coloidal. O precipitado pode então ser facilmente removido por centrifugação. A torta de MnO_2 pode ser dissolvida, com evolução mínima de rutênio, pela digestão com ácido glicônico ou cítrico.

A utilização do precipitado de MnO_2 para promover a sorção dos produtos de fissão, resultou do baixo rendimento observado nas primeiras investigações de filtração tendo terra diatomácea como meio filtrante. As condições ótimas para a formação do precipitado, são as seguintes:

- HNO_3 0,1M
- adição de 1,63 g de íon manganoso por litro de solução
- adição de permanganato de potássio suficiente para formar 3,9 g de dióxido de manganês por litro de solução
- agitação a 11 HP/1000 galões
- redução mínima de Ru numa acidez de 0,1 a 0,2M

Remoção de Rutênio com Hidrazina

Existe um processo inglês pelo qual se obtém uma descontaminação adicional de Ru, consistindo essencialmente de uma pré-extração para o segundo ciclo de urânio. Neste processo a solução de alimentação é aquecida com hidrazina por 1 a 2 horas entre 70 a 90°C. O rutênio é reduzido, a complexos não nitrosilados, não extraídos pelo solvente. Deste modo obtém-se uma descontaminação e por digestão uma outra descontaminação adicional de Zr-Nb. Ao mesmo tempo, qualquer Pu presente como impureza é reduzido a plutônio - III e removido com os produtos de fissão. As figuras 14 e 15 mostram, respectivamente, um esquema de pré-tratamento e um arranjo experimental dos equipamentos utilizados no pré-tratamento "in situ" com MnO_2 .

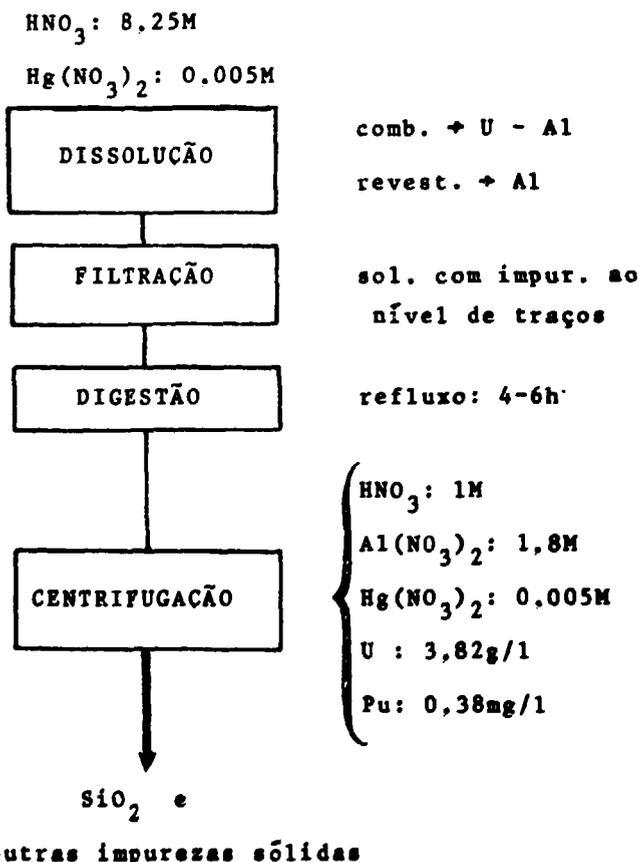


FIGURA 14 - PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DA ALIMENTAÇÃO

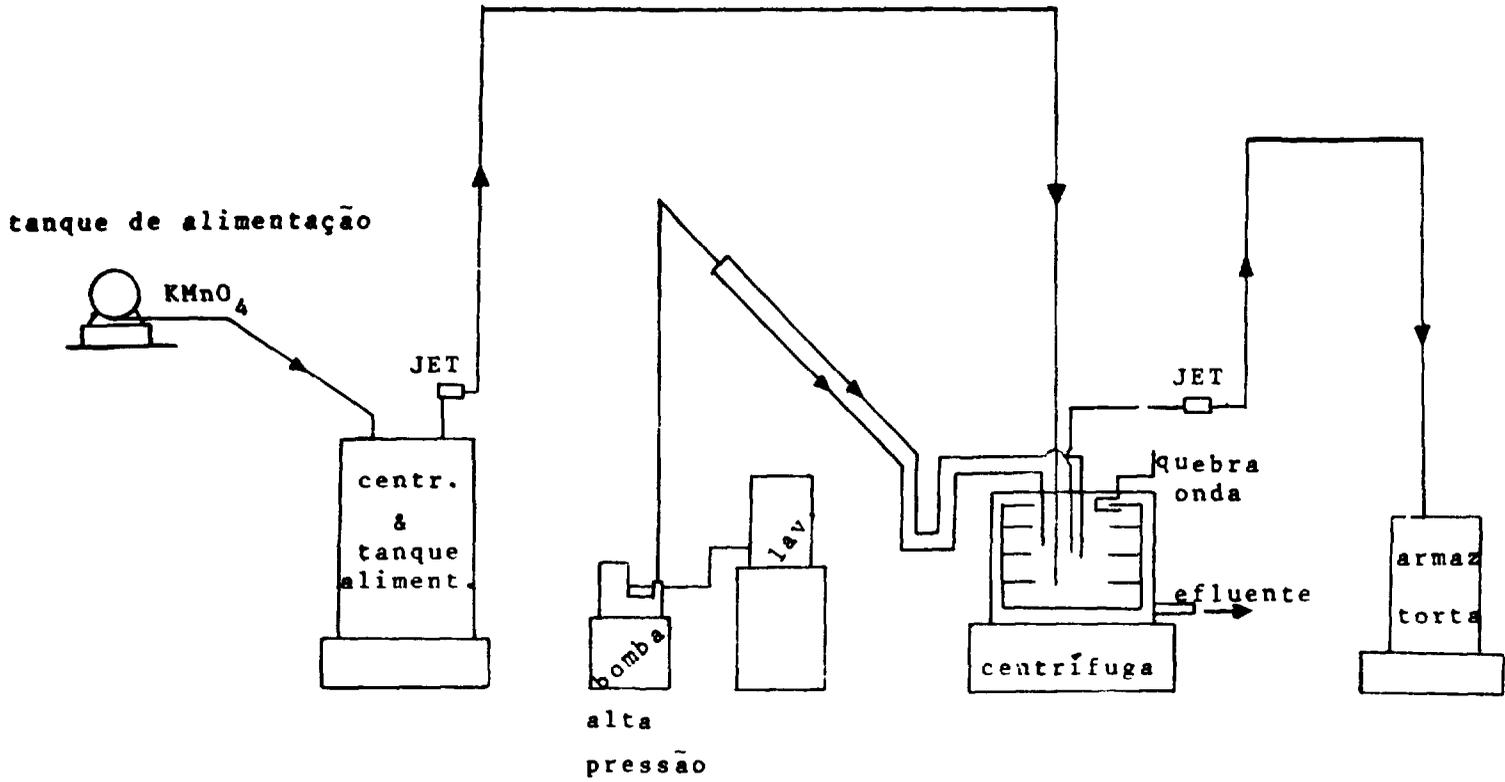


FIGURA 15 - PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO: PRECIPITAÇÃO "IN SITU" COM MnO₂

4. Separação e Purificação

A solução límpida proveniente da etapa de "head-end" pode ser bombeada para uma coluna de extração ou entra num circuito a contra corrente de uma bateria de misturadores-decantadores. O solvente utilizado é o TBP a 30% em diluente inerte. O nitrato de urânio e o nitrato de plutônio IV formam com o TBP, complexos extraíveis, segundo as reações:



A extração e a lavagem são geralmente efetuadas em vários estagios, em meio concentrado em íons nitrato ou em acidez elevada (3 a 4N). Os produtos de fissão e os demais actínides ficam no refinado aquoso.

Após a extração conjunta, procede-se a operação de reextração conjunta utilizando-se dois extratores, onde de um lado é feita a reextração dos produtos e do outro lado o tratamento do solvente. A solução de reextração é constituída de ácido diluído (0,1 a 0,5N) e o solvente é tratado por soluções alcalinas que eliminam os produtos de degradação do solvente (MBP, DBP, H_3PO_4 , butanol, etc).

Estas operações de extração-reextração são denominadas de 1º ciclo de descontaminação.

A solução proveniente do 1º ciclo passa para o segundo ciclo onde são realizadas as seguintes operações:

- partição U-Pu, por redução do Pu à valência III,
- reextração do urânio e,
- regeneração do solvente.

O urânio e o plutônio, separadamente, podem ser levados a um 3º ciclo de extração que promove uma concentração e purificação adicionais dos produtos.

A natureza do tratamento final no processo de reprocessamento depende da sua finalidade em relação às etapas posteriores do ciclo de combustíveis. A adsorção com sílica-gel para a descontaminação de U e troca iônica para purificação e concentração de Pu são os processos mais comuns.

1 - Adsorção com Sílica-gel

A percolação de uma solução de nitrato de urânio através de um leito de sílica-gel promove uma descontaminação global das impurezas gama emissoras, de um fator de 20 ou mais. O mecanismo envolve a sorção de parte da atividade sobre a sílica-gel, apesar de que 25 a 30% desta atividade podem ser removidos simplesmente pela filtração das partículas sólidas sobre o leito de sílica-gel. Quando a operação é realizada a 90°C a remoção de Zr e Nb é elevada.

A regeneração da sílica é feita por retrolavagem durante a qual são removidos os sólidos retidos na filtração, juntamente com a atividade presente. A operação realiza-se a quente (80-90°C) na presença de ácido oxálico.

2 - Troca Iônica

A passagem de uma solução por um leito contendo um trocador iônico constitui um método simples para a obtenção de uma descontaminação adicional. Pode-se descontaminar Ru das soluções de nitrato de urânio, adicionando-se aproximadamente 2 gramas de tiouréia por litro. Esta solução, aquecida a 90°C por meia-hora, passa por uma coluna de resina de ácido carboxílico, obtendo-se um fator de descontaminação superior a 10, em Ru. A eluição do Ru é feita com solução nítrica a 10%.

O plutônio pode ser purificado por um trocador catiônico, porém a eficiência será maior utilizando-se um trocador aniônico para separar o Pu do U, produtos de fissão e outras impurezas. O plutônio resultante da purificação com resina aniônica é diluído em HNO₃, o que facilitará o seu manuseio em operações posteriores. Na França utiliza-se um procedimento em 3 etapas para a purificação do plutônio. No primeiro estágio, um trocador catiônico elimina o sulfamato ferroso e ions de Zr. No segundo, procede-se à sorção de Pu (III), eliminando-se o urânio. Finalmente no terceiro estágio, com um fator de descontaminação de 20, o Pu é oxidado à valência IV em um trocador aniônico, com eliminação adicional de Zr, Th e Ce.

As etapas de separação dos constituintes dos combustíveis irradiados podem ser vistas na figura 16, caracterizando o Processo Purex. Na tabela XIII tem-se os requisitos de pureza para os materiais físseis. Com o Processo Purex obtém-se um rendimento de 98% e os produtos finais correspondem às especificações enunciadas.

Tabela XIII
Especificação dos Materiais Físseis Provenientes do Reprocessamento

Urânio	V	5 ppm	Si	150 ppm
	Cr	50 ppm	P	150 ppm
	Mo	8 ppm	halogênicos	25 ppm
	W	5 ppm	B	1 ppm
	S	500 ppm	Sb-Nb	1 ppm
	C	200 ppm	Ru-Ta	
			Ti-Pu	10 ⁻² ppm
	Perdas < 2%		atividade α β γ 200% da atividade do urânio em equilíbrio secular	
Plutônio	Impurezas (U.P.F. - Produtos de corrosão) menor que 500 ppm Atividade devida aos P.F. < 50 mCi/kg Zr - Nb < 5 mCi/kg Perdas < 2%			

19 CICLO: CODESCONTAMINAÇÃO U/Pu

29 CICLO: PARTIÇÃO

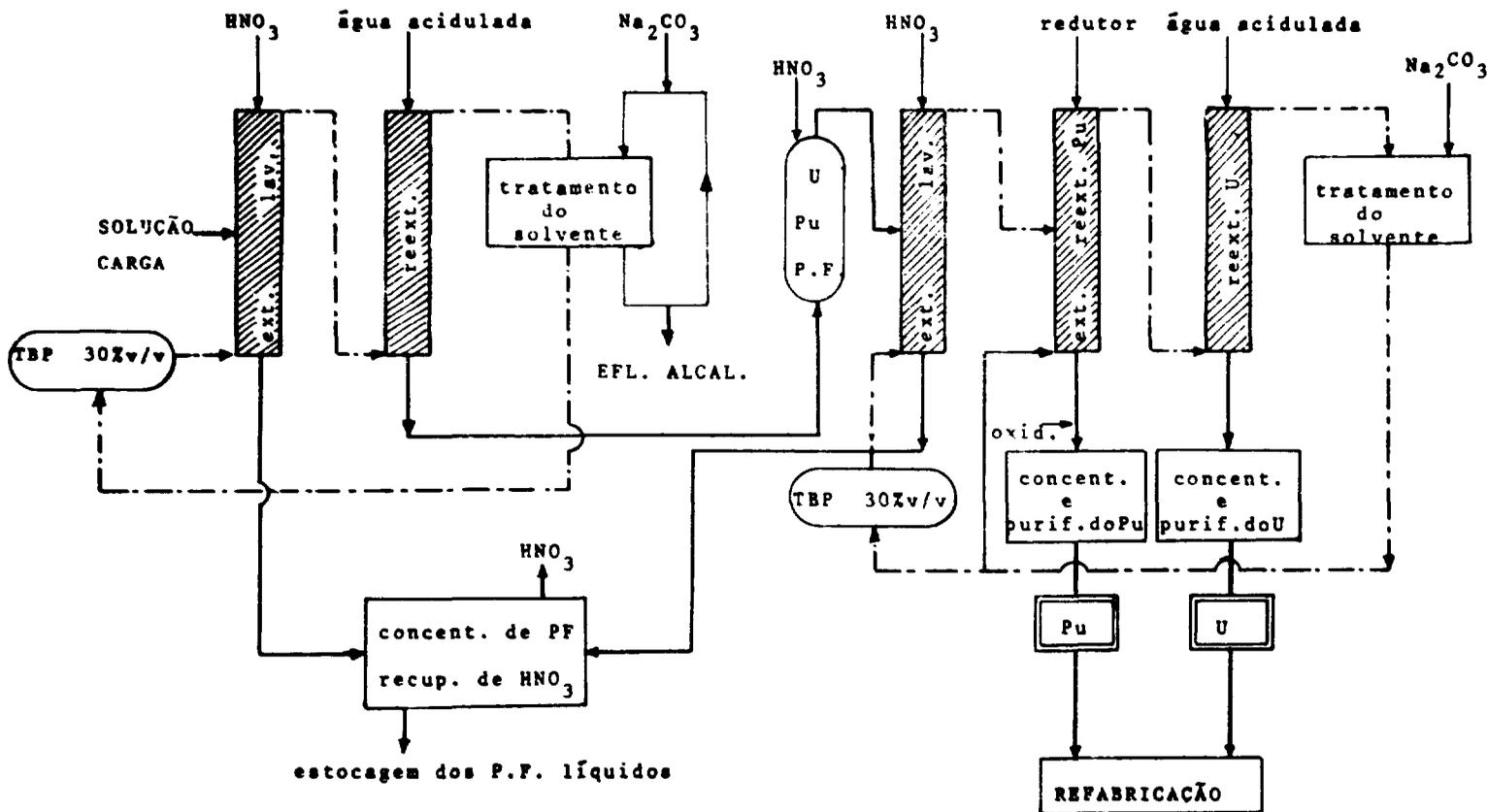


FIGURA 16 - ESQUEMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO UTILIZADO PARA PURIFICAR

URÂNIO E PLUTÔNIO

Os produtos de fissão permanecem quase que totalmente nas linhas de refinado do 1º ciclo, e o restante nas linhas do 2º ciclo.

Os efluentes líquidos podem ser concentrados em meio nítrico e estocados, para em seguida serem solidificados (por incorporação em vidro, por exemplo). Os destilados da concentração dos produtos de fissão são constituídos por íons nítricos e nitrosos e são recuperados na forma de ácido nítrico. Os efluentes alcalinos provenientes da regeneração do solvente, são igualmente concentrados e tratados, de forma a se eliminar os produtos de degradação.

5. Descrição dos Diferentes ciclos de Extração

O Processo Purex apresentado é o de melhor desempenho para o tratamento dos combustíveis de reatores LWR, tendo as seguintes vantagens sobre os demais:

- é um processo totalmente realizado em meio nítrico, e com recuperação total do ácido;
- pode ser realizado em presença de radiação;
- todas as operações são realizadas em temperatura ambiente e sem riscos de inflamabilidade;
- o volume dos efluentes é mínimo.

O solvente é utilizado na concentração de 30% v/v, porque nesta concentração (1, 1M) o solvente apresenta a melhor eficiência, isto é:

- não há o aparecimento de 3ª fase;
- os coeficientes de distribuição para o U e o Pu são elevados;
- a velocidade de decantação das fases é elevada;
- não há riscos de criticalidade.

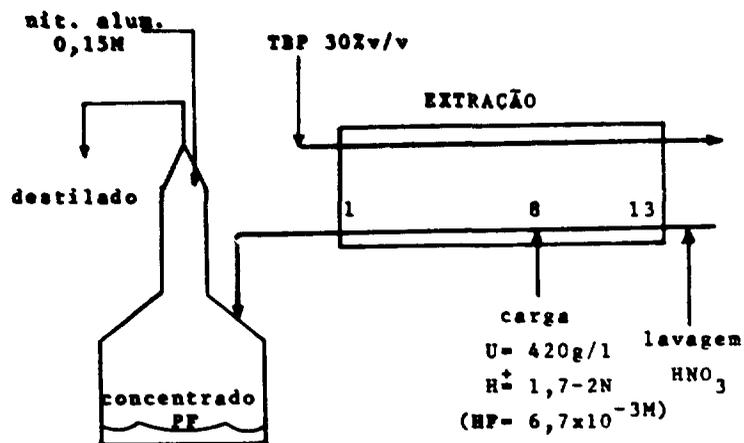
A vazão das fases, a participação dos elementos e o número de estágios necessários a cada extração podem ser calculados a partir das curvas de equilíbrio, pelo método gráfico de McCabe e Thiele, ou por cálculos de computador.

O solvente não trabalha ao nível da saturação (130g U/l) mas sim na ordem de 70 a 90 g U/l, e a reextração é efetuada praticamente sem diluição, de tal sorte que pode ser dispensada a etapa de concentração dos produtos entre os ciclos.

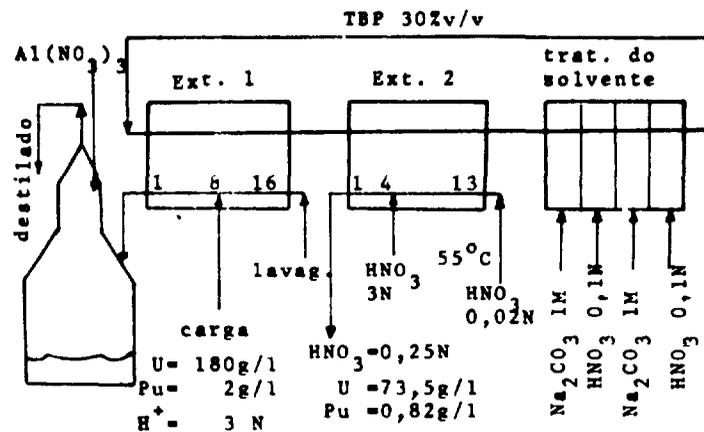
Esta forma de operação não é idêntica em todas as instalações e na figura 17 tem-se exemplos de alguns esquemas para a separação no 1º ciclo.

No 2º ciclo, geralmente procede-se à partição do U-Pu. Normalmente a separação U-Pu é obtida por uma redução "in situ" do Pu, por adição de um redutor apropriado. A fase aquosa contendo o Pu é lavada pelo solvente diluído, em meio suficientemente ácido para reextrair o urânio para a fase orgânica. Este U é posteriormente reextraído para a fase aquosa em um outro extrator.

No 2º ciclo o problema principal é a escolha adequada do agente redutor, que deve



TRATAMENTO DOS COMBUSTÍVEIS DE REATORES
GRAFITE-GÁS (MARCOULE)



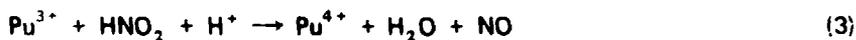
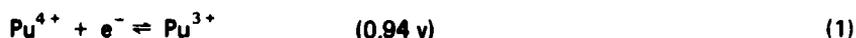
TRATAMENTO DOS COMBUSTÍVEIS DE REATORES
LWR (TOKAI-MURA)

FIGURA 17 - EXEMPLOS DE ESQUEMAS PARA O 19 CICLO DE DESCONTAMINAÇÃO DO U E DO Pu

apresentar características tais que reduza seletivamente o plutônio, num meio heterogêneo de nitratos, ácido nítrico e fase orgânica. O problema decorre das pequenas diferenças existentes entre os potenciais de óxido-redução do Pu, do ácido nítrico e seus derivados (HNO_2 e N_2O_4).

Na partição, onde a acidez é da ordem de 1M, o redutor provoca a redução do plutônio, segundo a reação (1). Entretanto ocorre, também, a redução do NO_3^- , em reação lenta, conforme a reação (2). O HNO_2 formado, reoxida o Pu, segundo a reação (3), onde ocorre a formação de NO, que também reage formando HNO_2 (reação (4)). A reoxidação do plutônio começa com a formação de HNO_2 da reação (2), e é acelerada pelas reações (3) e (4). Na figura 18 acham-se as equações das reações citadas.

Reações envolvidas na redução do Plutônio

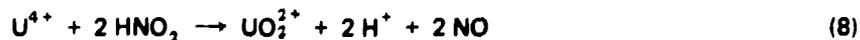
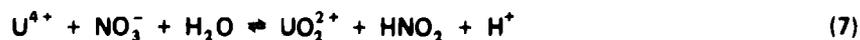


Redução com sulfamato ferroso



$$K = \frac{(\text{Fe}^{3+})(\text{Pu}^{3+})}{(\text{Pu}^{4+})(\text{Fe}^{2+})} = 1500$$

Redução com nitrato uranoso



$$\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{VI}} = 0,48 \text{ v}$$

FIGURA 18
REAÇÕES DE REDUÇÃO DO PLUTÔNIO

Para se reduzir eficazmente o plutônio, em meio nítrico, é necessário que se trabalhe em baixa concentração de ácido, para limitar as reações de oxidação, e é necessário também que se adicione um antinitrito (hidrazina, por exemplo) capaz de neutralizar o HNO_2 produzido na reação (2).

Industrialmente, os redutores mais empregados, são:

- sulfamato ferroso,
- nitrato uranoso, estabilizado com hidrazina,
- nitrato de hidroxilamina e,
- redução eletrolítica.

Sulfamato ferroso é eficaz por reduzir o plutônio, pelo seu cátion como por neutralizar o nitrito pelo seu ânion, como pode ser visto nas reações (5) e (6) da figura 18. Como a constante de equilíbrio da reação (5) é muito elevada necessita-se um grande excesso de redutor, o que é indesejável pois introduz-se Fe e íons SO_4^- , altamente corrosivos, nos concentrados nítricos de P.F. Atualmente poucas instalações usam este redutor.

Nitrato de urânio IV - é um redutor produzido por eletrólise, com cátodo de mercúrio ou de titânio. Ele deve ser estabilizado com hidrazina, pois tem os mesmos problemas de reoxidação apresentado pelo plutônio III. Nas equações (7) a (11) tem-se as reações que representam a redução e também a estabilização. A redução completa é assegurada pela diferença entre os potenciais normais dos pares U-IV/U-VI e Pu-III/Pu-IV, sem a necessidade de grandes excessos de redutor. Um problema que pode acontecer é uma oxidação do urânio IV, na fase orgânica, pois a forma IV do urânio também pode ser extraída pelo TBP. A oxidação é atribuída ao oxigênio do ar, por alguns autores; outros consideram que o U-IV é reoxidado pelo HNO_2 . De fato esta reoxidação é catalizada pela presença do plutônio e depende do material de construção dos equipamentos.

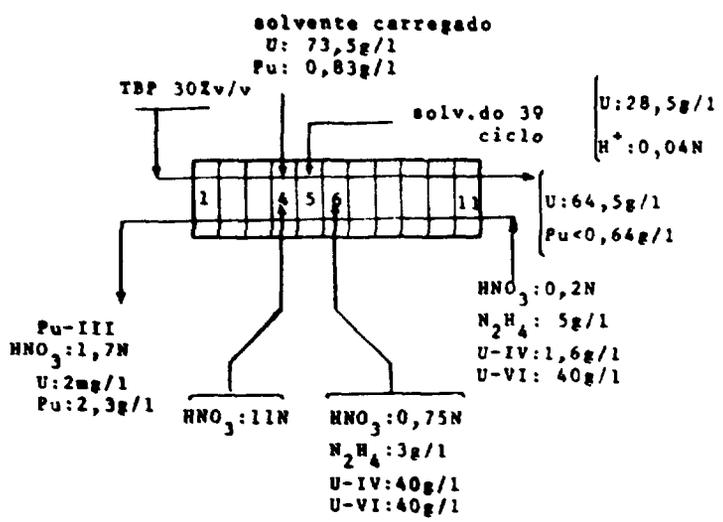
O nitrato de urânio IV é atualmente muito utilizado nas plantas de reprocessamento, e na figura 19 tem-se exemplos de sua utilização. A figura 20 mostra um esquema de redução do Pu, no 3º ciclo de descontaminação.

redução eletrolítica: esta é a técnica mais promissora, e consiste da fabricação do nitrato uranoso, em presença de hidrazina, no próprio extrator, por intermédio de eletrodos sólidos (Pt/Ti) imersos no interior das fases. Os mecanismos das reações são idênticos aos do caso anterior.

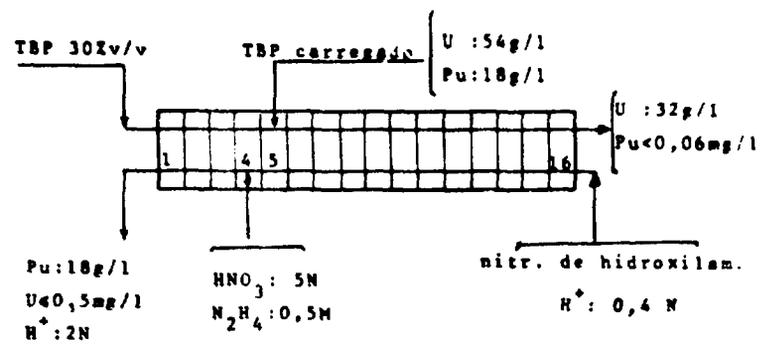
Os eletrodos de trabalho, em titânio, podem ser constituídos por agulhas imersas no decantador da bateria ou por pratos perfurados em colunas pulsadas. A figura 21 mostra um esquema de redução "in situ" do plutônio, realizado na instalação francesa de Marcoule.

6. Regeneração do Solvente

O tratamento do solvente é efetuado separadamente em cada ciclo, numa série de



REATORES A ÁGUA: REDUÇÃO DE Pu-NITRATO U-IV



REATORES FAST BREEDERS: REDUÇÃO DE Pu - NITRATO DE HIDROXILAMINA

FIGURA 19 - EXEMPLOS DE ESQUEMAS DE PARTIÇÃO U/Pu

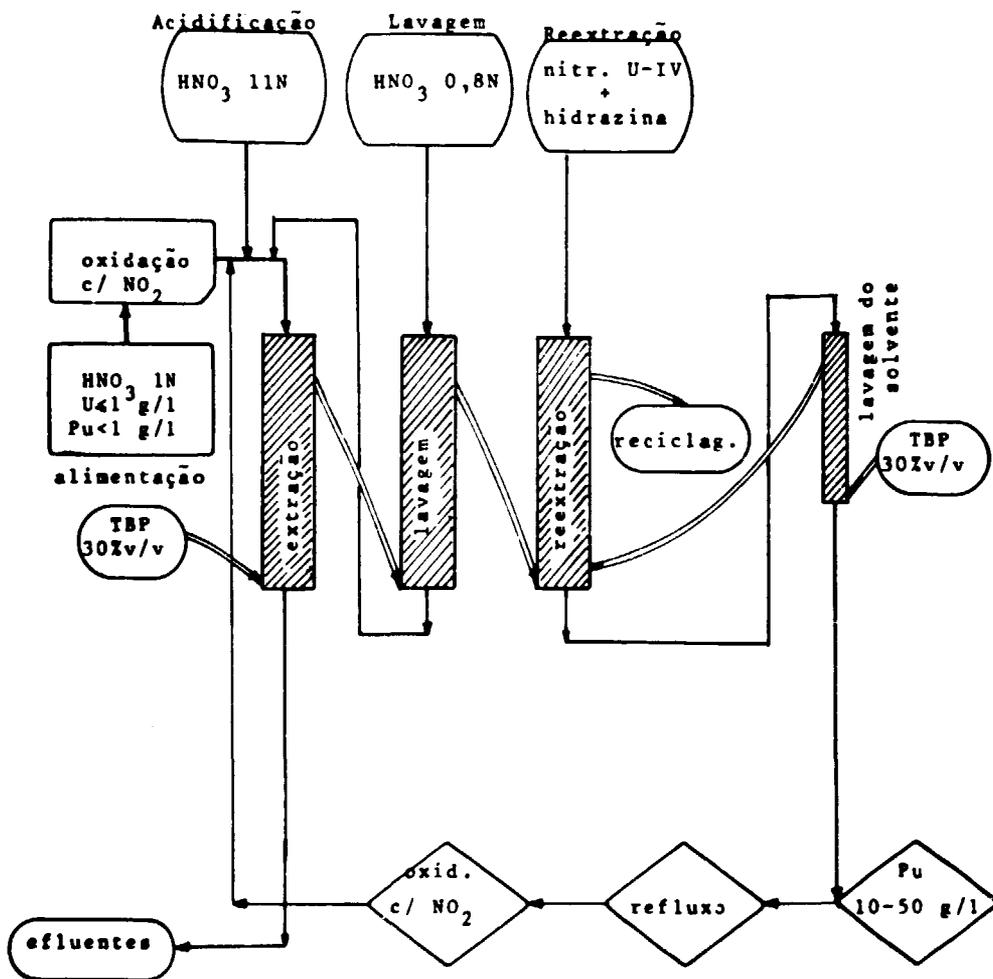
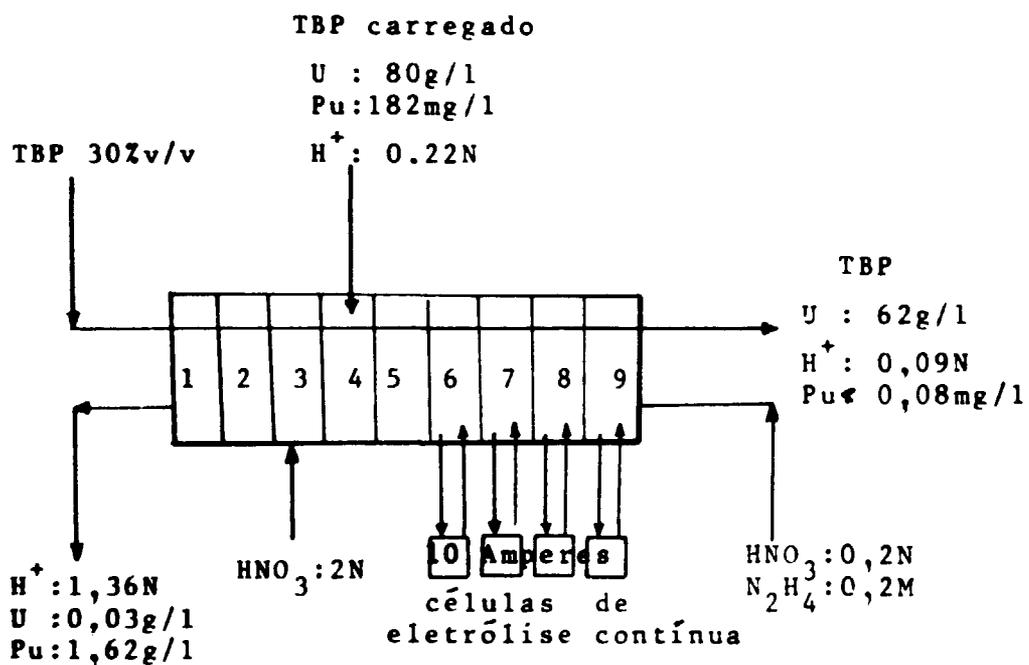


FIGURA 20 - ESQUEMA DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO O NITRATO URANOSO (MARCOULE)

3º Ciclo: Concentração final e purificação do Plutônio



**FIGURA 21 - TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS DO TIPO
 GRAFITE - GÁS**

**Redução de Pu por eletrólise "in situ
 (Planta Piloto de Marcoule)**

2 a 4 misturadores decantadores, onde circulam sucessivamente uma solução de carbonato de sódio, uma solução de hidróxido de sódio e uma solução de ácido nítrico diluído. Este tratamento permite a eliminação do nióbio, do zircônio, a maior parte do rutênio e os produtos de degradação do TBP. Infelizmente os efluentes são alcalinos, não podendo ser misturados com os efluentes nítricos do processo. Para limitar estes efluentes, é necessário que estes contenham o mínimo de produtos de fissão, o que permite uma maior facilidade de estocagem e de disposição.

III.3. Tratamento de Combustíveis à Base de Tório. Processo Thorex

Da mesma forma que o Pu-239, o U-233 só pode ser obtido a partir de um elemento fértil, no caso o Th-232. O tratamento do tório irradiado não é um problema essencialmente novo, mas existem algumas particularidades originais:

- 1) O "pai" do U-233, o Pa-233 tem uma meia-vida 12 vezes maior (27 dias) que o Np-239, "pai" do Pu-239 (2,3 dias). Devido a este particular é necessário que o tempo de resfriamento seja particularmente longo (200 a 300 dias) se se desejar a formação do U-233, e por conseguinte, diminuir a atividade gama do protactínio. Entretanto, como pode ser visto na figura 22, há também a formação de Th-228, formado durante o resfriamento pelo decaimento alfa do U-232 (70 anos). Há portanto, um compromisso entre a formação de U-233 e os acúmulos de Th-228, daí ser preferível o tratamento após um tempo de resfriamento, não muito longo mesmo que haja perdas em U-233.
- 2) Nos combustíveis de tório, a formação dos produtos de fissão é mais abundante do que nos casos de urânio.
- 3) Mesmo após a separação dos produtos de fissão, há um aumento progressivo da atividade, devido as reações secundárias, por exemplo aquelas de formação de U-232. Este nuclídeo é um emissor alfa de $T_{1/2} = 70$ anos, portanto com uma taxa de desintegração não negligenciável. Caso haja um teor relativamente alto de U-232, este irá aparecer no produto final (U-233) dificultando a etapa de refabricação.

Quimicamente o problema de separação é relativamente simples porque o TBP permite a separação U-Th da mesma forma que U-Pu, com uma descontaminação satisfatória. basicamente é o seguinte o procedimento: dissolução nítrica, extração do U-Th, reextração seletiva do Th e reextração do urânio. Este processo é conhecido pelo nome Thorex. O problema de tratamento dos combustíveis HTGR, reside principalmente na etapa de "head-end" onde até a presente data não se encontra um processo fixado, mostrando a complexidade do problema. Aparentemente "burn-leach" é a maneira mais indicada. Este procedimento pode ser assim explicado:

- o combustível do tipo HTGR consiste de esferas de carvão pirolítico com ThC_2 como partícula fértil, $^{235}\text{UC}_2$ como partícula físsil e $\text{ThO}_2 - ^{233}\text{UO}_2$ como partícula de reciclagem. Todas as esferas são constituídas ou por duas ou por 3 camadas (BISO ou TRISO) de carvão e/ou carbetto de silício, de acordo com a concepção do reator. A taxa de queima é estimada em 80 000 MWd/ton.

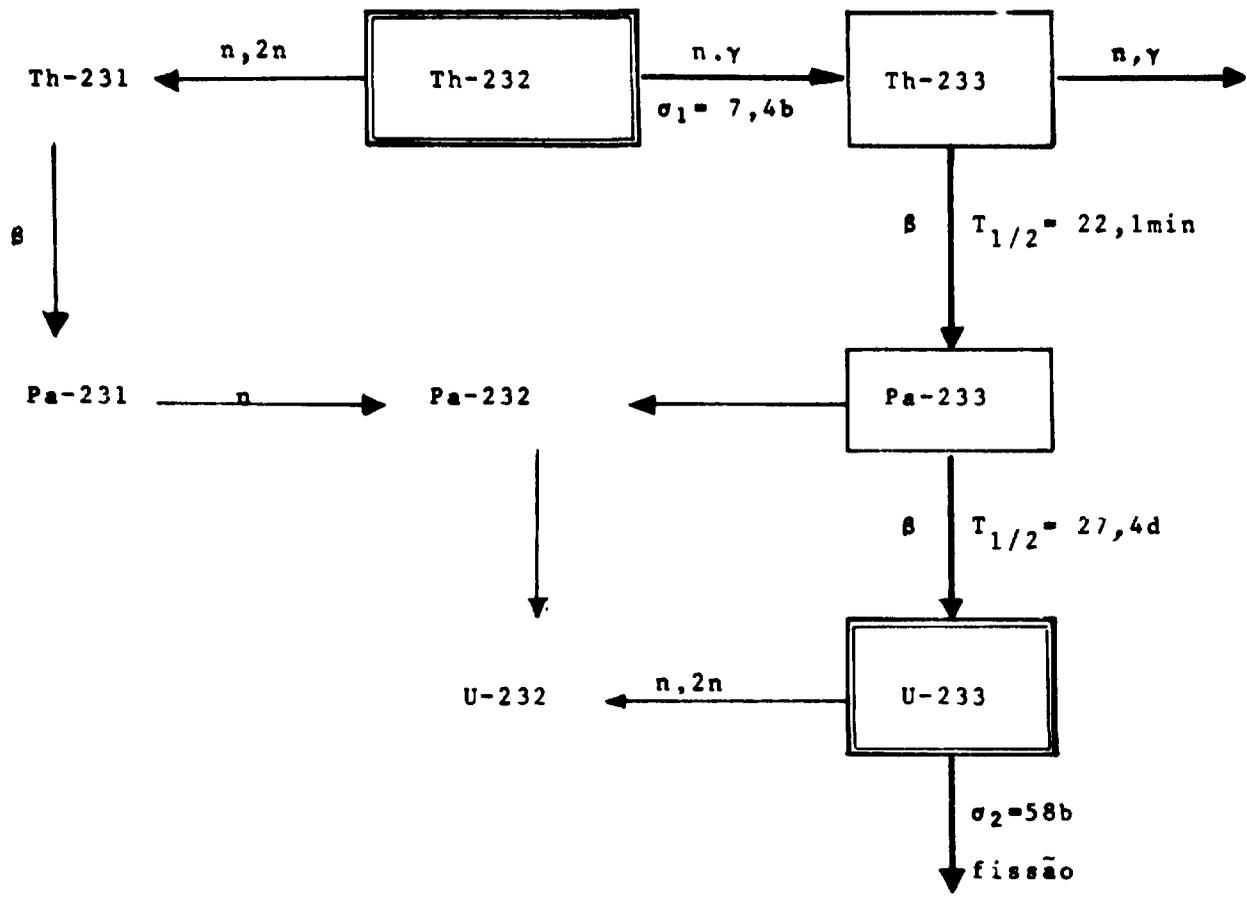


FIGURA 22 - REAÇÕES ENVOLVIDAS NA IRRADIAÇÃO DE Th-232

No processo burn leach são executadas as seguintes operações (figura 23):

- 1) redução dos grãos, por corte e trituração
- 2) combustão, em forno de leito fluidizado de alumina
- 3) separação das partículas
- 4) combustão, em leito fixo ou fluidizado
- 5) lixiviação, com ácido nítrico e ácido fluorídrico.

A etapa de "head end" inicia-se com o corte e moagem do bloco de combustível. As partículas resultantes são submetidas a uma combustão em forno de leito fluidizado de alumina, e os gases de combustão são dispersos na atmosfera, através da passagem por filtros. Na combustão produz-se uma mistura de óxidos de U e Th. Para a dissolução destes óxidos usa-se o reagente Thorex constituído de HNO_3 13M, HF 0,05M e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, em ebulição e por um tempo que varia de 1 a 4 horas, dependendo do "burn-up" e da concentração do Th e U que se deseja ao final do processo.

Materiais altamente refratários necessitam de um tempo de dissolução maior, variando de 6 a 50 horas. A reação depende da composição, do "burn-up", da superfície específica e da densidade das partículas. Obtém-se uma dissolução completa dos óxidos refratários por fusão com oxidantes energéticos ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) em altas temperaturas. Tal operação pode ou não ser realizada, apresentando-se como uma variante do processo global. Na figura 24 tem-se um esquema das operações de "head-end", para combustíveis HTGR do reator AVR (KFA Jülich). Na figura 25 observa-se um esquema das etapas do processo KFA/TBP^{23/25}. O esquema da figura 24 mostra um tratamento sem a etapa de fusão; atualmente este é o processo mais cotado para a instalação na planta piloto em construção no KFA. A figura 25 mostra o esquema do processamento anterior com a etapa de fusão, mas os resultados não se mostraram satisfatórios.

O processo de dissolução deve ser, preferencialmente, contínuo, seguido de filtração contínua, para um maior rendimento de processo. Na figura 26 vê-se um esquema de laboratório para a dissolução contínua, desenvolvido no KFA.

Para a separação do Pa-233, a solução clarificada da dissolução é passada em colunas de vidro vycor, onde o protactínio é retido. Com este processo obtém-se uma descontaminação para Th, U, Cs e Zr Nb, respectivamente de 10^3 , 8×10^2 , 4×10^2 e 6.

O ajuste da alimentação é realizado pelas seguintes operações:

- 1) concentração da solução, a 135°C , onde 90% do ácido nítrico livre é destilado e recuperado,
- 2) diluição com água até as concentrações de 1,15M em tório e 0,15M em ácido livre,
- 3) resfriamento da solução até $50-60^\circ\text{C}$, e em seguida novo aquecimento até 120°C . Esta operação de cristalização elimina parte das impurezas e o ácido livre residual. Os cristais secos, são ao final dissolvidos num volume de água adequado.

A operação de concentração até cristalização leva aproximadamente 5 horas, e a secagem:

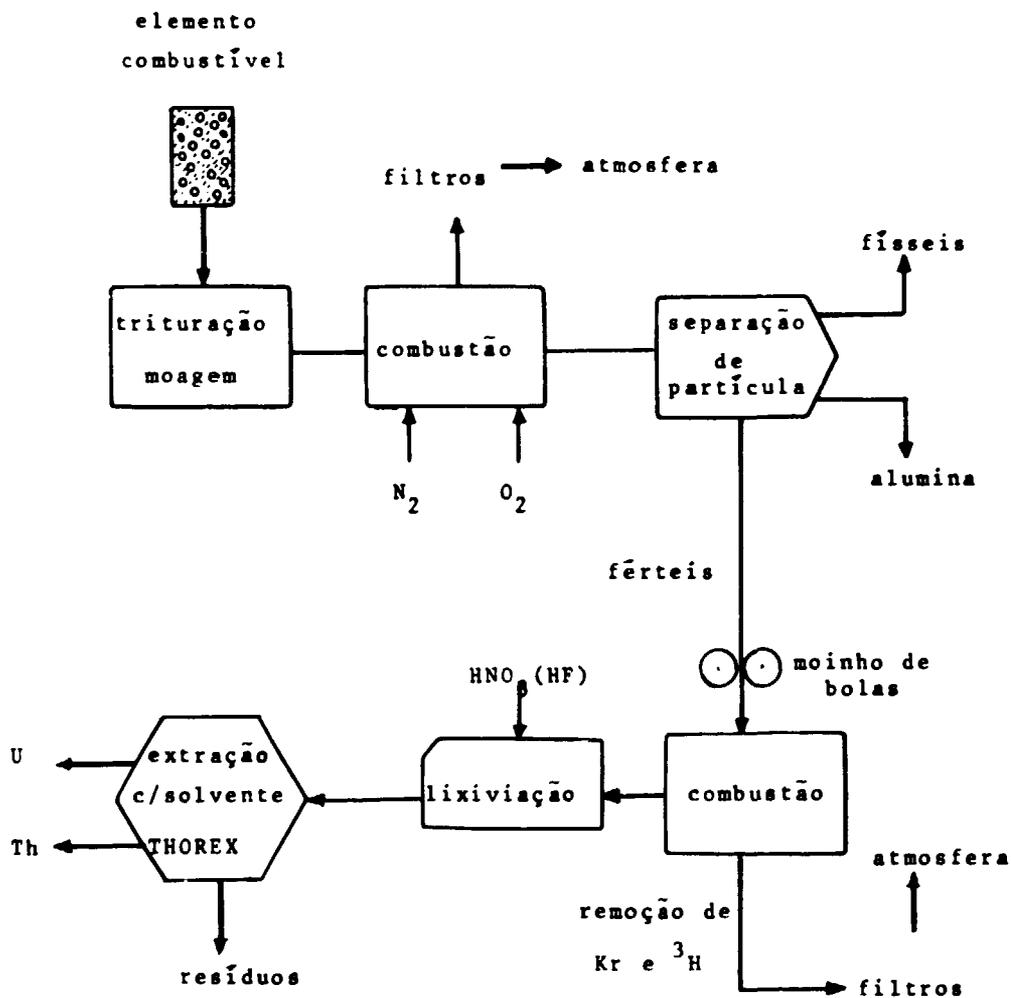


FIGURA 23 - PROCESSO "BURN LEACH" PARA COMBUSTÍVEIS

HTGR (Oak Ridge)

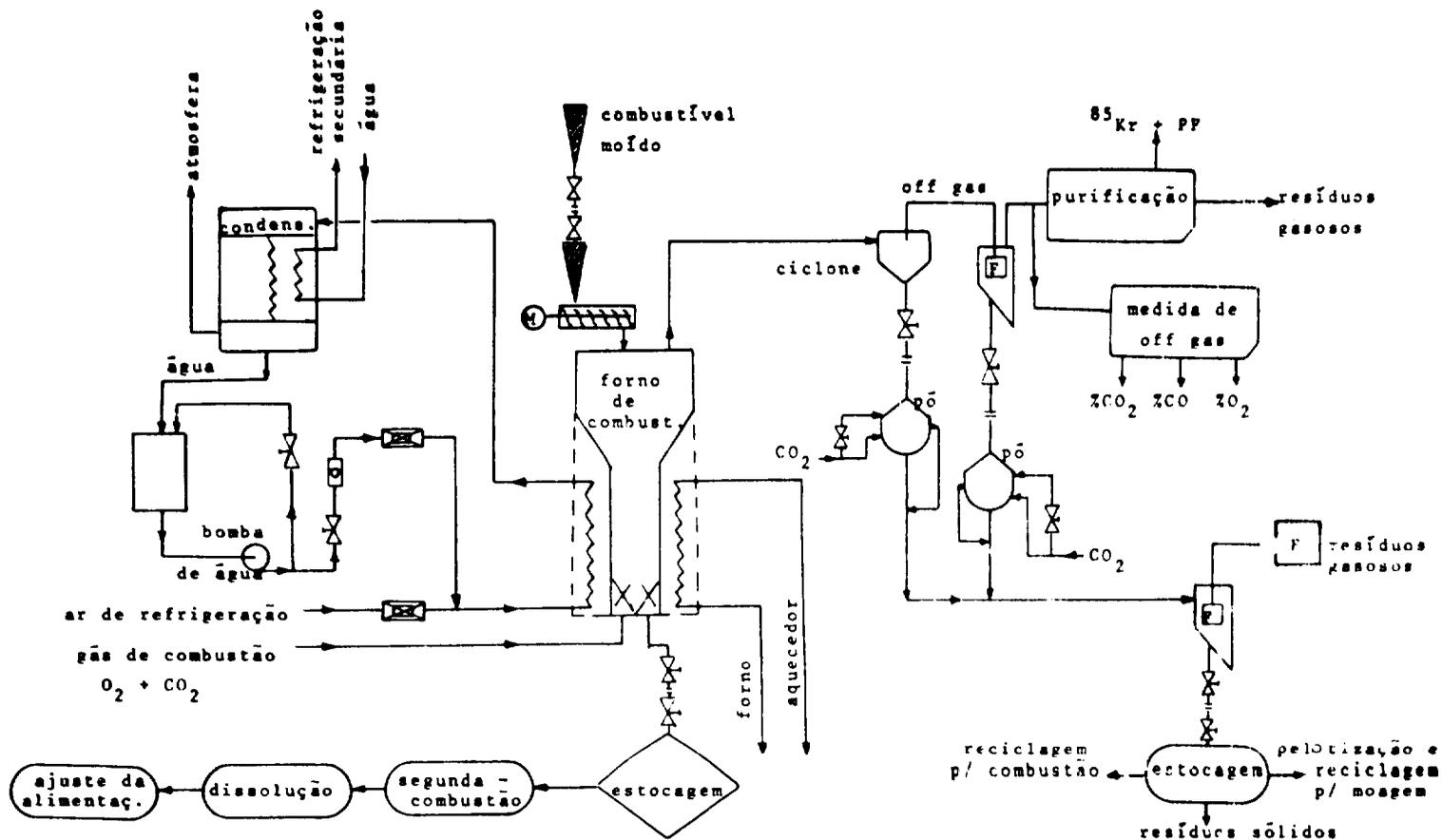


FIGURA 24 - FLUXOGRAMA PARA ESTUDOS DE "HEAD END" - COMBUSTÍVEL HTGR

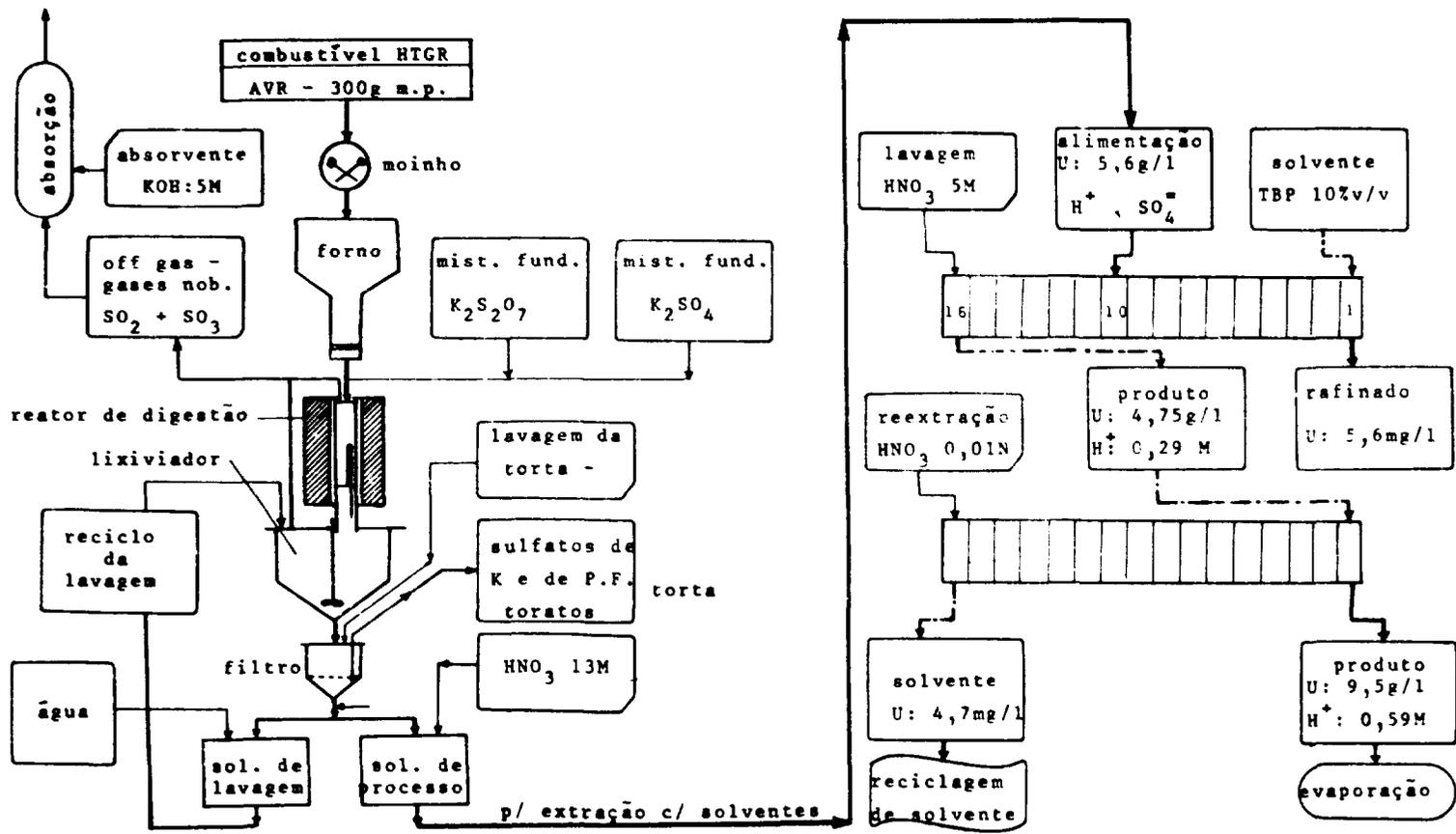


FIGURA 25 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO KFA/TBP 23/25 - Jülich - Alemanha

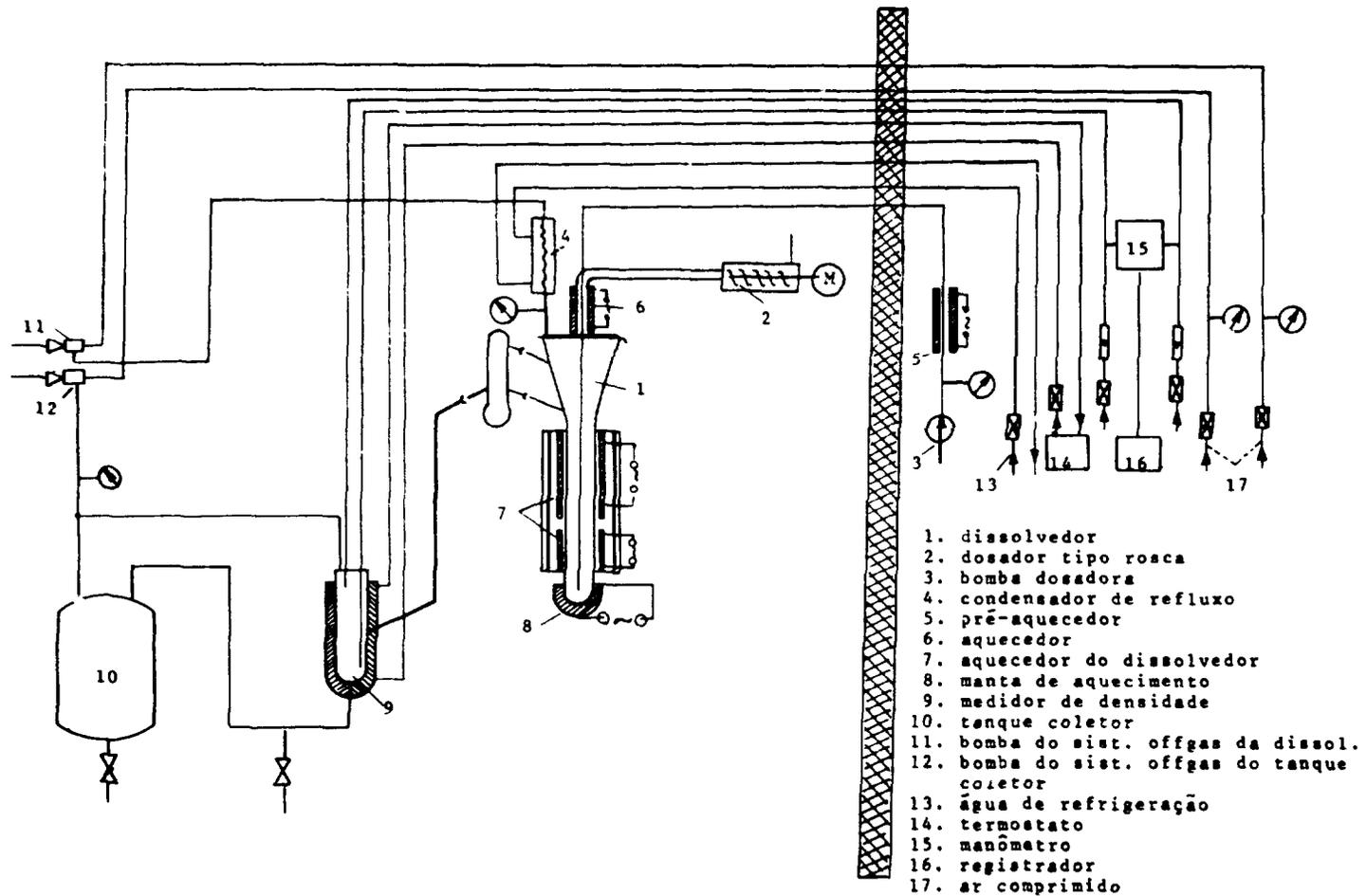


FIGURA 26 - ESQUEMA DA DISSOLUÇÃO CONTÍNUA - KPA- JULICH

dos cristais de 4 a 5 horas. A figura 27 mostra um esquema dos equipamentos usados para este procedimento.

A etapa seguinte ao ajuste da alimentação é a partição tório-urânio, por extração com solventes e segundo o processo Thorex, conforme pode ser visto na figura 28.

A separação dos produtos de fissão é realizada na bateria A e a partição Th/U na bateria B. A reextração do urânio é feita na bateria C. A descontaminação dos P.F., na 1ª bateria é realizada a 40°C, para evitar a formação de 3ª fase e elevar os tempos de decantação. Ao final de cada ciclo é feita a lavagem do solvente, pelo mesmo método do processo Purex, ou seja: lavagem com solução de carbonato de sódio, com a solução de hidróxido de sódio e com ácido nítrico diluído. Usa-se uma bateria de misturadores decantadores com 3 estágios.

A tabela XIV mostra os fatores de descontaminação obtidos para o tratamento de combustíveis HTGR, segundo vários procedimentos.

Tabela XIV

Fatores de Descontaminação Obtidos no Tratamento de Combustíveis HTGR

Técnica	Radionuclídeo				
	γ total	β total	Ce-144	Ru-106	Zr-95
Thorex Ácido (ác. defic.)	1.10^4	5.10^5	2.10^6	1.10^4	2.10^6
Thorex Ácido (ácido)	1.10^3	2.10^3	4.10^7	74	9.10^4
Interium - 23 (ác. defic.)	2.10^5	1.10^7	5.10^7	4.10^4	4.10^5
Interium - 23 (ácido)	3.10^5	2.10^7	1.10^8	2.10^5	3.10^5
KFA/TBP 23/25	2.10^5	1.10^6	1.10^7	4.10^4	6.10^5
Thorex 2 ciclos	1.10^5	2.10^6	3.10^7	5.10^4	$> 6.10^6$

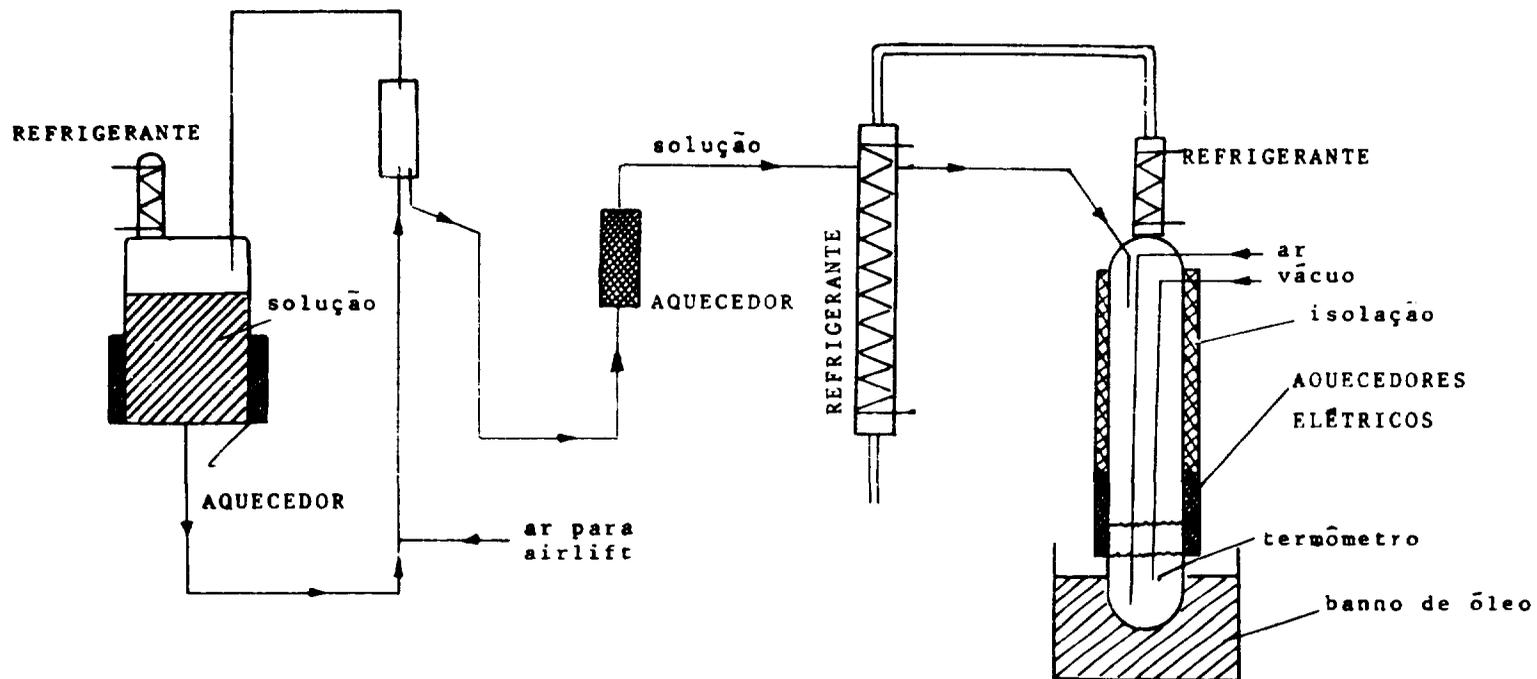


FIGURA 27 - DIAGRAMA DAS FASES DE AJUSTE DA ALIMENTAÇÃO - PROCESSO THOREX

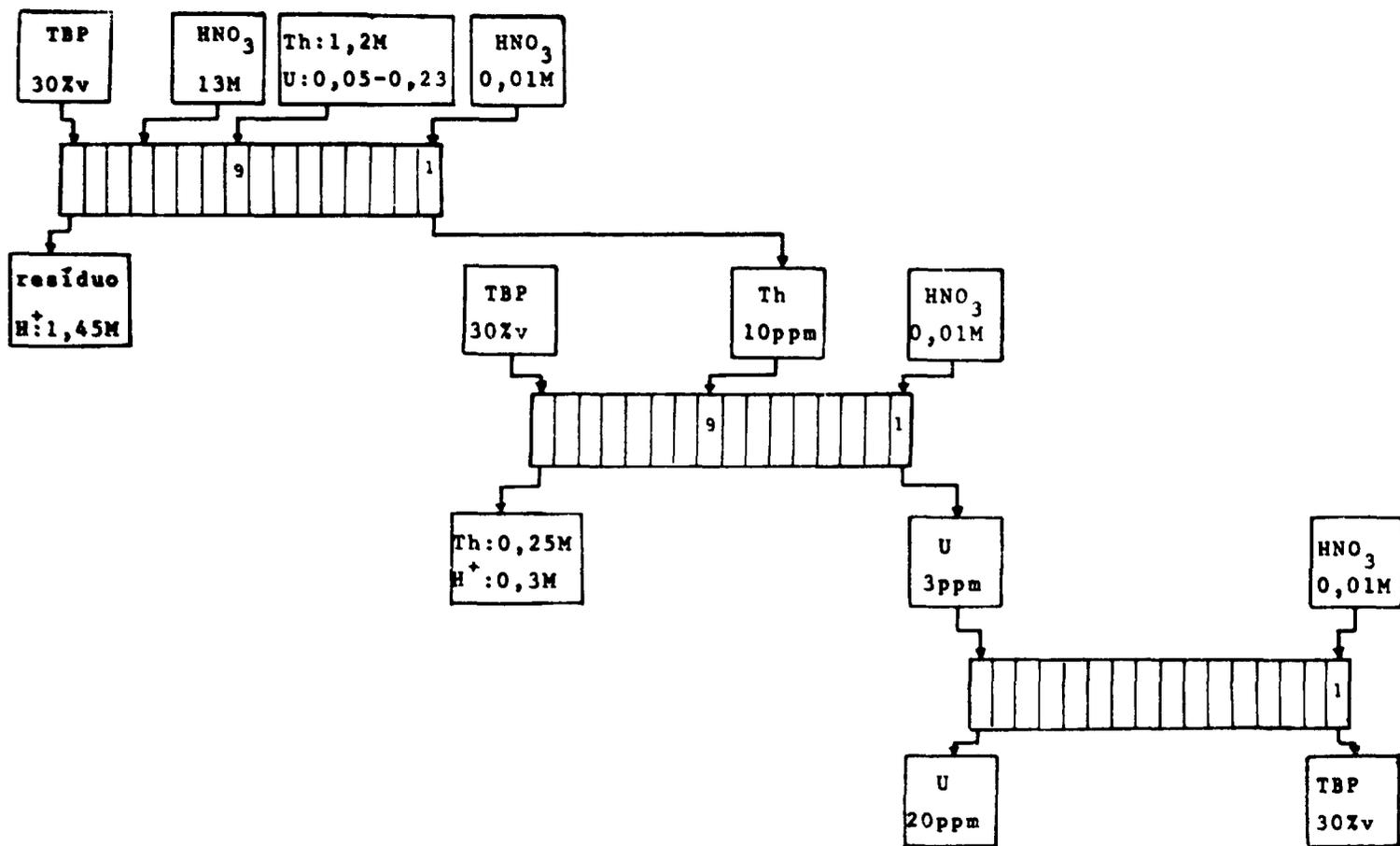


FIGURA 28 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO THOREX - 1 CICLO

IV. Química Analítica do Combustível Nuclear Irradiado

A química analítica do combustível irradiado é bastante complexa devido a natureza e as especificações químicas do combustível. Cada elemento combustível sofre após a irradiação um tratamento diferente para a recuperação dos elementos físseis e férteis, envolvendo em cada processo um programa analítico distinto. Porém, os métodos analíticos utilizados para o controle das operações de reprocessamento de um combustível são os mesmos que aqueles utilizados no processamento de um combustível não irradiado. O único problema associado com a análise do combustível gasto é, naturalmente, o alto nível de radioatividade e a composição química complexa, devido aos produtos de fissão que podem estar presentes em quantidades suficientes para interferir no método de análise empregado.

Foi estudada e desenvolvida uma grande variedade de métodos, por diversos laboratórios, para a determinação precisa de U, Pu em diversas fases de processamento químico. Assim, ao lado das análises clássicas, muitas outras técnicas são aplicadas: métodos radiométricos incluindo principalmente espectrometria alfa e gama, métodos instrumentais como espectrometria de raios X fluorescentes, espectrometria de massa, etc.

Entretanto, para a seleção do melhor método para a determinação dos elementos físseis e férteis num determinado combustível, o analista deve conhecer todos os métodos e a precisão requerida e a obtida por uma determinada análise

IV.1. Métodos Analíticos Convencionais

IV.1.1. Determinação de Urânio

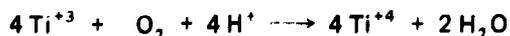
A. Volumetria com Sulfato Cérico

Utiliza-se $TiCl_3$ em presença de ácido sulfâmico para reduzir o U a U-IV, que é oxidado a U-VI com sulfato cérico usando o fenantrolina ferrosa como indicador.

O urânio-VI se reduz a IV mediante excesso de titânio III



O excesso de Ti-III é eliminado posteriormente, por oxidação com os íons nitrato presentes no meio e em parte pelo oxigênio atmosférico:

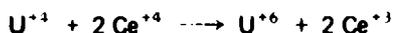


A fim de eliminar os íons nitrito formados na oxidação do Ti-III, acrescenta-se previamente um excesso de ácido sulfâmico



O urânio-IV se oxida a urânio-VI com sulfato cérico (IV), empregando ferroína como

indicador



Este método pode ser, por exemplo, aplicado na determinação de U, Al (combustível MTR) procedentes da etapa de dissolução, não sendo necessária qualquer separação química do urânio.

Constituem interferências o ferro, o molibdênio e o vanádio, e em geral os ions que, depois da redução com titânio trivalente se encontram em formas oxidáveis por sulfato cérico.

B. Potenciometria

O urânio é reduzido a U IV em presença de ácido sulfâmico por tricloreto de titânio e oxidado a U-VI com solução de sulfato cérico, observando se o ponto de equivalência por potenciometria com um eletrodo combinado de platina e calomelano.

C. Espectrofotometria com di-benzoil metano

O ion uranilo por extração com acetato de etila, empregando-se nitrato de alumínio como agente salificador. A coloração se desenvolve em uma pequena alíquota da fase orgânica com um reativo constituído por dibenzoil metano, complexona III e nitrato de magnésio dissolvido em piridina água. Traços de ferro podem passar para a fase orgânica juntamente com o urânio, constituindo interferência devido a coloração avermelhada formada com dibenzoil metano. Esta interferência pode ser evitada desenvolvendo-se a coloração na presença de complexona III. São toleráveis grandes quantidades de ânions complexantes (PO_4^{-3} , etc). O método pode ser aplicado na faixa de 50 a 400 ug de U_3O_8 .

D. Fluorimetria

É empregado na determinação de pequenas quantidades de urânio em soluções aquosas e orgânicas de TBP/diluyente, assim como em soluções aquosas de urânio contendo plutônio e produtos de fissão e também em soluções orgânicas contendo produtos de fissão.

Pequenas quantidades de urânio (10^{-9} a 10^{-6} g) fundidas com carbonato de sódio e potássio e fluoreto de sódio, produzem quando expostas à luz ultravioleta, uma fluorescência que é proporcional à concentração de urânio. Esta fluorescência pode ser medida tanto em fluorímetros quanto em espectrofluorímetros. Para a determinação de urânio em soluções aquosas impuras, soluções de baixo, médio e alto nível de atividade, faz-se uma extração prévia com acetato de etila em presença de nitrato de alumínio-ácido tartárico. Com soluções contendo plutônio pode-se seguir o mesmo procedimento, mas com a redução prévia do plutônio à valência III.

D.1 Fluorimetria em Soluções de Plutônio

Reduz-se, inicialmente, o plutônio a Pu-III com cloreto de hidroxilamina. O redutor é acrescentado em pó, até que com repetidas adições e aquecimentos permaneça a coloração azul persistente do Pu-III. Acrescenta-se, em seguida, ácido clorídrico e a solução resultante é

percolada em uma coluna de resina aniônica. O urânio retido e eluído com HCl 0,5N. Toma-se uma alíquota depositando-se em uma cápsula de platina. Evapora-se até a secura e adiciona-se a mistura fundente de carbonatos e fluoretos, obtendo-se em seguida o "pellet" de medida.

A quantidade de urânio é determinada por comparação com um "pellet" padrão preparado e medido nas mesmas condições da amostra e levando-se em consideração a ação inibidora de traços de Pu por adição de padrões.

E. Polarografia

É um método bastante sensível para determinação de urânio. Sofre, entretanto, em soluções ativas, interferências de produtos de fissão cujos potenciais de meia onda não são conhecidos. Pode-se obter resultados satisfatórios utilizando-se uma solução simulada da amostra a analisar.

A determinação de urânio num intervalo de concentração de 10^{-4} a 2×10^{-5} M é realizada com um erro de cerca de 5%. Para uma concentração de até 2×10^{-6} M em urânio, o erro é de cerca de 20%. Tratando-se de soluções altamente radioativas, a presença de espécies de produtos de fissão eletroquimicamente desconhecidas impossibilita a simulação completa dessas soluções, dificultando a reprodutibilidade da análise.

IV.1.2. Determinação de Plutônio

A. Volumetria com Sulfato Cérico

O método se aplica a quantidades de plutônio em solução aquosas entre 2 a 50 mg com um erro inferior a 0,5%. É fundamentalmente, o mesmo método aplicado para o urânio.

B. Potenciometria a Corrente Constante

O plutônio em solução aquosa se oxida a Pu VI com óxido de prata. Reduz-se com solução de Fe II em excesso, e em seguida titula-se com Ce (IV). A titulação é feita em meio sulfonítrico observando-se o ponto de equivalência por potenciometria a corrente constante entre 2 eletrodos de platina. O Al, U e Fe não interferem não sendo necessário uma separação prévia. Erro = 0,2%. Este método é comumente utilizado nos laboratórios analíticos do C. E. A. (França).

IV.1.3. Determinação de Neptúnio

As soluções de combustíveis irradiados apresentam Np em quantidades inferiores a 1,0 g/l e em associação com numerosos outros elementos, especialmente, urânio e plutônio.

A. Método Espectrofotométrico

Para determinar o conteúdo de Np em concentração de algumas dezenas de mg/l utiliza-se um pico de absorção correspondente a um coeficiente de extinção molar elevado (maior que 100). O pico mais interessante é aquele que caracteriza o Np-V.

A solução nítrica é aquecida à ebulição. Um exame espectrofotométrico mostra que com este tratamento obtém-se uma mistura de Np-V e Np-VI, excluídos todos os outros estados de valência. O Np VI é reduzido, em seguida, com hidrazina. Para análise espectrofotométrica, registra-se o espectro e mede-se a altura do pico a partir da linha de base.

Quando a relação Pu/Np for inferior a 0,1, o Pu não interfere na análise do Np. Caso seja igual a 10, o Pu VI interfere devido ao seu pico de absorção em 981 μ .

Como a redução de Pu-VI com hidrazina é lenta pode-se corrigir a interferência de Pu na dosagem de Np, medindo a altura do pico a 950 μ (os dois picos de PU-VI: 950 e 981 μ têm a mesma altura).

B. Método Polarográfico

A dosagem polarográfica baseia-se na utilização do par Np-IV/Np-III. Este sistema é reversível e eletroativo em mercúrio. O potencial de meia onda é próximo de 0,3V/ECS, em meio sulfúrico normal. Um estudo preliminar mostrou que o Np-IV é também eletroativo neste meio. O Np-V é reduzido a Np-III a um potencial inferior a -0,5V/ECS, porém, o sistema é irreversível.

Foram propostos diferentes redutores químicos para a obtenção de Np-IV. O Fe-II não pode ser utilizado porque o Fe-III formado apresenta uma pré-onda importante. Foi experimentado o Ti-III, mas Ti-IV interfere igualmente na análise. A hidrazina deve ser usada cuidadosamente, pois, a quantidade adicionada depende entre outras coisas, da concentração de Np e da presença de outros íons que sofrem redução (por exemplo, Pu). Prefere-se, então, reduzir o Np eletroquimicamente com cátodo de mercúrio a potencial de -0,6V/ECS. O polarograma registrado após redução indica a coexistência de Np-III e IV, obtendo-se uma onda composta, correspondente a um sistema reversível onde prefere-se reoxidar o Np-III a Np-IV, a potencial de 0,0V/ECS, antes de se efetuar a polarografia.

Para simplificar a manipulação, a pré eletrólise do Np é executada em célula polarográfica. A célula de medida compreende, pois, 2 circuitos:

- a) um circuito de eletrólise constituído de 3 eletrodos ligados a um potenciostato:
 - um eletrodo de referência de calomelano saturado
 - um eletrodo de trabalho - mercúrio no qual se coloca um fio de platina para evitar contato com a solução
 - um eletrodo auxiliar - fio de Pt colocado num compartimento separado, cheio de H_2SO_4 normal
- b) um circuito de polarografia constituído de dois eletrodos: um de referência e outro, clássico de gotas de mercúrio.

A massa de Np contido na amostra é dada por:

$$m = \frac{h_1 v c}{(h_2 - h_1) + h_2 \frac{v}{V}} \times 2,5$$

onde h_1 e h_2 são as alturas das ondas obtidas antes e depois da adição do padrão; v volume adicionado; c concentração em $\mu\text{g/ml}$ adicionado e V o volume da solução introduzida na célula.

O método permite analisar Np desde 20 mg/l, com desvio relativo de 2%. O método pode ser aplicado para dosar Np em soluções provenientes do tratamento de combustíveis irradiados contendo Fe, Ni, Cr, Pu, emissores alfa, beta e gama e fosfatos.

Interferências

O ciclo de valência eletroquímica elimina a maior parte das interferências devidas aos cátions geralmente presentes na solução:

- o plutônio é reduzido a Pu III e não é reoxidado. Pode-se dosar Np com cerca de 200 vezes mais Pu;
- o urânio é reduzido a U-IV e não é reoxidado a 0,0V/ECS. O sistema U-VI/U-IV é irreversível. Pode-se dosar Np com 125 vezes mais U;
- o ferro é reduzido a Fe-II e não interfere. Se a solução é concentrada em HNO_3 , este deve ser eliminado totalmente por evaporação em meio sulfúrico, pois o HNO_3 oxida quimicamente o mercúrio.

C. Método Coulométrico

Este método se baseia nas seguintes propriedades do Np em meio sulfúrico normal:

- o par Np-VI/Np-V é um sistema eletroquímico reversível. Seu potencial de equilíbrio é de + 0,83V/ECS;
- o par Np V/Np IV é irreversível;
- o Np V é estável;
- o Np é oxidado a Np-VI com um excesso de Ce-IV

Este método é utilizado para soluções relativamente puras de neptúnio.

D. Método Volumétrico

Baseia-se na oxidação de neptúnio com excesso de óxido de prata, destruição do excesso de óxido a quente e redução de Np-VI a Np-IV com uma quantidade conhecida de Fe-II. O excesso de Fe-II é dosado com Ce-IV. Determina-se o ponto equivalente por potenciometria a intensidade constante.

A massa de Np contido na amostra é dada pela relação:

$$\text{Np} = 118,5 t (aV - v) \text{ mg}$$

onde

a = volume utilizado em ml de solução

V = volume de solução cérica correspondente à titulação de 1 ml de solução ferrosa

v = volume de solução cérica utilizada para dosagem.

IV.1.4 Medidas de Acidez Livre

A. Método da Água Oxigenada

Utiliza-se água oxigenada para precipitar quantitativamente o urânio como peróxido, determinando-se a acidez total por titulação com hidróxido de sódio.

B Método do Iodato de Potássio

O iodato de potássio precipita o urânio e o plutônio de soluções aquosas, determinando-se a acidez por titulação direta com NaOH, sobre uma alíquota do líquido sobrenadante.

C Determinação Potenciométrica

Faz-se a complexação do urânio com oxalato de potássio em pH = 7, titulando-se potenciométricamente o ácido com NaOH 0,1N até que o pH retorne àquele da suspensão original.

IV 2 - Métodos Radiométricos

IV 2.1 - Determinação de Beta Emissores

A Atividade do cério (Ce 144) com Bromato de Potássio

O cério se oxida a Ce IV com bromato de potássio em meio HNO₃ 8N e se separa dos demais produtos de fissão por extração com TBP e precipitando-se em seguida, com oxalato. O precipitado é pesado e faz-se a determinação da atividade por contagem beta.

B. Atividade de cério (Cs 137)

A precipitação de cério é feita por adição de ácido silícico-tungstênico em meio HCl 6N. O precipitado é lavado com HCl 6N e é feita, em seguida, contagem beta.

C. Atividade de rutênio (Ru-106) em solução aquosa, sem destilação

Utiliza-se uma solução de iodato de potássio e solução de hipoclorito de sódio em meio fortemente alcalino para reter rutênio na forma de rutenatos e per-rutenatos. Os demais produtos de fissão se separam por arraste com hidróxido de zircônio.

A uma alíquota contendo rutênio e demais produtos de fissão adiciona-se HCl concentrado e carregador de Ru. Após aquecimento a ebulição e resfriamento, precipita-se hidróxido de rutênio por adição lenta de NaOH. Dissolve-se o precipitado negro obtido com uma solução de periodato de potássio. Faz-se em seguida uma digestão com solução de hipoclorito de sódio. Os produtos de fissão, com exceção do rutênio são separados por coprecipitação com hidróxido de zircônio. Após centrifugação precipita-se o rutênio em solução sob a forma de óxido. Este precipitado, é dissolvido com HCl e por adição de Mg em pó obtém-se o Ru metálico, que é determinado por contagem beta.

IV 2.2. Espectrometria Gama

A. Atividade de Zircônio (Zr-95) por Extração com Tenoiltrifluor-Acetona (TTA).

O zircônio-95 é extraído com TTA xileno em meio nítrico, entre 2 a 7N. O Nb-95 não é extraído em presença de água oxigenada. O Zr-95 é medido em fase orgânica e o cálculo da atividade é feito tomando-se como referência uma solução padrão de Zr-95 + Nb-95.

B. Atividade Gama Total por Contagem Direta com Detector de NaI(Tl)

C. Espectrometria Gama, com Detector Ge-Li

Os isótopos físséis mais importantes, ^{235}U e ^{239}Pu , emitem radiações gama com intensidade suficiente para detecção utilizando detectores de NaI ou GeLi. A radiação gama de ^{235}U tem uma energia de 185 KeV e a intensidade de $4,3 \times 10^4 \gamma/\text{g}\cdot\text{seg}$. O ^{239}Pu emite muitas radiações gama com energias variando de 100 KeV a 450 KeV. Destas, as mais utilizadas são: 129,3 KeV ($1,3 \times 10^5 \text{ gama/g}\cdot\text{seg}$), 203,6 KeV ($1,1 \times 10^4 \text{ gama/g}\cdot\text{seg}$), 375,0 KeV ($3,4 \times 10^4 \text{ gama/g}\cdot\text{seg}$) e 413,7 KeV ($3,4 \times 10^4 \text{ gama/g}\cdot\text{seg}$). Dada a complexidade das radiações gama dos isótopos de Pu (238, 239, 240 e 241), para uma análise quantitativa não destrutiva de Pu, é necessária a utilização de um detector GeLi de alta resolução.

O U-238 pode ser identificado pela radiação gama de 1001 KeV, através do seu descendente Pa-234m. Este apresenta uma radiação gama de baixa intensidade (70 gama/seg.g de U-238), necessitando-se de um detector de NaI de grande superfície para ensaio de 1g de amostra, devendo-se esperar vários meses antes da realização de um ensaio quantitativo devido à meia-vida de 24,1 d do Th-234, precursor intermediário do Pa-234m.

A figura 29 mostra um espectro gama de um óxido misto de U e Pu, utilizando um detector GeLi. A tabela XV mostra os principais fotopicos de U e Pu utilizados em análises por espectrometria gama (detector GeLi).

IV.2.3. Espectrometria Alfa

A. Determinação de Pu

A.1. Contagem Alfa Direta para Soluções Aquosas

A solução é depositada diretamente numa cápsula de vidro e evaporada até a secura. Faz-se contagem alfa direta e determina-se o Pu em relação a um padrão.

A.2. Complexação com TTA e Extração com Xileno, para Soluções Aquosas

O Pu-IV forma um complexo com TTA em meio nítrico 0,5 a 1N que é extraído quantitativamente por xileno. Deposita-se uma alíquota da fase orgânica em uma cápsula de vidro, evapora-se até a secura e procede-se à contagem.

A.3. Espectrometria Alfa para Solução Orgânica

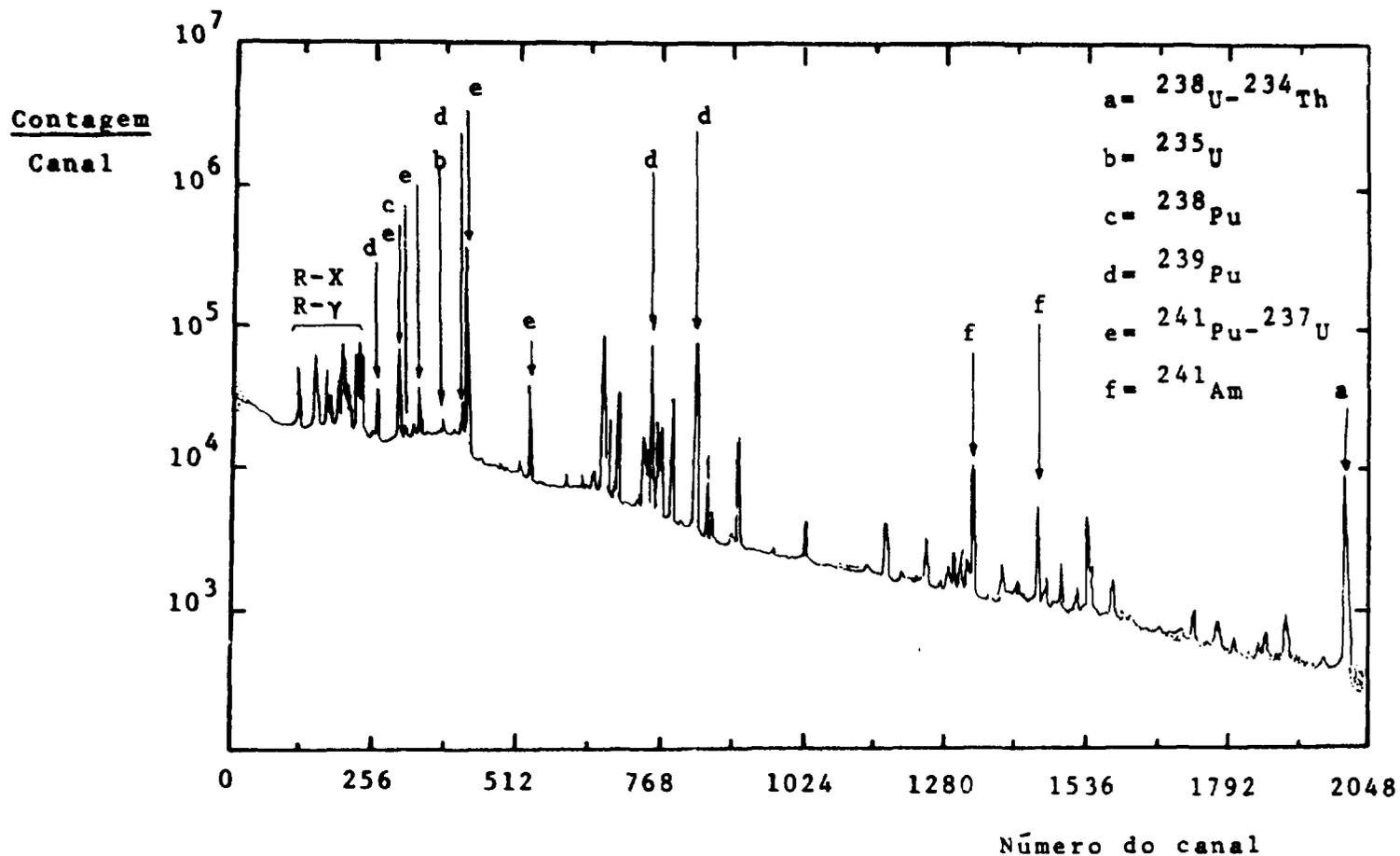


FIGURA 29 - ESPECTRO GAMA - ÓXIDO MISTO DE U - Pu (detector Ge-Li)

Tabela XV

**Principais Fotopicos de U e Pu Utilizados em Análises por Espectrometria Gama
Detector Ge - Li**

Isótopo	fotopico (KeV)	Interferências
$^{235}\text{U} - ^{231}\text{Th}$	185,72	fotopico intenso, especialmente nos combustíveis a U enriquecido: fotopicos de 143,77 - 163,37 - 206,33 KeV podem ser utilizados nas amostras enriquecidas
$^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th}$	742,81 766,40 1001,10	possível interferência de ^{238}Pu possível interferência de ^{238}Pu e ^{241}Am fraca interferência de ^{238}Pu
^{238}Pu	99,87 152,77 742,81 766,40	resolução parcial com detectores de raios - X pico mais acentuado para análise - atenuação com a espessura da amostra possível interferência de ^{238}U possível interferência de ^{238}U e ^{241}Am
^{239}Pu	129,28 375,02 413,69	pico acentuado - atenuação com a espessura da amostra fotopico intenso - pequena interferência de ^{241}Am fotopico intenso - satisfatório para análise
$^{241}\text{Pu} - ^{237}\text{U}$	101,07 103,67 148,60 160,00 164,59 207,98	raios K resultantes do decaimento de ^{237}U fotopico utilizado para a análise interferência do ^{240}Pu pequena interferência do ^{241}Am melhor fotopico para a análise do ^{241}Pu pequena interferência de ^{241}Am

Reextrai-se o plutônio da fase orgânica por redução com cloreto de hidroxilamina. A determinação do Pu é feita por contagem alfa de uma fonte preparada por eletrodeposição.

B Espectrometria Alfa dos Actinídeos: Processos de Separação

Preparação de fontes alfa por eletrodeposição

Os elementos combustíveis queimados contêm um grande número de nuclídeos alfa emissores, principalmente isótopos de actinídeos. A separação dos produtos de fissão e isolamento dos nuclídeos Th 228, Pa-231, U-232, Np 237, Pu 238 é realizado utilizando-se as técnicas de adsorção, troca iônica, cromatografia de fase reversa. Após a separação as amostras são preparadas por eletrodeposição e medidas usando-se um detector de barreira de superfície combinado a um analisador multicanal.

A tabela XVI mostra todos os nuclídeos alfa presentes nas soluções do processo Thorex e o procedimento normalmente empregado para a determinação. São analisados por medida alfa os seguintes isótopos: Th 228, Pa 231, U-232, Np 237 e Pu 238.

Tabela XVI

Nuclídeos Alfa Emissores Combustível HTGR

nuclídeo	^{228}Th	^{232}Th	^{232}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U	^{233}U
energia (MeV)	5,42	4,01	5,32	4,77	4,39	4,49	4,20	4,82
determinação	espectrometria alfa	fluorescência de raios X	espectrometria alfa	espectrometria de massa e fluorescência raios X				
nuclídeo	^{231}Pa	^{237}Np	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	
energia (MeV)	5,00	4,70	5,50	5,15	5,16	4,89	4,90	
determinação	espectrometria alfa	espectrometria alfa	espectrometria alfa e espectrometria de massa					

Dois condições devem ser observadas na técnica de espectrometria alfa:

a. soluções devem ser puras para evitar a deposição de nuclídeos com energias alfa próximas ou outros depósitos que aumentam a espessura da camada;

b. a eletrodeposição deve ser homogênea.

É necessário, então, uma separação química prévia até a obtenção de soluções puras. A figura 30 mostra o esquema geral de separação dos actinídeos das soluções de dissolução de combustível U-Th irradiado.

- Separação de Protactínio

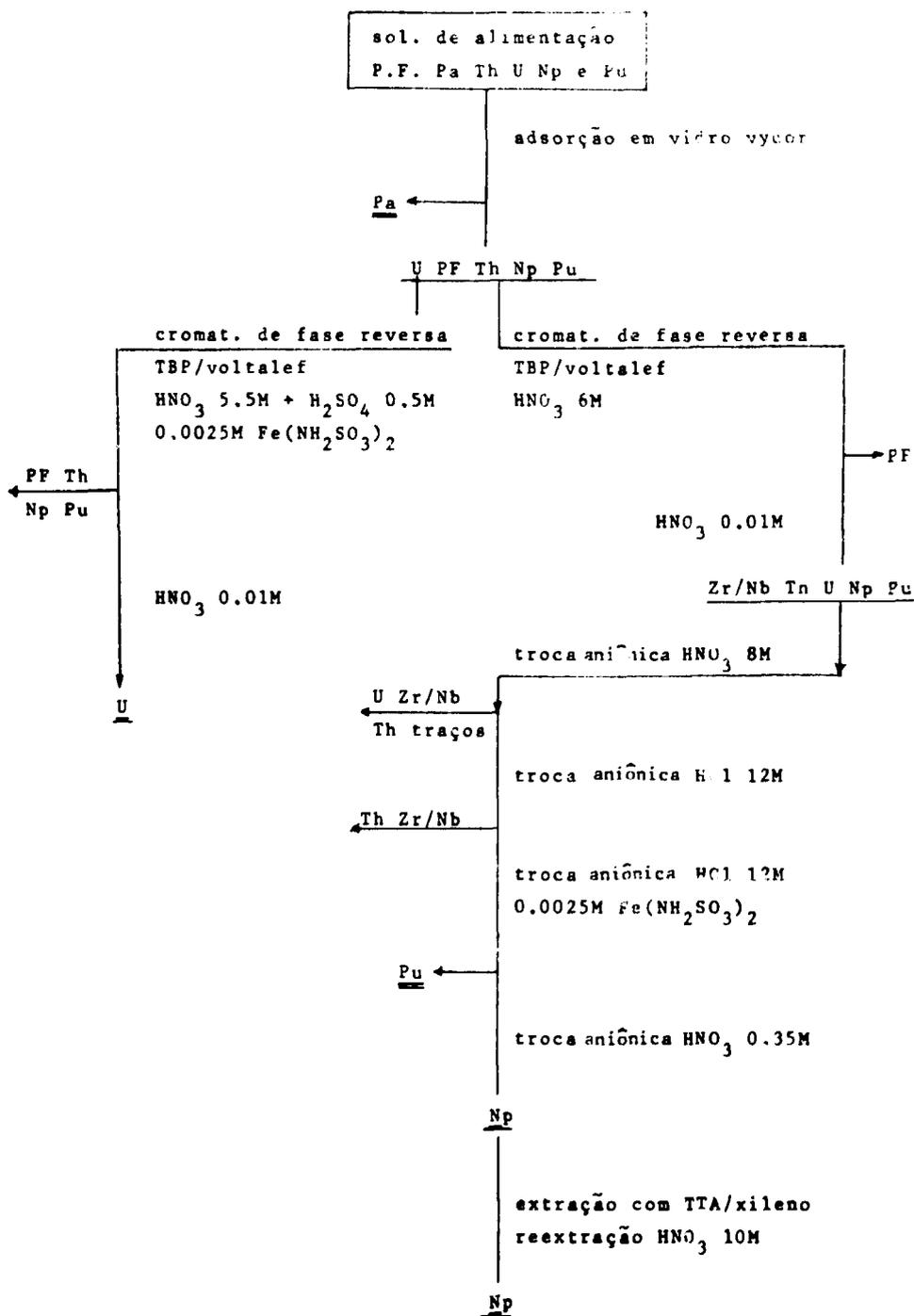


FIGURA 30 - ESQUEMA GERAL DE SEPARAÇÃO DE ACTINÍDEOS
DISSOLUÇÃO DO COMBUSTÍVEL HTGR

A tabela XVII mostra as condições de adsorção de Pa. A solução original é refluxada para diminuir os compostos de Pa que não sofrem adsorção na coluna. O protactínio é então adsorvido em coluna de vidro vycor separando-se dos produtos de fissão e outros actínídeos que permanecem em solução. O protactínio é eluído da coluna com uma solução de ácido oxálico 0,5M.

Tabela XVII

Condições de Adsorção de Protactínio em Vidro Vycor

solução de alimentação	1ml HNO ₃ 9M + Al(NO ₃) ₃ 0,1M
material suporte	vidro vycor 7930 - 0.13mm 5 g
comprimento da coluna	3.5 cm
diâmetro da coluna	0.5 cm
solução de lavagem	HNO ₃ 9M + Al(NO ₃) ₃ 0.1M 10 volumes de coluna
solução scavenge	HNO ₃ 10M 1 volume de coluna
velocidade	1 ml.min ⁻¹ .cm ⁻²
eluente	0.5M H ₂ C ₂ O ₄ 5 volumes de coluna

- Separação de Actínídeos dos Produtos de Fissão

A solução contendo actínídeos e produtos de fissão é ajustada a HNO₃ 6M, aquecida com K₂ Cr₂ O₇ para oxidar Np e Pu à valência VI. Os actínídeos são separados por cromatografia de fase reversa. As condições de separação dos actínídeos podem ser vistas na tabela XVIII. Todos os produtos de fissão saem nos três primeiros volumes da coluna, exceto Zr/Nb que são eluídos juntamente com o Pu-VI. A lavagem da coluna é interrompida após 10 volumes de coluna e os actínídeos são eluídos em seguida, com HNO₃ 0,01M.

- Separação de Urânio

Segue-se a mesma técnica anterior, usando-se, entretanto, a mistura de HNO₃ e H₂SO₄ como eluente, após a redução de plutônio a Pu-III; e Np a Np(IV). A tabela XIX mostra as condições de separação do urânio.

O tório tetravalente e o neptúnio formam sulfatos complexos fracamente extraídos pelo TBP; o Pu-III permanece na solução de lavagem com os produtos de fissão e, finalmente, o urânio é eluído com HNO₃ 0,01M.

- Separação de Tório, Neptúnio e Plutônio

Tabela XVIII

**Condições para a Separação de Actínídeos por
cromatografia de fase reversa**

solução de alimentação	HNO ₃ 6M 1 ml
material suporte	voltalef UF 300 2g
fase estacionária	0.17g TBP/g voltalef
comprimento da coluna	14 cm
diâmetro da coluna	0.6 cm
solução de lavagem	HNO ₃ 6M 10 volumes da coluna
velocidade	1ml.min ⁻¹ .cm ⁻²
eluente	HNO ₃ 0.01M 10 volumes da coluna

Tabela XIX

**Condições para a Separação de Urânio por Cromatografia de Fase Reversa
Combustível HTGR**

solução de alimentação	HNO ₃ 5.5M + H ₂ SO ₄ 0.5M + 0.0025M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ 1ml
material suporte	voltalef UF 300 2 g
fase estacionária	0.3 g TBP/g voltalef
comprimento da coluna	14 cm
diâmetro da coluna	0,6 cm
solução de lavagem	HNO ₃ 5.5M + H ₂ SO ₄ 0.5M 25 volumes da coluna
velocidade	1.1.min ⁻¹ cm ⁻²
eluente	HNO ₃ 0.01M 5 volumes de coluna

Estes núclídeos são separados a partir dos eluídos de actínídeos. Após a estabilização dos actínídeos no estado tetravalente, estes são fixados em resina aniônica em meio HNO_3 8M como complexo hexanitrato. O urânio não é retido na coluna, saindo na lavagem com HNO_3 8M; Th é eluído com HCl 12N. O Pu é reduzido na própria coluna com $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ e eluído com HCl 12N. Após a lavagem da coluna com HNO_3 8M para remover o ferro, Np é eluído com HNO_3 0,35M.

Com este esquema de separação, há sempre perdas inevitáveis de Pu e Np. Isto se deve ao processo de tratamento da solução, reduzindo ambos os elementos em meio nítrico 8M com sulfamato ferroso a Np(IV) e Pu(III) e subsequente oxidação de Pu(III) a Pu(IV) por aquecimento. Durante estas operações o Pu pode não ser totalmente oxidado e também parte de Np pode ser oxidado a Np(V) que não é fixado na resina aniônica. Prefere-se então, dividir o processo em duas etapas de separação, como mostra o esquema da figura 31.

O neptúnio é reduzido com sulfamato ferroso e o Pu com íons NO_2^- . Em ambos os casos o U e o Th são removidos da coluna com HNO_3 8M e HCl 12M, respectivamente.

O Np pode ser purificado de traços de urânio, por extração com TTA/xileno. No caso de Pu, esta etapa de purificação é dispensada porque o urânio não interfere na espectrometria alfa para determinação de ^{238}Pu .

O torio é eluído com HCl 12M. Como esta separação não cobre o conteúdo total de Th, o ^{228}Th é determinado usando-se a técnica de diluição isotópica, enquanto o torio total é medido por outro método analítico, por exemplo, por fluorescência de raios X.

- Preparação da Amostra por Eletrodeposição

Para se obter um depósito quantitativo, normalmente, se utiliza uma técnica já conhecida empregando tampão de cloreto de amônio como eletrólito e nitrato de urânio como carregador. Porém, em se tratando de amostras procedentes do tratamento do combustível U-Th, o ^{234}U proveniente do urânio natural pode interferir na determinação de ^{233}U e ^{237}Np , pois, apresentam energias alfa muito próximas. Porém, o carregador de urânio pode ser substituído por Th. A medida é realizada com um detector de barreira de superfície de Si com 20 keV de resolução, um sistema amplificador com 33 keV de resolução acoplado a um analisador multicanal.

Após 30 minutos obtém-se a deposição quantitativa de todos os actínídeos, segundo as condições resumidas na tabela XX. Na figura 32, pode-se observar a deposição dos actínídeos em função do tempo.

A deposição é realizada sem agitação ou aquecimento. Antes da interrupção da corrente, acrescenta-se ainda, 1 ml de hidróxido de amônio na célula para evitar a redissolução do depósito.

- Preparação de Amostras de Actínídeos em Soluções Orgânicas

Em análises de reprocessamento pode-se determinar, também, o conteúdo dos actínídeos na fase orgânica, por espectrometria alfa. A preparação da amostra pode ser realizada,

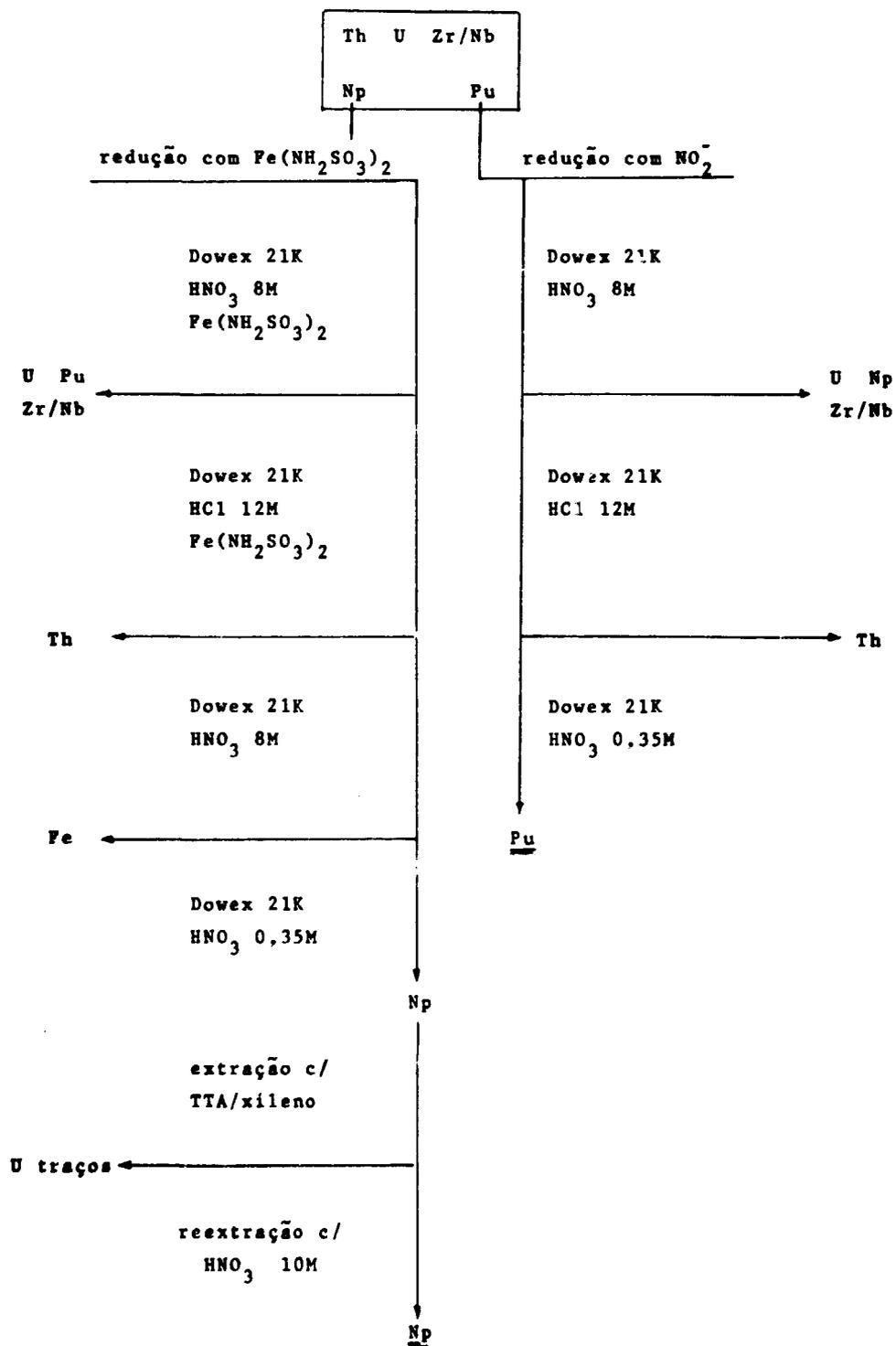
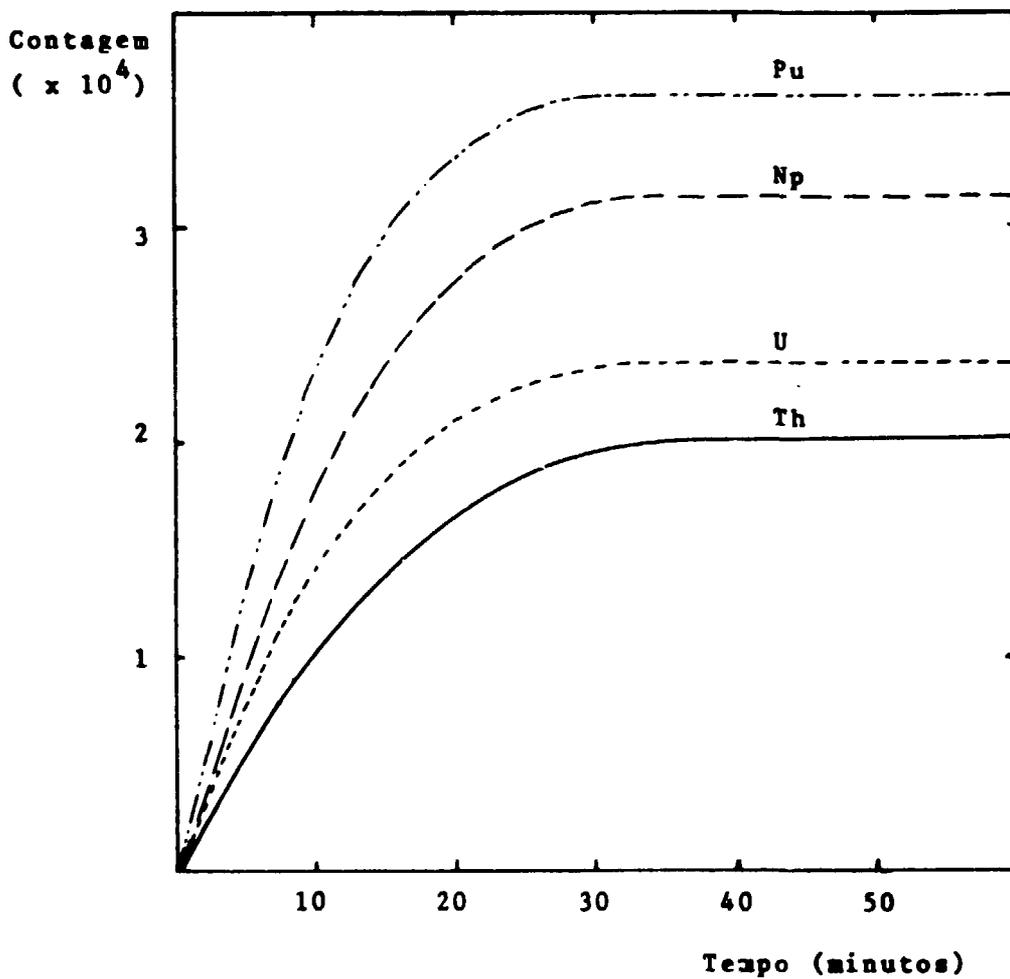


FIGURA 31 - SEPARAÇÃO DE Np E Pu POR TROCA IÔNICA EM RESINA ANIÔNICA



**FIGURA 32 - ELETRODEPOSIÇÃO DE ACTÍNÍDEOS
EM FUNÇÃO DO TEMPO**

Tabela XX
Condições de Eletrodeposição dos Actinídeos

volume da célula	5 ml
volume da amostra	0.01 · 1 ml
anódo	Pt
catódo	disco metálico revestido por fina camada de níquel
diâmetro do catódo	1 cm
distância entre eletrodos	0.5 cm
eletrolito	sol. saturada de NH ₄ Cl pH = 1
corrente	1.25 A/cm ²
voltagem	6 V
tempo de deposição	30 min

simplesmente, lavando se o TBP com HNO₃ 0,01M e depositando se os actinídeos a partir desta solução aquosa. Porém, este procedimento não oferece resultados satisfatórios. São obtidos resultados mais precisos por extração e deposição simultânea dentro da célula eletrolítica. Os actinídeos são fracamente extraíveis da solução tampão usada, e assim sendo, são reextraídos da fase orgânica.

O tempo de deposição depende do volume da amostra como mostra a figura 33. De 100 ul a 500 ul são necessários 60 min para a deposição. Até 1000 ul obtém-se deposição quantitativa após 90 min. O carregador de tório é acrescentado em duas vezes, a primeira no início da reação e a segunda 30 min. antes do término da deposição.

- Erro Estimado

O desvio padrão máximo de uma análise por espectrometria alfa depende de vários fatores, de acordo com a equação:

$$\sigma_T = \pm (\sigma_D + \sigma_{CE} + \sigma_E + \sigma_S)$$

onde,

- T = total
- D = decaimento
- CE = eficiência de contagem
- E = eletrodeposição
- S = separação

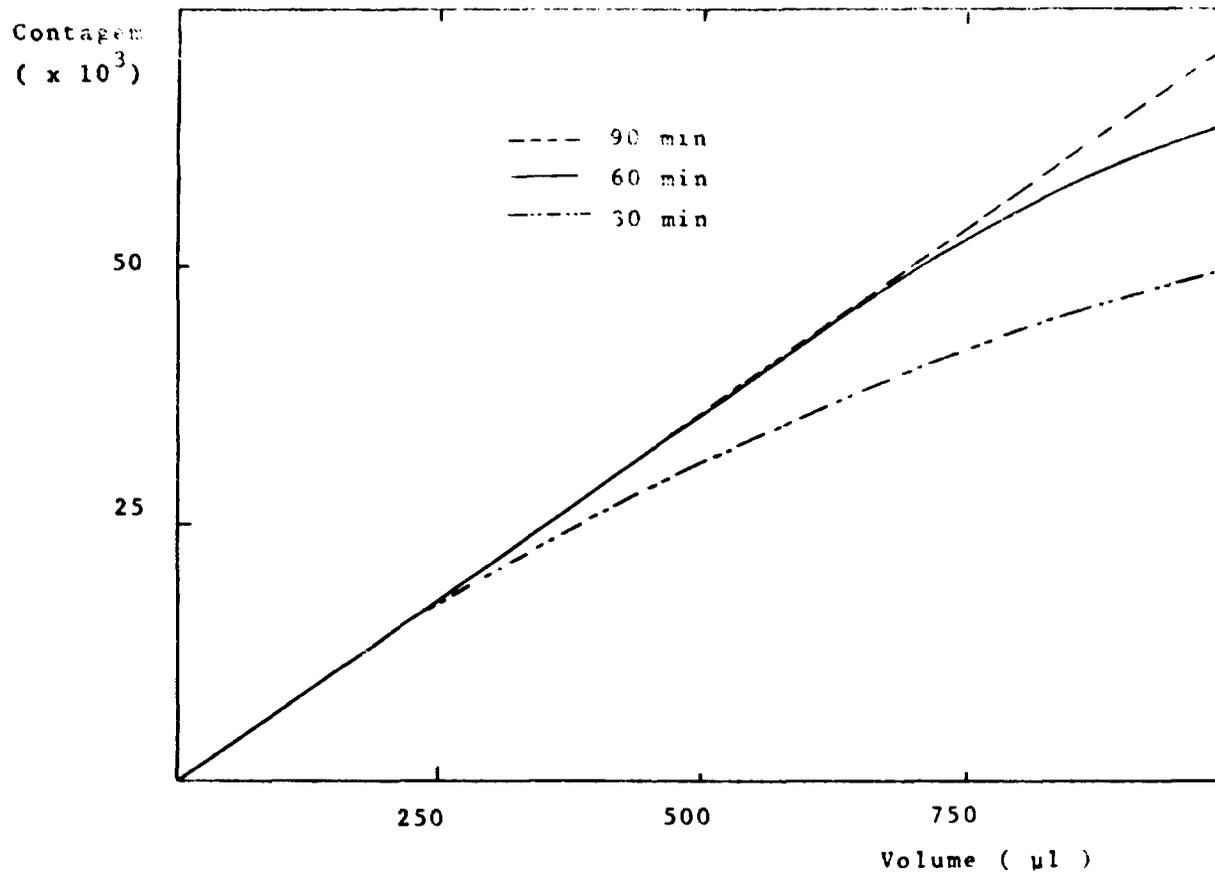


FIGURA 33 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO DOS ACTINÍDIOS DAS AMOSTRAS DE FASE ORGÂNICA (TBP)

Na tabela XXI pode se observar os erros durante o processo de separação. O decaimento radioativo obedece a lei estatística de Poisson,

$$\sigma_D = \pm \sqrt{\text{cont}}$$

Tabela XXI

Estimativa do Erro em Análises por Espectrometria Alfa

Nuclídeo	Erro de Separação	Causas	Limite de determinação	
			T = 5%	T = 10%
^{231}Pa	3%	perdas por não adsorção	2 μg	20 ng
^{232}U	1%	erro estatístico	2 ng	0,2 ng
U total	1%	erro estatístico	2 μg	200 ng
^{237}Np	3%	perda por oxidação	100 μg	1 μg
^{238}Pu	2%	perda por polimerização	5 ng	0,2 ng

O desvio padrão por eficiência de contagem e da ordem de $\pm 0,5\%$ e o de eletrodeposição é da ordem de $\pm 2\%$.

IV.3. Métodos Analíticos Instrumentais usados no Reprocessamento

A. Análise por Fluorescência de Raios X

Por meio desta técnica procede-se a análise, principalmente do tório e urânio em diversas etapas do reprocessamento. É de grande importância nesta técnica, a preparação da amostra, visto que são também analisadas amostras altamente radioativas. Este fato requer o desenvolvimento de uma técnica especial de preparação da amostra, levando-se em consideração as seguintes condições:

- soluções líquidas
- manuseio de pequenas quantidades de substância
- alta atividade específica de muitas amostras impede o manuseio de altas quantidades sem uma blindagem e proteção adequadas
- medida fora de uma célula quente

Levando-se em consideração estes fatores foi desenvolvido no KFA/ICT, uma técnica especial de preparação que evita todos os problemas mencionados

- Técnica de Preparação da Amostra

Aliquotas que variam de 20, 50 a 100 μl são depositadas sobre papel de filtro. Seca-se a amostra a 60°C durante 30 minutos, e em seguida, o papel de filtro e a folha de polyester são cobertos por uma folha de Hostaphan. A figura 34 mostra a técnica de preparação da amostra para a análise por fluorescência de raios X.

- Condições de Medida

A amostra preparada é colocada no porta-amostra de um espectrometro de raios X. As amostras são excitadas com um tubo de cromo. A radiação fluorescente, após passar por um cristal analisador, é detectada por um detector de cintilação ou um detector proporcional (gas flow counter), dependendo do elemento a ser analisado. Os pulsos registrados alimentam um computador e são processados de acordo com um programa estabelecido. As medidas são realizadas ou em atmosfera de ar ou de hélio.

O urânio, tório, enxofre e potássio são analisados segundo as condições expostas na tabela XXII.

Tabela XXII

Condições de Medida de S - K - Th - U por Fluorescência de Raio-X

elemento, linha	detector	cristal analisador	ângulo ($2\theta^\circ$)
S - $K\alpha$	proporcional	KAP	23.222
K - $K\alpha$	proporcional	PET	50.683
Th - $L\alpha$	contador de cintilação	LiF (110)	39.366
U - $L\alpha$	contador de cintilação	LiF (110)	37.449

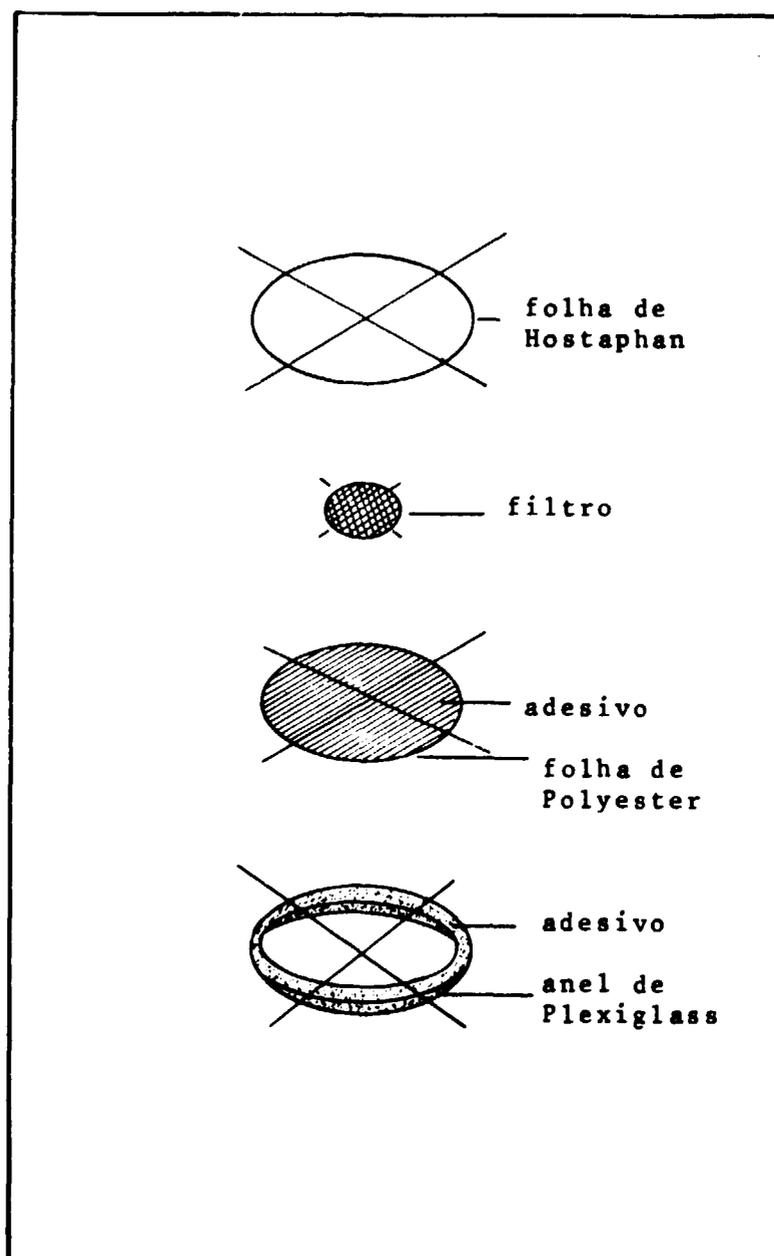
- Determinação de U e Th. Curvas de Calibração

A análise de urânio é feita na linha $UL\alpha_1$ de $2\theta = 37,449$ e a de tório na linha $ThL\alpha_1$ de $2\theta = 39,336^\circ$, usando-se estrôncio ($SrK\alpha_1$, $2\theta = 35,965^\circ$) como padrão interno nas soluções aquosas e zircônio ($ZrK\alpha_1$, $2\theta = 32,20^\circ$) nas soluções orgânicas. As amostras são diluídas com a solução de padrão interno na relação volumétrica de 1 + 1 na fase aquosa e na relação de 1 + 2 na fase orgânica.

A figura 35 mostra o diagrama de uma solução U-Th-Sr onde podem ser observadas as linhas: $UL\alpha_1$, $ThL\alpha_1$ e $SrK\alpha_1$.

- Construção das Curvas de Calibração

Nas figuras 36 e 37 tem-se exemplos de curvas de calibração para urânio e tório.



**FIGURA 34 - TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA
ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS- X**

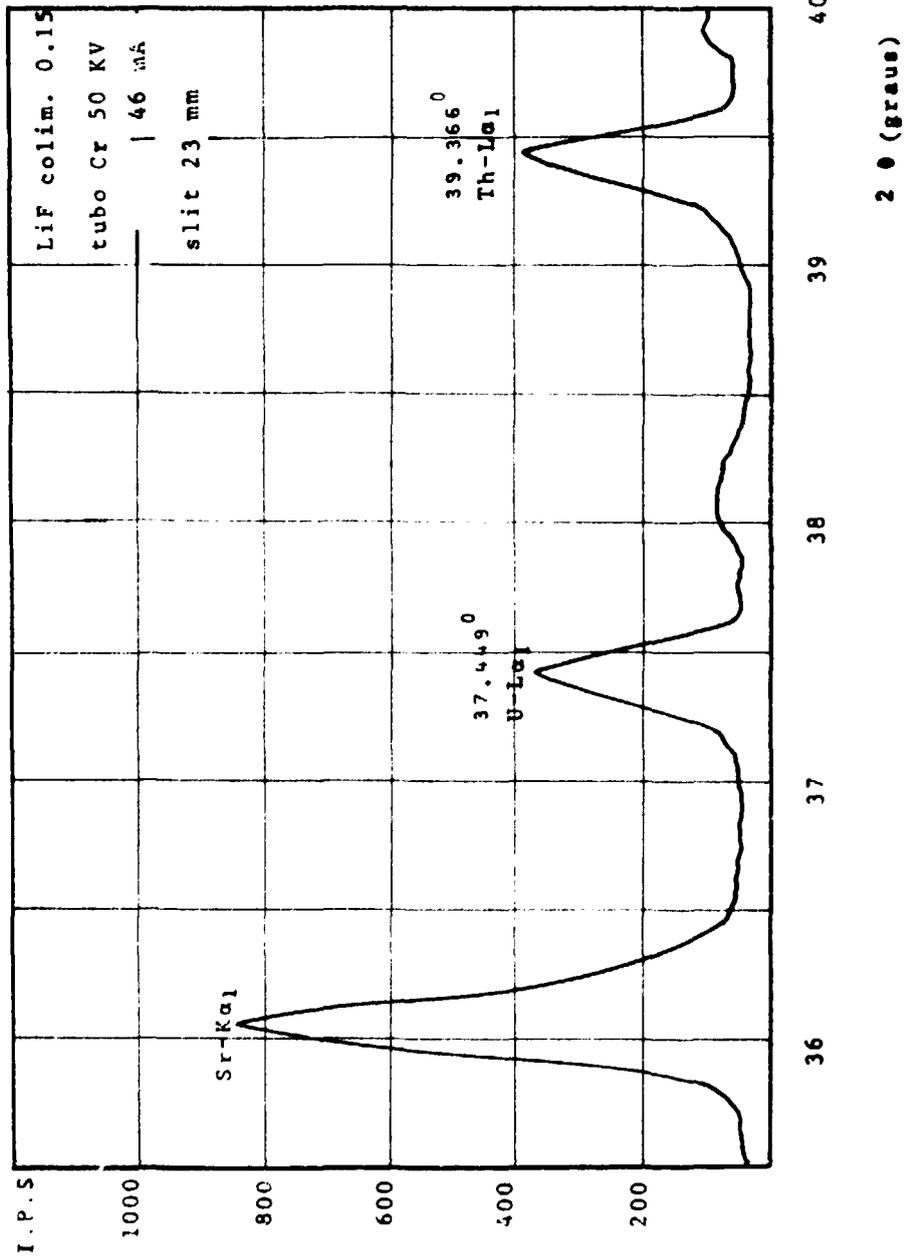


FIGURA 35 - DIAGRAMA DE UMA SOLUÇÃO DE URÂNIO - TÓRIO (fluorescência de raios X)
 (padrão interno - estrôncio)

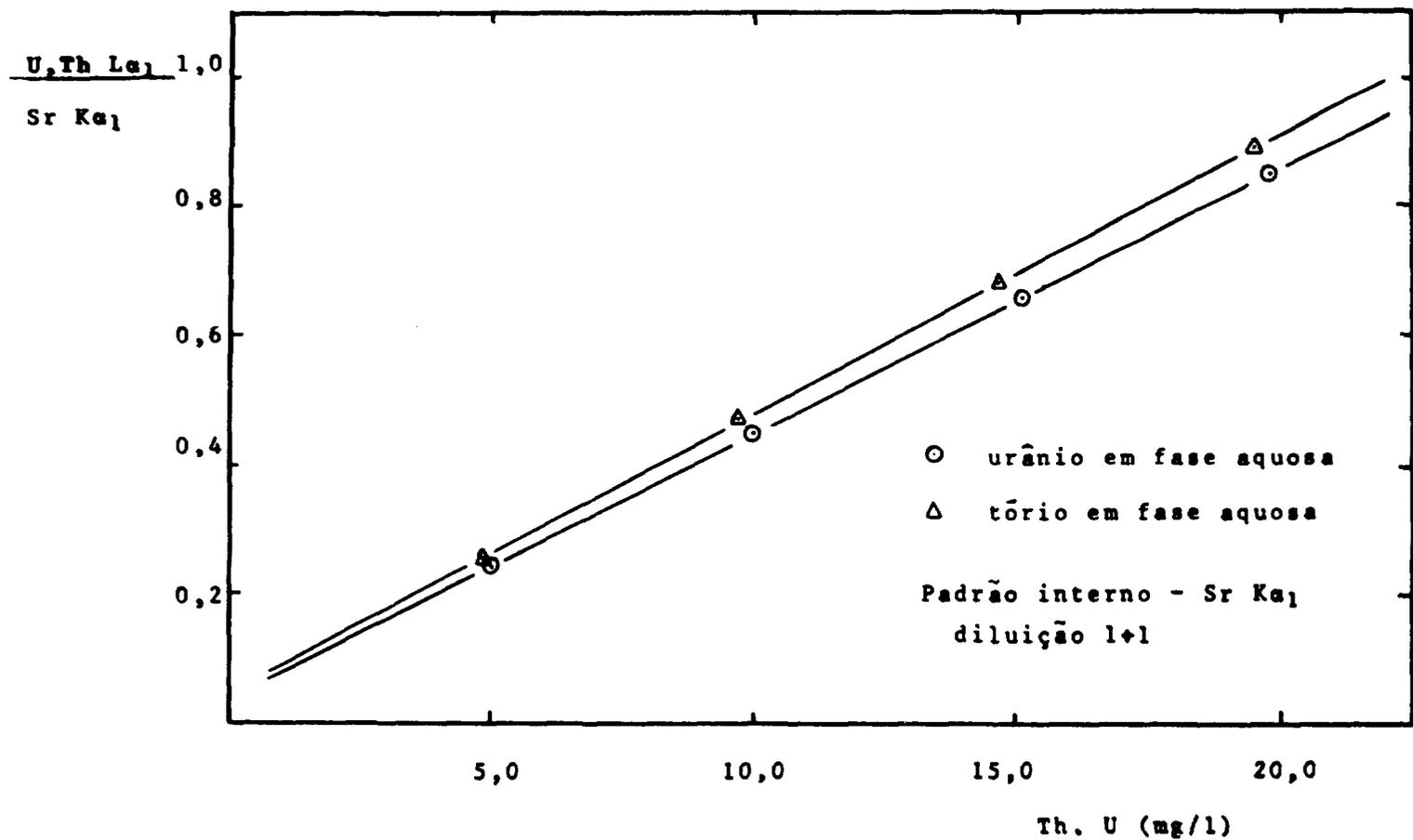


FIGURA 36 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE U E Th POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

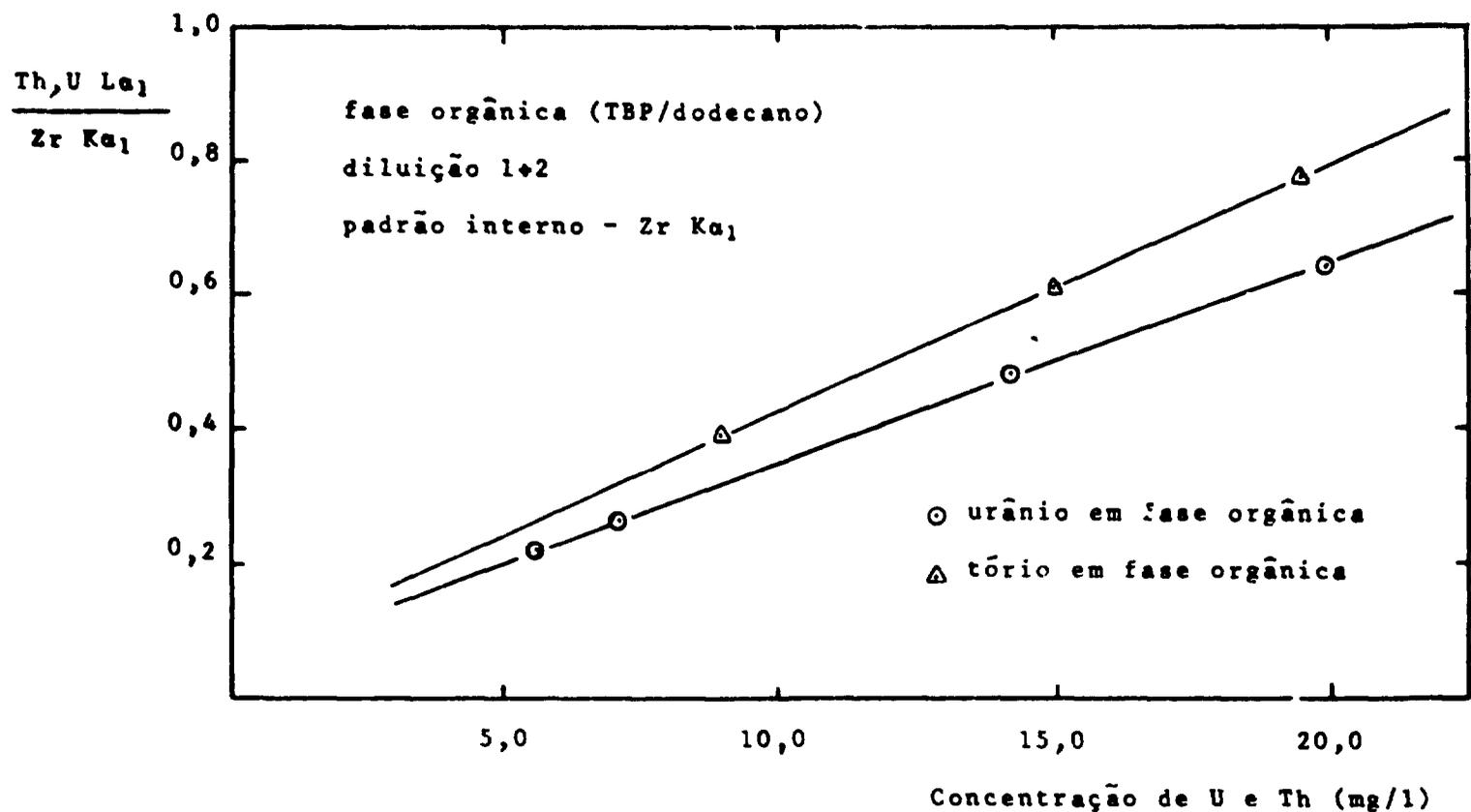


FIGURA 37 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE U E Th EM FASE ORGÂNICA, POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

B. Cromatografia Gasosa

A análise por cromatografia gasosa é utilizada no setor de reprocessamento, principalmente para a determinação dos componentes da fase orgânica, assim como dos produtos de degradação devido à radiólise. São determinados, principalmente, DBP, MBP e H_3PO_4 , produtos de degradação de TBP. As análises destas substâncias são de extrema importância, pois formam também complexos com sais de urânio, de difícil reextração em fase aquosa, diminuindo consideravelmente o rendimento do processo.

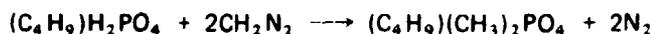
Para a determinação destes produtos de degradação do TBP é necessário que se realize, previamente, uma reação de esterificação, para transformá-los em compostos metilados voláteis. Esta reação de metilação é feita utilizando-se diazometano.

- Síntese de Diazometano

Destila-se o diazometano, aquecendo-se a mistura constituída por KOH-carbitol-éter, em banho maria, a temperatura de 70-75°C, gotejando-se lentamente solução de N-metil-N-nitrosop-toluol-sulfonamida.

- Reação de Metilação

A uma alíquota de uma solução de mono e dibutil fosfato (MDBP), adiciona-se excesso de diazometano e evapora-se em banho maria. Repete-se esta operação até a obtenção da coloração amarela persistente na solução.



- Preparação da Amostra para Medida

Após a transformação do MDBP em produtos voláteis segundo as equações acima, preparam-se as cápsulas de medida, colocando-se uma alíquota de cerca de 5 µl. As cápsulas são em seguida, cuidadosamente fechadas e colocadas num porta amostra para a medida. Utiliza-se como padrão interno o pentadodecano.

- Condições de Medida

Cromatógrafo a gás Perkin-Elmer modelo F 30, amostrador automático, integrador e registrador gráfico,

coluna - fase estacionária - OV225
 material de adsorção - Chr. G. AW-DUCS
 Gás - hélio
 Velocidade de injeção - 17 cm³/min
 Zonas de temperaturas injeção = 250°C
 detecção = 250°C

coluna temperatura inicial = 150°C
 temperatura final = 180°C

Na figura 38 pode se observar um cromatograma da fase orgânica com e sem reação de esterificação.

- Determinação de MDBP

Para a determinação quantitativa de DBP e MBP utiliza-se curvas de calibração, previamente estabelecidas utilizando-se sempre o pentadodecano como padrão. Na figura 39 pode-se observar as curvas de calibração para DBP e MBP (concentração X relação DBP, MBP/padrão) e na figura 40 a curva de calibração para TBP em fase orgânica

C. Densitometria

A densitometria constitui mais um método importante para o controle de tório, urânio, assim como de ácido nítrico em soluções de dissolução do combustível, bem como em diversas outras soluções de processo

De acordo com o "burn up" do combustível obtém-se na dissolução, soluções com densidades distintas cujos valores não podem ser conhecidos teoricamente

A relação de medida entre a concentração e a densidade é dada por:

$$C_M^T = A D_L^T + B T - C \quad (\text{mol/l})$$

onde A,B,C, são constantes determinadas a partir de soluções de processo dependendo da relação Th/U e da concentração ácida; C_M^T é a concentração do elemento M à temperatura $T^\circ\text{C}$, e D_L^T é a densidade medida do líquido à temperatura $T^\circ\text{C}$; essas constantes podem ser previamente estabelecidas usando-se curvas padrão.

Na tabela XXIII estão alguns valores de A, B, C, para determinados valores da relação Th/U.

Tabela XXIII

Valores dos Coeficientes A - B - C em Análises por Densitometria

elemento	Th:U	HNO ₃ (M)	A	B	C
Th	4,65	.	3,462	0,005	4,868
Th	10,0	.	3,767	0,005	5,296
U	.	0,01	3,154	0,001	3,175
U	.	0,16	3,154	0,001	3,191
U	.	0,40	3,154	0,001	3,217
Th	.	0,30	2,475	0,001	2,158

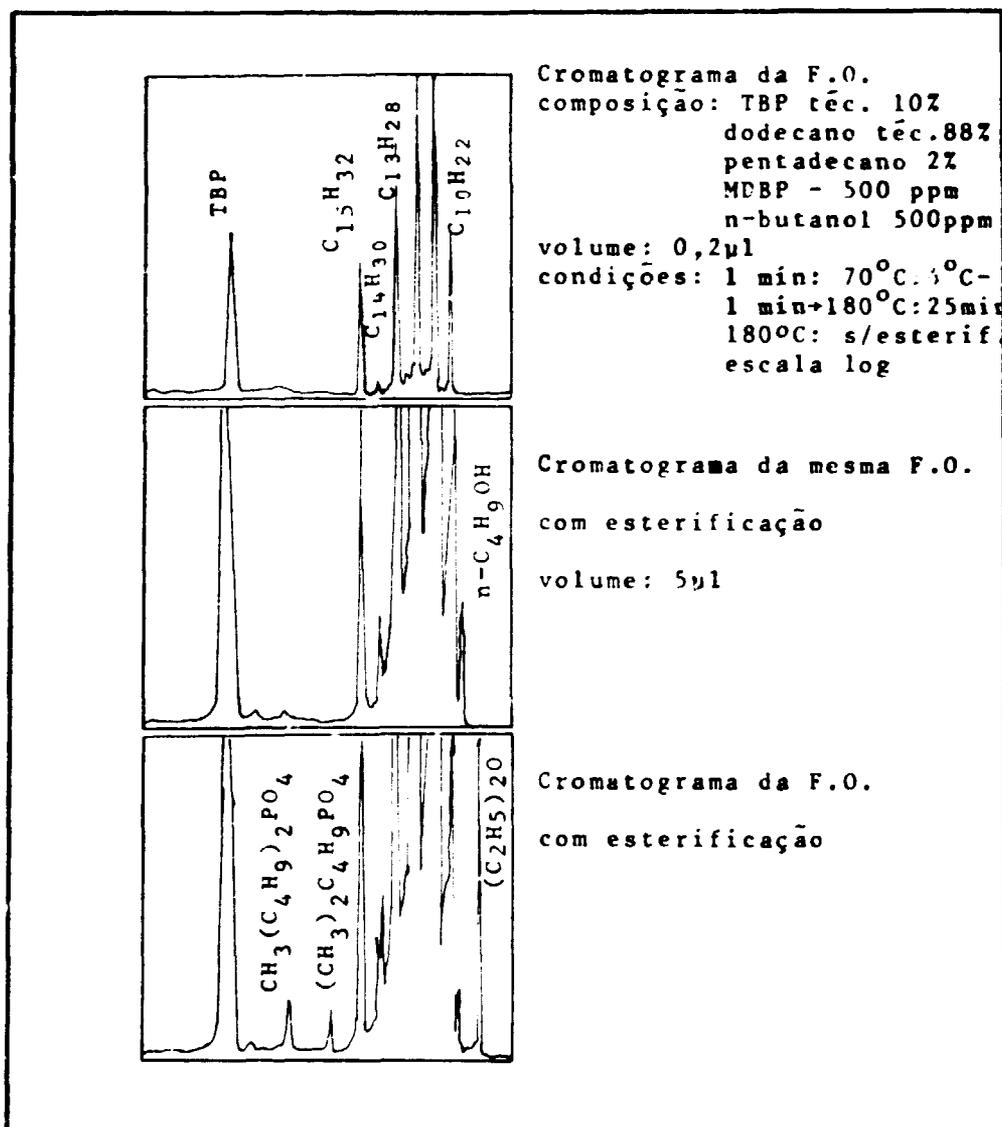


FIGURA 38 - CROMATOGRAMA DA FASE ORGÂNICA

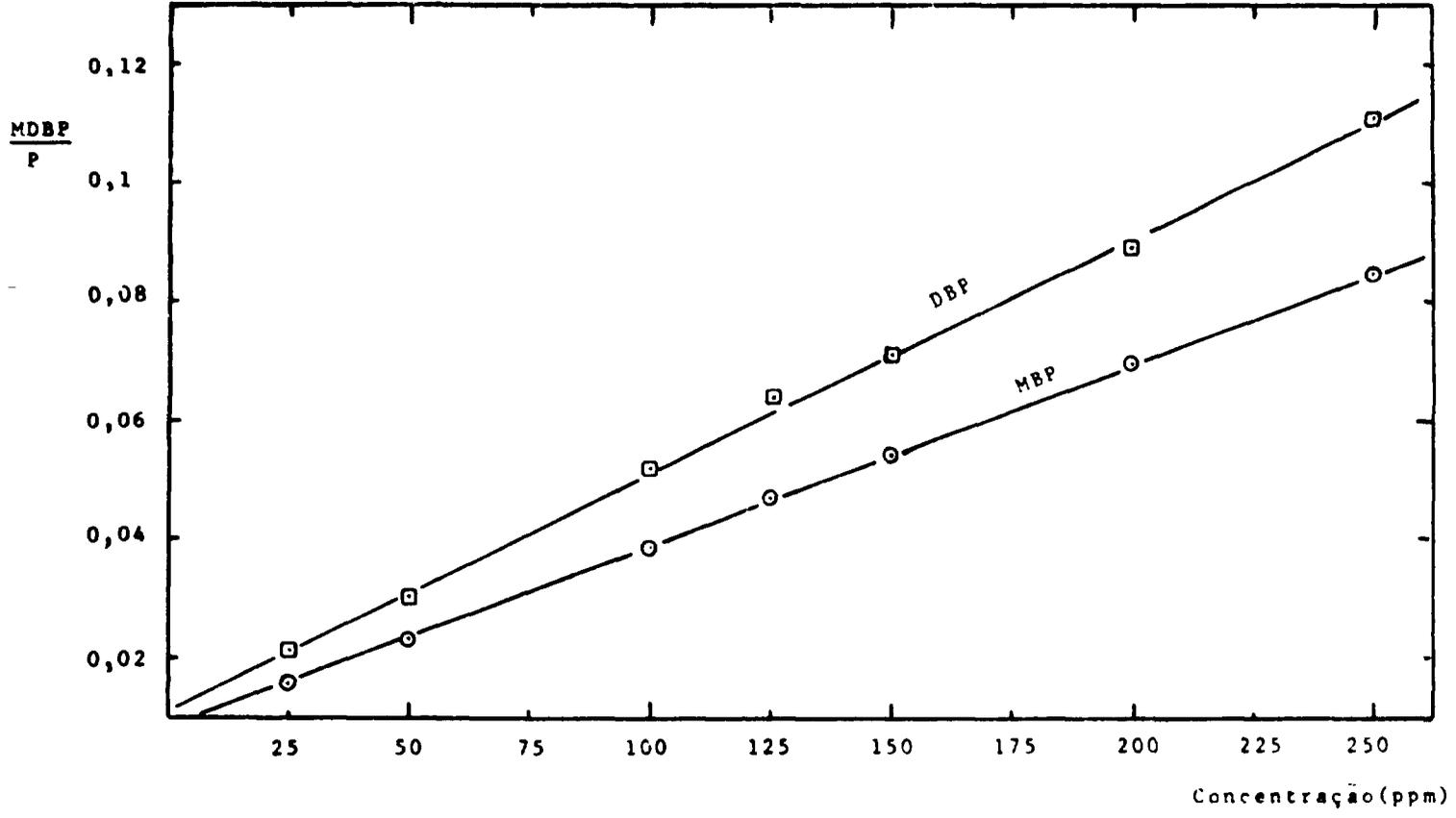


FIGURA 39 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA MBP E DBP, POR CROMATOGRAFIA A GÁS

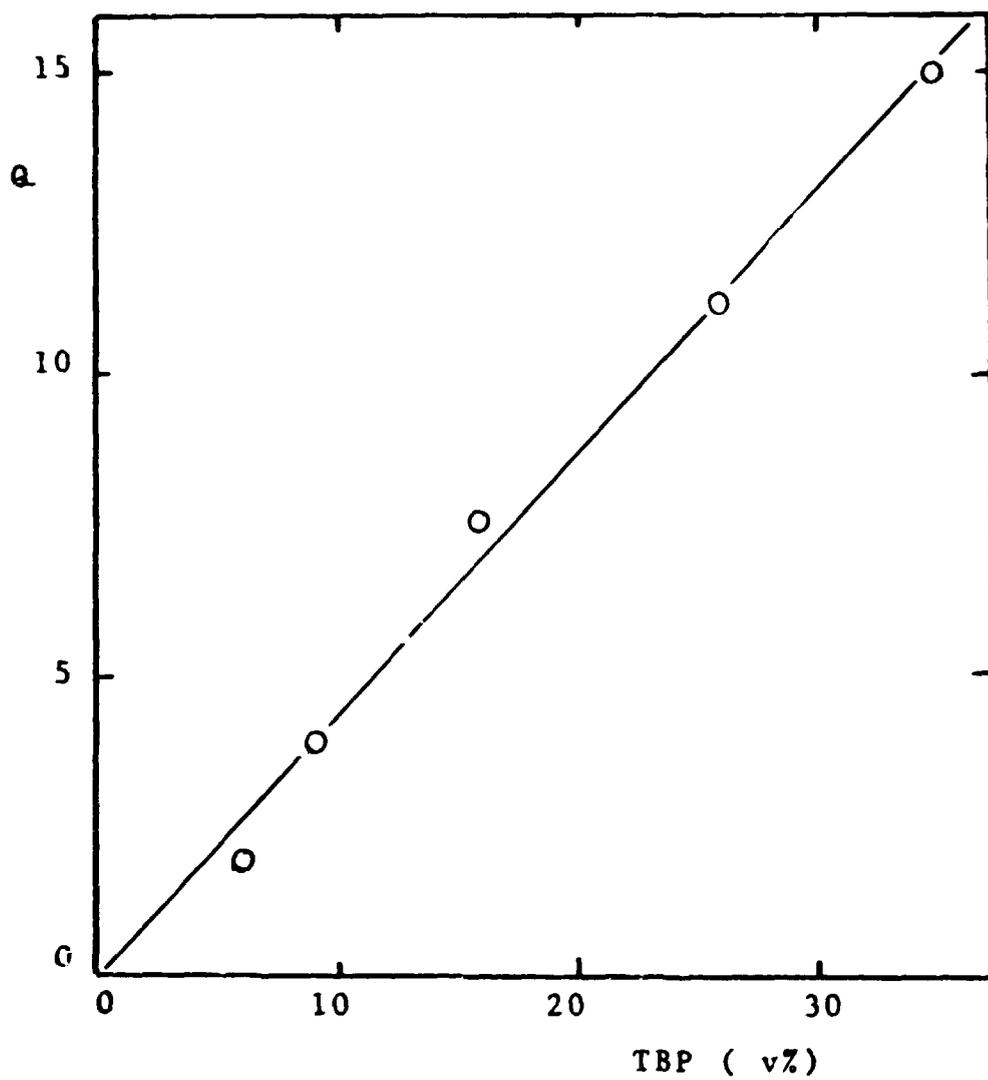


FIGURA 40- DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE
TBP EM FASE ORGÂNICA

D. Espectrometria de Massa Técnica de Diluição Isotópica

A análise por espectrometria de massa usando-se a técnica de diluição isotópica é muito aplicada para a determinação de urânio e plutônio em várias etapas do reprocessamento. As vantagens desta análise nos combustíveis nucleares, são:

- completa independência dos efeitos de outros íons
- uso de separação prévia não quantitativa antes da medida final, com alto poder de descontaminação em outros transurânicos e produtos de fissão
- necessidade de quantidades muito pequenas de U e Pu para análise
- determinação simultânea da relação isotópica e teores de U e Pu

As etapas básicas para a análise por espectrometria de massa usando-se a técnica de diluição isotópica são:

- obtenção e preparação de uma alíquota precisa e representativa de amostra
- adição a amostra de uma quantidade conhecida e precisa de um diluente isotópico
- tratamento químico para obtenção de todos os isótopos com o mesmo estado de valência
- separação de U e Pu ao nível requerido na medida, por espectrometria de massa
- execução de análise e subsequente cálculo

- Preparação da Amostra

A retirada de uma alíquota da amostra e sucessivas diluições constituem, sempre, fontes principais de erro na técnica da diluição isotópica, principalmente, em se tratando de amostras altamente irradiadas. Para alcançar uma boa precisão (0,15% de desvio padrão), tanto a amostra inicial quanto as amostras após a diluição, devem ser pesadas. A massa mínima medida em qualquer ponto do processo deve ser de 100 mg numa balança com desvio de 0,1 mg. Essa medida é recomendada para soluções altamente radioativas. A diluição é sempre feita em ácido (2N ou mais) pois a utilização de água pode causar a formação de polímeros de Pu.

- Diluição Isotópica

A precisão na técnica de diluição isotópica, é dependente do valor real do número de átomos do diluente isotópico adicionado.

Para combustível contendo urânio natural, U-235 e Pu-239, o diluente isotópico mais utilizado é o U-233 ou Pu-242. Para combustível contendo Th, entretanto, existe um problema especial, pois o tório produz por irradiação \rightarrow U-233. Costuma-se selecionar, neste caso, como diluente o isotópico menos abundante na amostra e que permite uma boa separação analítica sem adição de diluente. Com o aumento de irradiação e conseqüentemente acréscimo na formação de Pu-242 no combustível, este isótopo torna-se também menos desejável como diluente.

É importante também a preparação e calibração das soluções isotópicas. Um esquema satisfatório e recomendado, é distribuir alíquotas massa da solução imediatamente após a preparação em ampolas individuais, contendo quantidades tais que o conteúdo total de cada

ampola seja utilizado numa análise. A calibração é feita por espectrometria de massa, por diluição isotópica usando padrões primários de U e Pu.

Outro fator a ser considerado em relação à alíquota é a quantidade de U e Pu a ser tomada para análise. De uma maneira geral, seleciona-se a amostra de tal forma que se obtenha a relação do isótopo principal ao isótopo diluente, entre 0,2 a 5,0. A quantidade mínima de urânio recomendada na amostra é equivalente a 50 µg de U-238, a fim de diminuir o efeito do urânio (branco) do reagente químico, do aparelho e do filamento do espectrômetro.

Tratamento Químico

É necessário a identidade química para assegurar a recuperação total de todos os isótopos durante a separação química. É também porque a produção de íons nos filamentos do espectrômetro depende do estado químico do isótopo. A mistura de amostra e diluente isotópico, é, então, submetida a uma reação química vigorosa para garantir a identidade química dos isótopos. Em geral, costuma-se tratar com ácido perclórico e algumas gotas de HF. A diluição é feita com HCl ou HNO₃ até uma acidez máxima de 2N. Este tratamento tem dupla finalidade: a de dissociar algumas espécies polímeras de U e Pu e a de levar todos os isótopos à valência IV. Muitos laboratórios utilizam também, ciclos de oxidação-redução para obtenção dos isótopos na valência IV.

Processos de separação de U e Pu

Tanto a extração com solventes quanto a troca iônica são procedimentos muito empregados na separação de U e Pu.

1. Extração com Solventes

O método de separação combinada de U e Pu e subsequente análise utilizando triplo filamento é particularmente empregado para combustível com baixo enriquecimento em U-235 onde a razão U total/Pu total está entre 10 e 500. Neste método U e Pu são oxidados à valência IV com permanganato de potássio e extraídos como complexos de trinitrato de tetrapropil amônio. O Pu é reduzido a Pu III pela adição de iodeto de tetrahexil amônio na fase orgânica e reextraído com HCl. A fração de U que é reextraída juntamente com o Pu é controlada pela normalidade do HCl.

2. Troca Iônica

A separação por troca iônica é baseada principalmente na troca aniônica em meio HCl ou HNO₃. O plutônio é reduzido com sulfamato ferroso e depois oxidado a Pu IV com nitrito e percolado em uma coluna de resina aniônica forte equilibrada com HNO₃ 8M. O Pu retido é eluído com HNO₃ 0,5M. A fração de urânio é purificada por troca aniônica em HCl 6M.

Análise por Espectrometria de Massa

Os princípios básicos envolvidos no processo de espectrometria de massa são:

- formação de íons

- aceleração dos íons
- separação, detecção e medida

Os íons são formados tanto por bombardeamento de moléculas gasosas com elétrons ou por evaporação térmica de íons de amostras sólidas depositadas sobre o filamento na fonte de íons. A aceleração dos íons é feita por um campo eletrostático e a separação iônica ocorre num campo magnético onde os íons percorrem um caminho circular de raio proporcional à raiz quadrada da relação massa/carga. A detecção dos íons e a medida são realizadas através das cargas elétricas produzidas no "target" colocado para interceptar os íons separados.

Os requisitos básicos de um espectrômetro de massa para medida isotópica, são os seguintes:

- um sistema para introdução satisfatória da amostra na fonte de íons
- uma fonte de íons capaz de produzir íons monoenergéticos característicos da amostra e acelerar estes íons para o campo magnético
- um analisador de massa de campo magnético com resolução adequada
- um sistema de detecção de íons (para o caso do sistema termo iônico um sistema capaz de detectar uma corrente de 10^{-12} A)
- um sistema de vácuo capaz de manter o tubo analisador a uma pressão aproximada de 10^{-7} mm Hg.

IV.4 - Automatização de Análises de U e Pu em uma Planta de Reprocessamento

As análises de U e Pu em uma planta de reprocessamento são de grande interesse não só para o operador da planta mas também ao balanço de material físsil durante o processo e a inspeção geral da A.I.E.A.. Para tanto, é necessário dispor de resultados analíticos precisos e rápidos para o controle destes elementos durante as várias etapas do reprocessamento. Assim, muitos Centros Nucleares têm estudado vários sistemas para automatizar tais análises numa planta de reprocessamento. O Centro Nuclear de Karlsruhe (Alemanha) estudou um sistema baseado em análises por fluorescência de raios X e espectrometria de massa que serão descritos a seguir:

O sistema consiste das seguintes partes:

- Preparação automática da amostra
- Espectrômetro automático de raios X fluorescentes
- Laboratório central com um espectrômetro de massa automático para medida da relação isotópica.

A. Análise automática por fluorescência de raios X

Enquanto muitos métodos de análise química para determinação de U e Pu são baseados na interação dos elétrons da camada externa dos átomos, e por isso fortemente influenciados pelo estado químico dos elementos, a técnica de fluorescência de raios X é baseada na interação de raios X com elétrons das camadas mais internas. A radiação fluorescente é específica do elemento e sua intensidade é diretamente proporcional à concentração do elemento. Como o espectro apresenta relativamente um pequeno número de linhas, dispendo-se de um

espectrômetro com boa resolução são raros os distúrbios existentes

Essa técnica pode ser empregada com sucesso em análises de produtos finais de uma planta de reprocessamento com também análises do setor de processamento do combustível. Pode ser aplicada com a mesma precisão na determinação de U e Pu em soluções de processo de uma planta de reprocessamento.

Concentrações de cerca de 100 $\mu\text{gPu/g}$ de solução podem ser determinadas com relativa precisão (1%) mesmo na presença de quantidades de produtos de fissão e outras impurezas e também em presença de cerca de 300 vezes mais U que Pu.

O sistema automático estudado pelo Centro Nuclear de Karlsruhe consta de três componentes principais:

- Preparação automática da amostra
- Espectrômetro automático
- Computador, onde as medidas são convertidas em resultados analíticos por meio de um pequeno programa

Um diagrama completo pode ser visto na figura 41. Além do contador eletrônico e do computador, do controle eletrônico, do teletipo e do espectrômetro, existe um sistema automático de preparação da amostra instalado em uma "glove box" para facilitar o manuseio de soluções altamente radioativas, constando de: uma balança, trocador de amostra com blindagem de chumbo, sistema de pipetagem, sistema de transporte de bequer, magazines para bequer de amostra, bequer de medida e pipetas.

A figura 42 mostra um fluxograma para este processo. As amostras são transportadas para dentro da "glove box" e uma pequena alíquota da amostra é pipetada em um bequer. Para evitar uma possível contaminação as pipetas, assim como os bequers de amostra e de medida são utilizados uma só vez. A massa da solução a analisar é determinada pesando-se o bequer, previamente tarado, com amostra em uma balança eletrônica automática. Este tipo de balança serve também para a pesagem de substâncias altamente radioativas. Em seguida adiciona-se por meio de uma bomba dosadora uma quantidade conhecida de padrão interno. Pesa-se novamente a solução, e se necessário ajusta-se a concentração com ácido nítrico diluído. A amostra, assim preparada, é transferida para o bequer de medida. A sequência total é controlada automaticamente por meio de uma unidade programada que controla também a transferência do bequer de amostra para o trocador de amostra e a remoção de amostras medidas. Quando a amostra alcança a posição de análise, a radiação fluorescente é medida no ângulo característico do elemento a ser determinado. Os ângulos são estabelecidos automaticamente e os dados são transferidos para um teletipo. Este com todos os dados importantes para cada análise específica pode alimentar um computador para o cálculo dos resultados analíticos.

O sistema total pode operar automaticamente, permitindo realizar 4 análises por hora. Podem ser processadas duas amostras ao mesmo tempo: enquanto a primeira amostra é medida, a outra é processada na etapa da preparação automática da amostra. Cerca de 30 minutos após a introdução da amostra no sistema obtém-se os resultados analíticos.

B. Análise Automática por Espectrometria de Massa

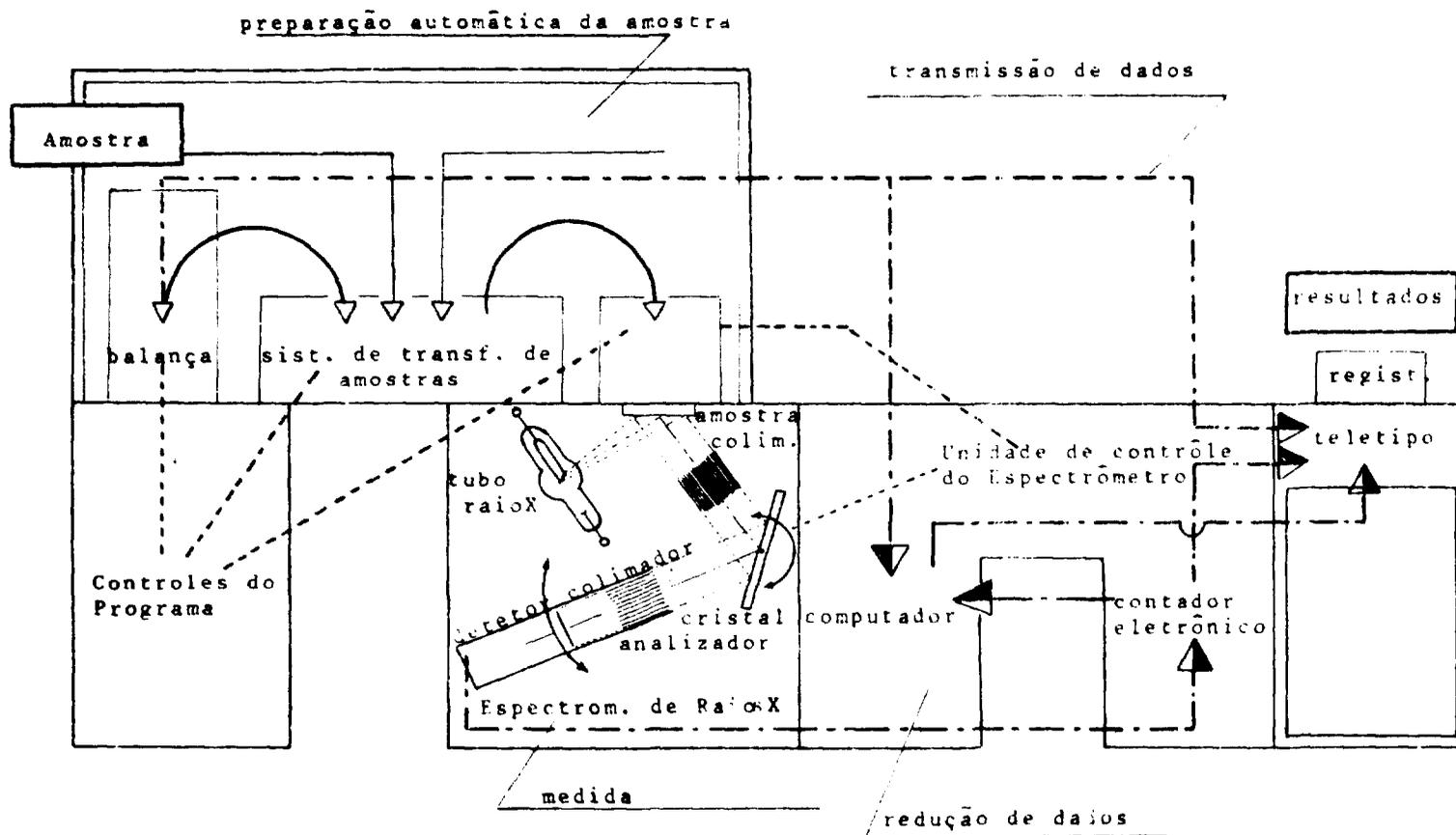


FIGURA 41 - DIAGRAMA DE UM SISTEMA AUTOMÁTICO DE ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

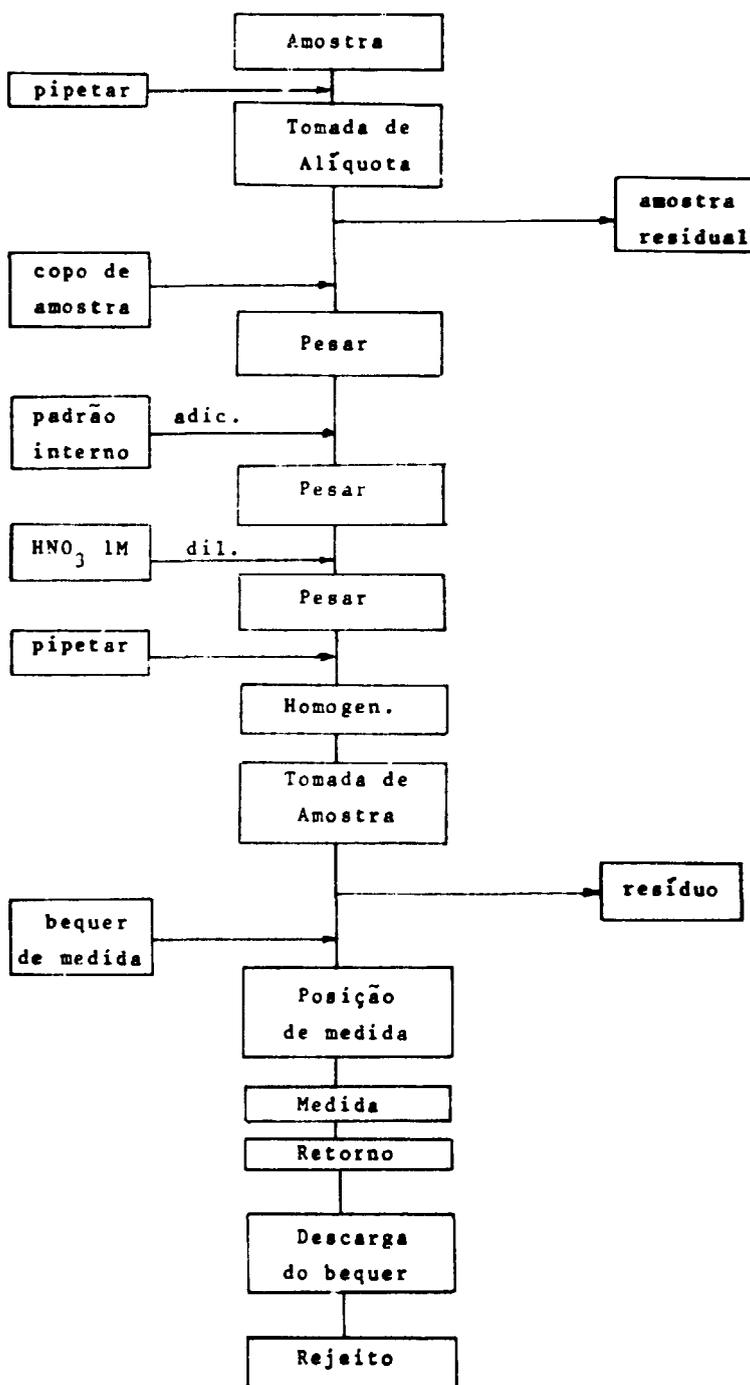


FIGURA 42 - PREPARAÇÃO AUTOMÁTICA DE AMOSTRA PARA MEDIDA DE U E PU POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

Para uma análise por espectrometria de massa, quantidades de U e Pu, da ordem de 2×10^{-6} g cada, podem fornecer resultados precisos. A amostra retirada de qualquer tanque de uma planta de reprocessamento sofre inicialmente uma diluição até a obtenção da concentração ótima para a análise. Acrescenta-se, em seguida, uma quantidade conhecida e precisa de diluente isotópico (Pu-242 e U-233). Um subsequente ciclo redox garante o mesmo estado de valência de todos os isótopos e os elementos interferentes são separados por troca iônica. Cerca de 10 mg de U e Pu purificados são, finalmente, colocados no filamento do espectrômetro para análise. A técnica do duplo filamento é usada para medir primeiro os termo ions do urânio e depois, a temperaturas mais altas, os termo ions do plutônio. A concentração e a composição isotópica são então calculadas a partir das relações isotópicas registradas e da quantidade de diluente isotópico adicionada.

A automatização do processo aumentará consideravelmente a capacidade do sistema assim como melhorará a reprodutibilidade dos dados. Um sistema de análise com automatização total do processo pode ser subdividido em 4 componentes ligados em série:

- preparação da amostra
- processamento químico da amostra
- introdução da amostra no espectrômetro e medida por espectrometria de massa
- processamento de dados.

A figura 43 mostra um esquema de um processo básico de um sistema automático de análise por espectrometria de massa. A amostra é retirada de maneira convencional e sofre em seguida uma diluição precisa até obtenção de uma concentração próxima de 1 ugPu/ml. Podem surgir sérios problemas devido à instabilidade das soluções altamente radioativas nas condições de estocagem. Tais dificuldades podem ser evitadas, e podem se obter resultados analíticos com relativa rapidez, por análise "on-line" com adição imediata de diluente isotópico. Porém, seguindo o conceito de segurança estabelecido pela A I E A, estuda-se um método de amostragem estabilizado o qual permite uma operação "off-line" do sistema. A técnica consiste, resumidamente, em pipetar uma porção da amostra diluída para uma cápsula de alumínio, evaporar cuidadosamente e fechar a cápsula contendo o resíduo. Desta forma a amostra pode ser estocada por um longo período. Para análise, a cápsula é dissolvida juntamente com a amostra.

V. Projeto de Instalações Industriais

Quando se trata de reprocessamento em escala industrial é necessário que haja vários reatores para se fazer um plano, ou melhor dizendo, para que se definam os parâmetros envolvidos na conceituação de uma planta. Em vista desta indefinição, e como colaboração para a instalação do reprocessamento, passa-se a definir alguns critérios e a apresentação de vários problemas que se apresentam no tratamento dos combustíveis irradiados

A concepção de uma instalação de reprocessamento envolve algumas características como, por exemplo, a necessidade de operações por controle remoto, segurança contra radiações e riscos de criticalidade. Estes fatores afetam diretamente na:

- escolha do método químico,
- localização,

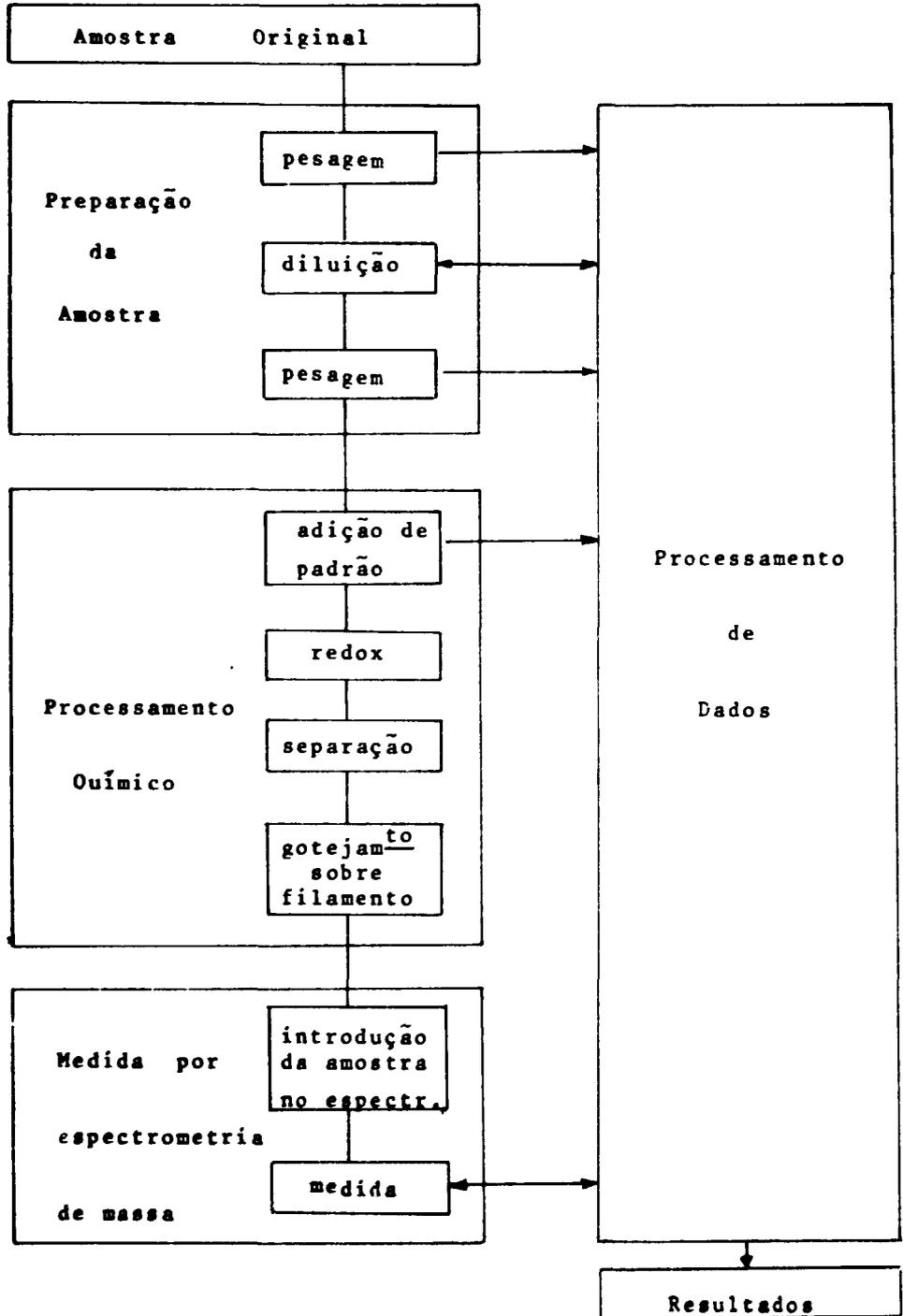


FIGURA 43 - PROCESSO BÁSICO DE UM SISTEMA AUTOMÁTICO DE ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

“layout” e,
escolha do material de construção dos equipamentos

V.1. Objetivos do Projeto

O projeto de uma instalação de reprocessamento visa principalmente a recuperação e purificação dos elementos reutilizáveis existentes no combustível queimado no reator. O sucesso deste projeto dependerá do balanço perfeito entre a segurança e a economia

V.1.1. Segurança

A importância da segurança numa planta de reprocessamento é devida principalmente:

ao risco de espalhamento no meio ambiente de uma eventual contaminação
as dificuldades de descontaminação
aos problemas sociais gerados pelo conhecimento público do fato

Devem ser observados dois aspectos de segurança. O primeiro relaciona-se com a segurança da população em geral, que deverá ser salvaguardada pelo confinamento dos efluentes, de modo que a radioatividade liberada não seja prejudicial. A segunda refere-se à segurança do pessoal de operação da planta

Tomadas as providências para o confinamento da contaminação radioativa, isto é, com blindagens contra a radiação penetrante; com prevenção contra a criticalidade, tudo isto aliado à utilização de equipamentos operados a controle remoto, o trabalho poderá ser realizado com uma margem de segurança quase absoluta.

Normalmente, não se dispõe de dados estatísticos sobre acidentes devido às radiações, em instalações de reprocessamento. Utiliza-se então como critério de projeto a possibilidade máxima de acidente, entretanto, deve-se relacionar também esta probabilidade ao custo da instalação, evitando-se despesas proibitivas na execução do projeto

V.1.2. Economia

Durante a execução do projeto deve-se buscar uma otimização global e com isto consegue-se a minimização do capital, do custo operacional e ainda do custo para tratamento e estocagem dos resíduos radioativos. A minimização do capital implica na obtenção de equipamentos mais simples para a manutenção e em se utilizar um volume mínimo de blindagem para a capacidade de processamento exigida. O custo operacional é baixo, desde que ele seja proporcionado por um processo eficiente e digno de confiança, o qual requer pouca manutenção, baixo consumo de reagentes, preferindo-se processos contínuos onde eles sejam justificáveis.

Nas figuras 44, 45 e 46 pode-se observar as distribuições dos custos, detalhamento destes e relação custo X capacidade em uma instalação de reprocessamento.

V.2. Esquema do Processo

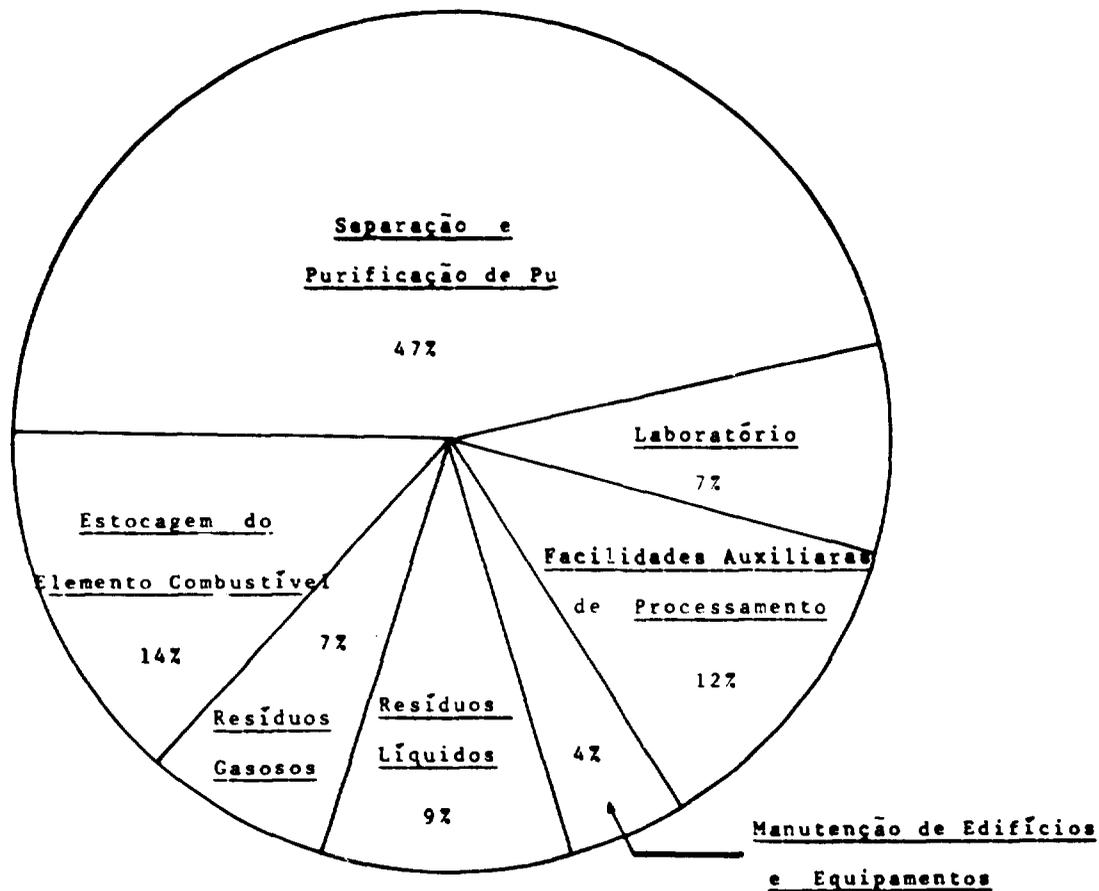


FIGURA 44 - DISTRIBUIÇÃO DE CUSTOS NUMA PLANTA DE REPROCESSAMENTO

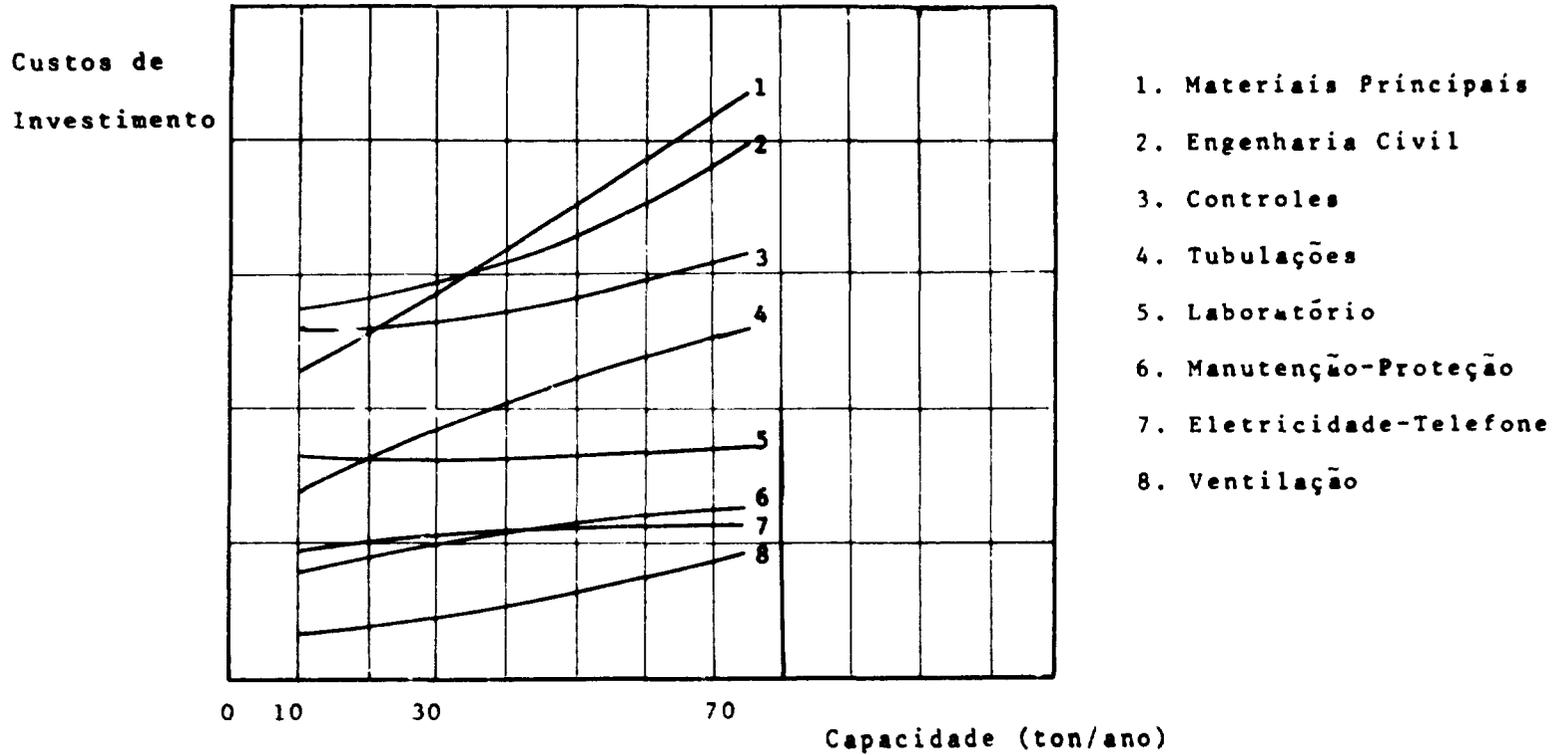


FIGURA 45 - DETALHAMENTO DOS CUSTOS

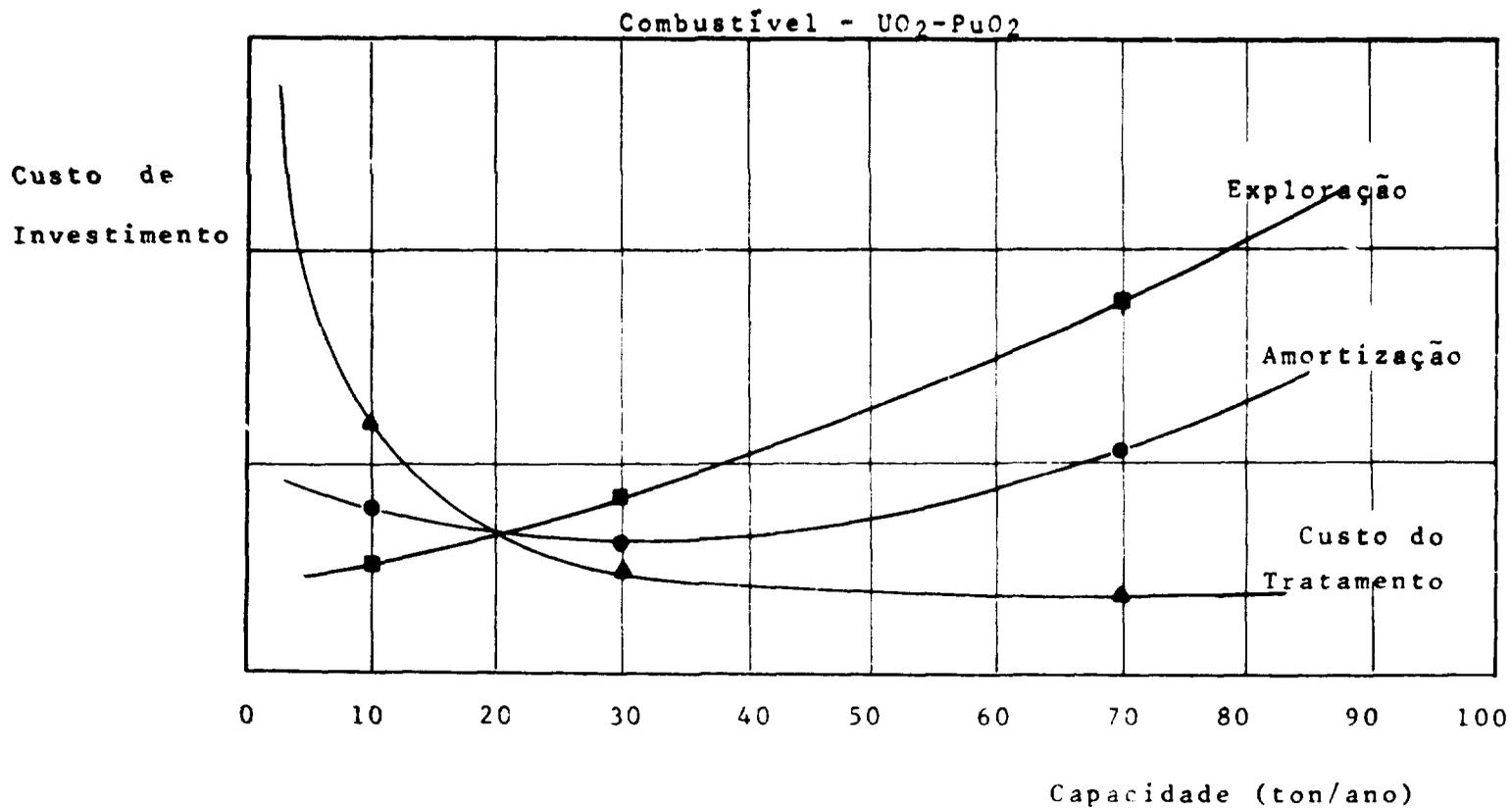


FIGURA 46 - RELAÇÃO CUSTO X CAPACIDADE DE TRATAMENTO DE U + Pu

Está relacionado com a natureza do reator e com a finalidade do elemento combustível a ser refabricado. A composição, "burn up" e a utilização posterior do elemento combustível, são características que devem ser conhecidas antes do estabelecimento do processo

V.2.1. Escolha do Processo

A escolha do método é baseada no tipo de elemento combustível gasto, no grau de descontaminação necessário, no grau de recuperação desejado e no desenvolvimento das várias tecnologias na época em que o projeto está sendo desenvolvido. Nos combustíveis onde o plutônio deve ser recuperado, a utilização da extração com solventes é recomendável devido ao elevado fator de descontaminação desejado. Por outro lado, a técnica de pirometalurgia fornece baixos índices de descontaminação. O TBP é o extractante que tem mostrado, até a presente data, as melhores propriedades para a utilização em qualquer tipo de instalação.

V.2.2. Versatilidade

O fator mais importante para a neutralização do risco financeiro envolvido num projeto de reprocessamento é sem dúvida a flexibilidade do processo. Assim sendo, deve haver a possibilidade de modificações e assimilação de novas técnicas sempre que com isto haja benefícios para o projeto. Um outro aspecto interessante da flexibilidade é que, eventualmente, dependendo do mercado, pode-se aumentar a capacidade da planta e a recuperação de certos produtos, dentre eles, elementos actinídeos, produtos de fissão, etc.

V.2.3. Decisões de Projeto em Processos por Extração com Solventes,

O único processo no qual a experiência, até aqui, permite a generalização e discussão como base de projeto, é sem dúvida alguma a extração com solventes. Ela permite a tomada de posição e decisão do processo global durante o desenvolvimento do projeto de reprocessamento. Mesmo com este tipo de processo há alguns problemas a serem considerados:

- 1) em relação ao solvente
- 2) em relação aos processos de "head end" e de purificação final
- 3) em relação ao tipo de contactadores
- 4) em relação ao número de ciclos
- 5) em relação a recuperação de outros elementos transurânicos e de produtos de fissão

1) Extractante: é uma decisão, atualmente, muito fácil de ser tomada, devido aos bons resultados apresentados pelo TBP. Vários solventes foram estudados em laboratório, porém poucos foram aplicados industrialmente. O que melhor desempenho apresentou, sendo mundialmente aceito, é o TBP. O seu desempenho na extração com solventes pode, em determinados casos, ser melhorada pela utilização de diferentes solventes nos diferentes ciclos. Esta técnica poderá ser utilizada futuramente, porém levando-se em conta a simplificação, o pessoal de operação das instalações prefere a utilização de um único solvente. Na tabela XXIV pode-se observar a relação das principais instalações de reprocessamento, nas quais o TBP é usado como extractante.

2) Métodos auxiliares de purificação: No reprocessamento existe uma relação entre o

processo de extração com solventes e as etapas de pré tratamentos e de purificação final. Esta relação deve ser criteriosamente observada, pois além de influir na descontaminação durante a operação de extração, também influirá nas recuperações desejadas em qualquer ponto do ciclo.

No reprocessamento tem se como regra geral a eliminação dos produtos de fissão nas primeiras etapas do processo. Esta atitude vem da necessidade de se evitar, sempre que possível, complicações indesejáveis nas etapas de disposição de resíduos e também nas etapas finais do processo.

Métodos de pré tratamento dos tipos: precipitação com gelatina e centrifugação das fases de extração foram abandonados por algum tempo no interesse de se simplificar o processo. Entretanto com as atuais facilidades de confecção de equipamentos, tais processos voltaram a ser utilizados em razão da necessidade de obtenção de altos níveis de descontaminação.

A natureza do tratamento final no processo de reprocessamento depende da sua finalidade em relação às etapas posteriores do ciclo de combustíveis. A adsorção com sílica-gel para descontaminação de urânio e a troca iônica para purificação e concentração de plutônio são os processos mais comuns.

Tabela XXIV

Principais Instalações de Reprocessamento que Utilizam TBP como Extractante

País	Local	% TBP	Diluente	Contactado do 1º ciclo	Número de ciclos		Capacidade U _{met} (t/a)
					Urânio	Plutônio	
Bélgica	Mol	30	Tetramero propileno hidrogenado	col. pulsada	3 (último de sílica gel)	2 (últ. TBP ou TLA)	105
França	Mercoule	30	"	mist. decant.	2	3	-
França	La Hague	30	Dodecano	mist. decant.	2	3	-
U.K.	Windscale	20	Querosene	mist. decant.	3	3	1500
U.S.A.	Savannah River	30	n-parafina	mist. decant.	3	3	-
U.S.A.	Hanford	30	n-parafina	col. pulsada	2	3	-
U.S.A.	N.F.S. West Valley New York	30	Querosene	col. pulsada	4	3	300

3) Escolha do Equipamento de Contactação: até o presente momento não se chegou a uma conclusão definitiva sobre o tipo de equipamento de contactação mais versátil em reprocessamento. As opiniões estão divididas entre os que preferem as colunas pulsadas e os que tendem para a utilização de misturadores-decantadores. Por outro lado, alguns contactadores de alta velocidade estão sendo desenvolvidos, como por exemplo o contactador centrífugo de Savannah River (USA) e a versão CEA (França)

De uma maneira geral dá-se preferência a utilização de misturadores-decantadores nas pequenas instalações de reprocessamento, por exemplo células blindadas do tipo Cyrano, Gascogne, Candide (França), etc. Tratando-se de usinas de reprocessamento o equipamento mais indicado são as colunas pulsadas (Hanford, West Valley, Mcl) Para o tratamento de combustíveis altamente irradiados (reatores de alta temperatura), consideram-se as vantagens apresentadas pelo baixo tempo de residência proporcionado pelos contactadores centrífugos.

- Coluna Pulsada

É um contactador líquido-líquido onde a transferência de massa é obtida pela ação de uma pulsação hidráulica sobre os líquidos existentes na coluna ou por meio de uma série de placas perfuradas. Este tipo de coluna é caracterizado pela eficiência de extração.

Devido a sua grande eficiência, as colunas pulsadas são mais compactas que as colunas de recheio e portanto requerem menor blindagem

As variáveis controladas durante a operação de uma coluna de pulso são as seguintes:

- frequência de pulsos
- amplitude de pulsos
- relação de vazão entre as fases
- concentração do soluto e
- propriedades físicas dos líquidos

As variáveis fixadas por projeto, são:

- umectação das placas pelos líquidos,
- escolha da fase contínua
- geometria do conjunto de placas (tamanho, forma da perfuração, porcentagem de área livre e espaço entre as placas)
- altura da secção de placas
- diâmetro da coluna e
- forma da onda de pulso.

As colunas pulsadas são equipamentos constituídos por um tubo vertical contendo, no seu interior um eixo e neste, horizontalmente placas perfuradas convenientemente dispostas. As extremidades interior e superior têm um diâmetro maior que o resto do tubo e constituem os vasos de decantação.

A fase pesada (aquosa) é introduzida na parte superior da coluna, circulando por efeito da

gravidade. A fase leve (orgânica) penetra pela base da coluna e circula em contra corrente. Para que se obtenha um contacto íntimo entre as fases, e como decorrência a transferência de massa, utiliza-se uma pulsação hidráulica. As duas fases são forçadas a passar nas perfurações das placas, misturando-se para formar uma emulsão.

Quando a fase orgânica e a fase dispersante e a fase aquosa a dispersa, a decantação da emulsão verifica-se no vaso inferior. No caso contrário, a fase aquosa será a fase contínua e a decantação se verifica na parte superior da coluna. Na figura 47 pode-se observar o esquema de uma coluna pulsada.

Misturadores Decantadores

As baterias de misturadores decantadores utilizadas em extração com solventes são constituídas por um conjunto de estágios idênticos montados em série. Cada estágio compreende um compartimento no qual as fases líquidas são misturadas e de um outro compartimento adjacente ao primeiro onde a emulsão formada anteriormente sofre decantação. Uma outra finalidade deste último compartimento é a de redistribuir as fases separadas para os estágios vizinhos. Cada fase circula em sentido inverso, de estágio a estágio no conjunto da bateria.

Existem inúmeros modelos de aparelhos, sendo que os mais recentes possuem a forma de um paralelepípedo. O dispositivo de agitação pode ser uma hélice ou uma turbina, o que assegura a mistura íntima das fases e também a sua aspiração no misturador e descarga na forma de emulsão, no decantador. Quando as fases no misturador possuem densidades próximas ou muito variáveis, é preferível utilizar no decantador um dispositivo (mecânico ou pneumático) de regulação da altura da superfície entre a interface das fases aquosas e orgânica.

Para um determinado débito global das fases, as dimensões do misturador e do decantador, de cada estágio, dependem, respectivamente, do tempo de contactação necessário ao estabelecimento do equilíbrio entre as fases e do tempo exigido para a decantação. Utilizando-se TBP a 30%v/v o tempo de contactação necessário para a extração de U e Pu é inferior a 1 minuto. Nas figuras 48 e 49 pode-se ver, respectivamente, o esquema do princípio de funcionamento de um misturador decantador e a nomenclatura utilizada numa bateria, em contra corrente.

Extratores Centrífugos

Durante uma extração em contra corrente a degradação radiolítica do solvente é muito importante, à medida que

- aumenta o volume das fases ativas
- à medida que aumenta o tempo de contacto entre o solvente e a fase aquosa ativa

1 Devido aos inconvenientes acima citados e a necessidade do processamento de elementos combustíveis cada vez mais ativos, os pesquisadores intensificaram a procura de extratores com baixo volume e baixo tempo de contacto. O resultado desta pesquisa foi a utilização dos extratores centrífugos que são baterias verticais de misturadores decantadores. Os estágios de geometria anular são colocados coaxialmente uns em cima dos outros e cada um deles comporta

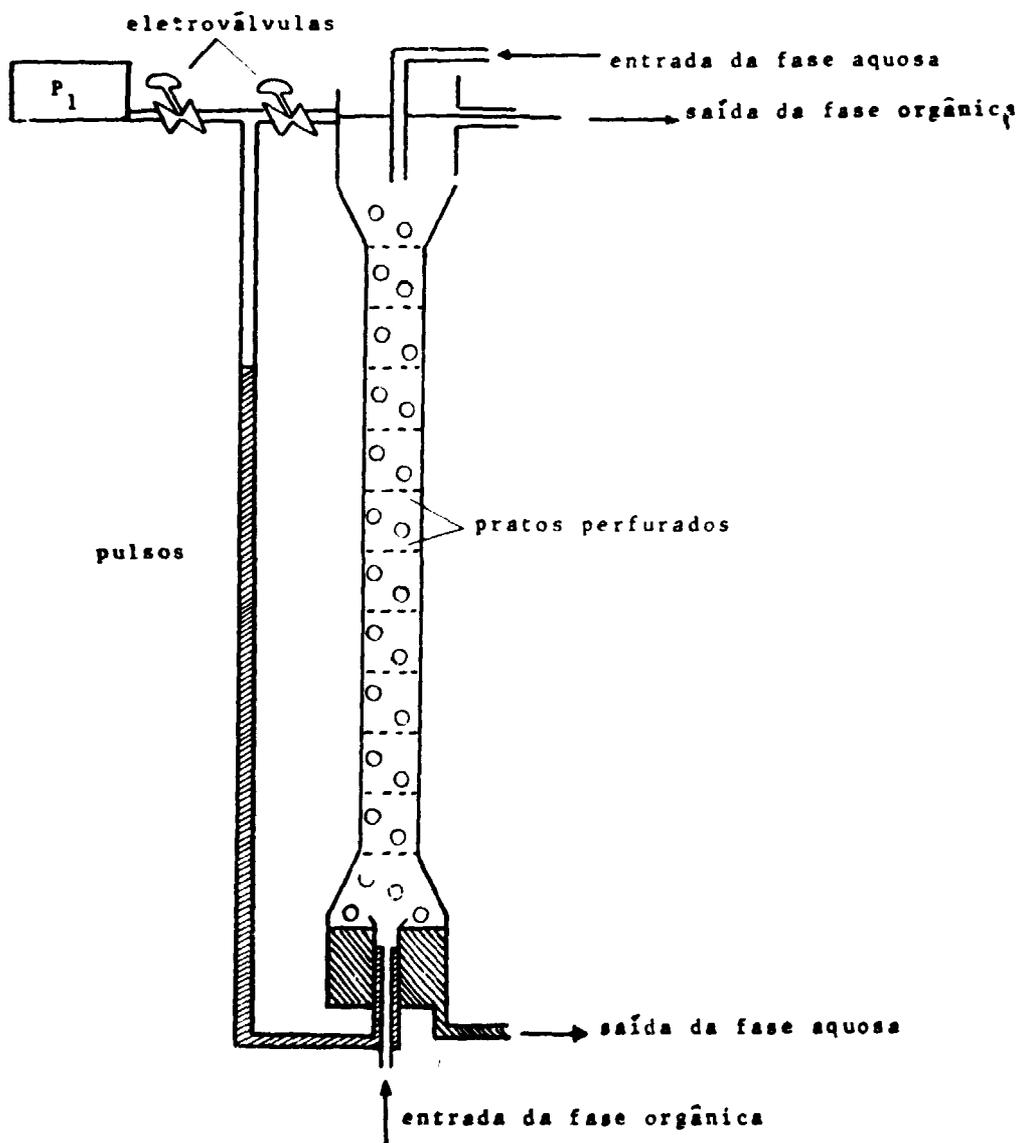


FIGURA 47 - ESQUEMA DE UMA COLUNA PULSADA

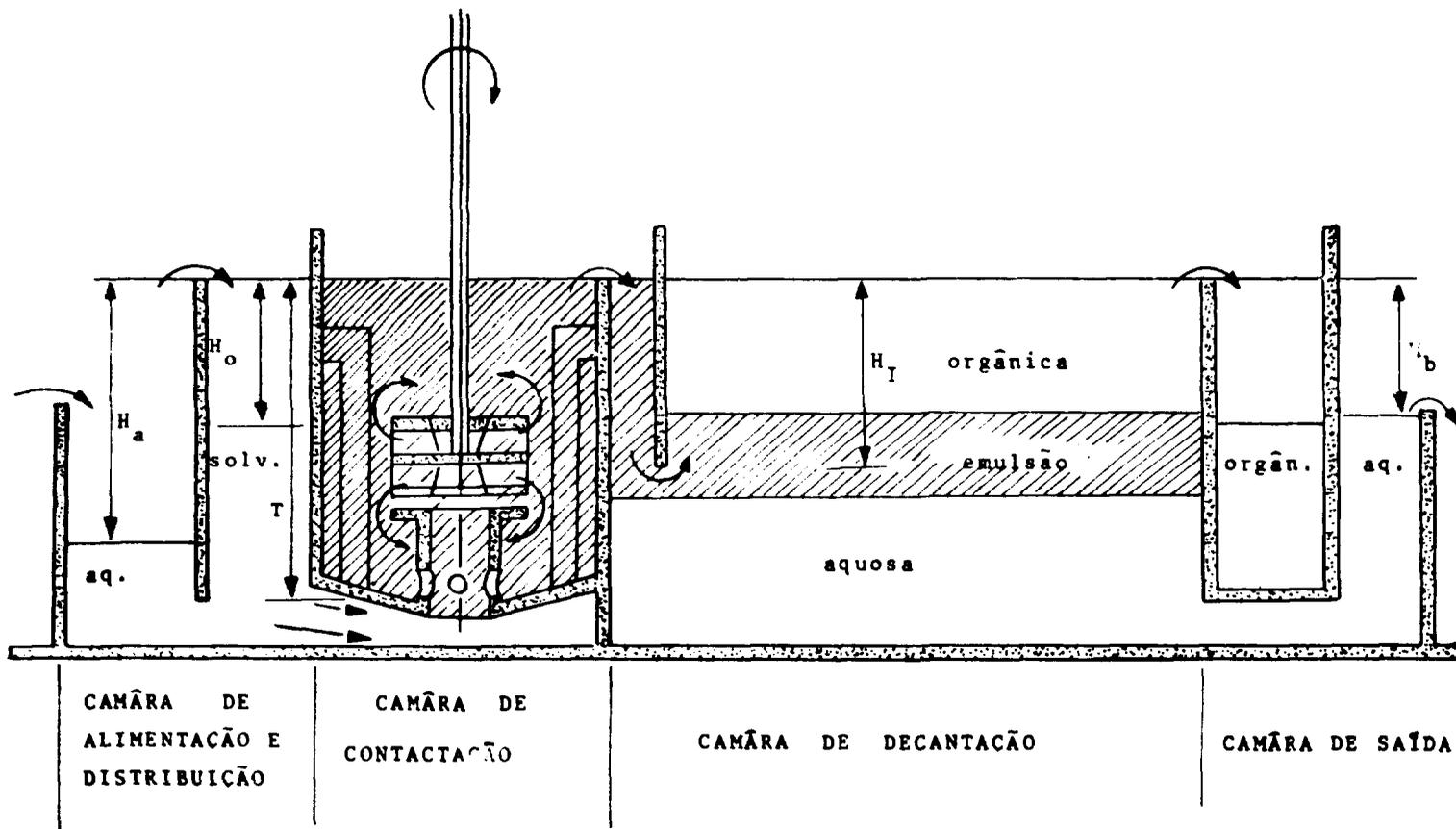


FIGURA 48 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM MISTURADOR-DECANTADOR DE RODA CENTRÍFUGA

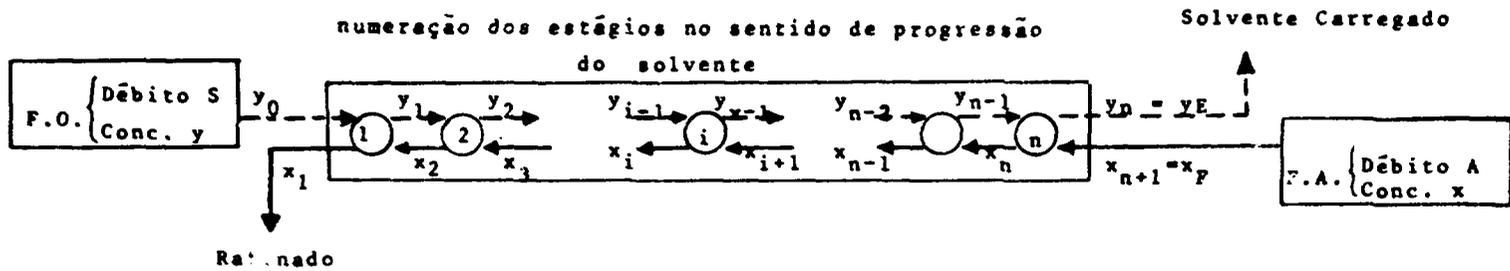


FIGURA 49 - NOMENCLATURA EM UMA BATERIA DE MISTURADORES-DECANTADORES

um misturador e um decantador. O conjunto gira a grande velocidade em torno de um eixo, sendo a gravidade, que é utilizada nos misturadores-decantadores convencionais para a decantação, substituída por uma força centrífuga elevada

O extrator centrífugo apresentado na figura 50 apresenta as seguintes características:

numero de estágios	8
rotação	2000 4000 rpm
diâmetro interior	160 mm
débito global	75 l/h

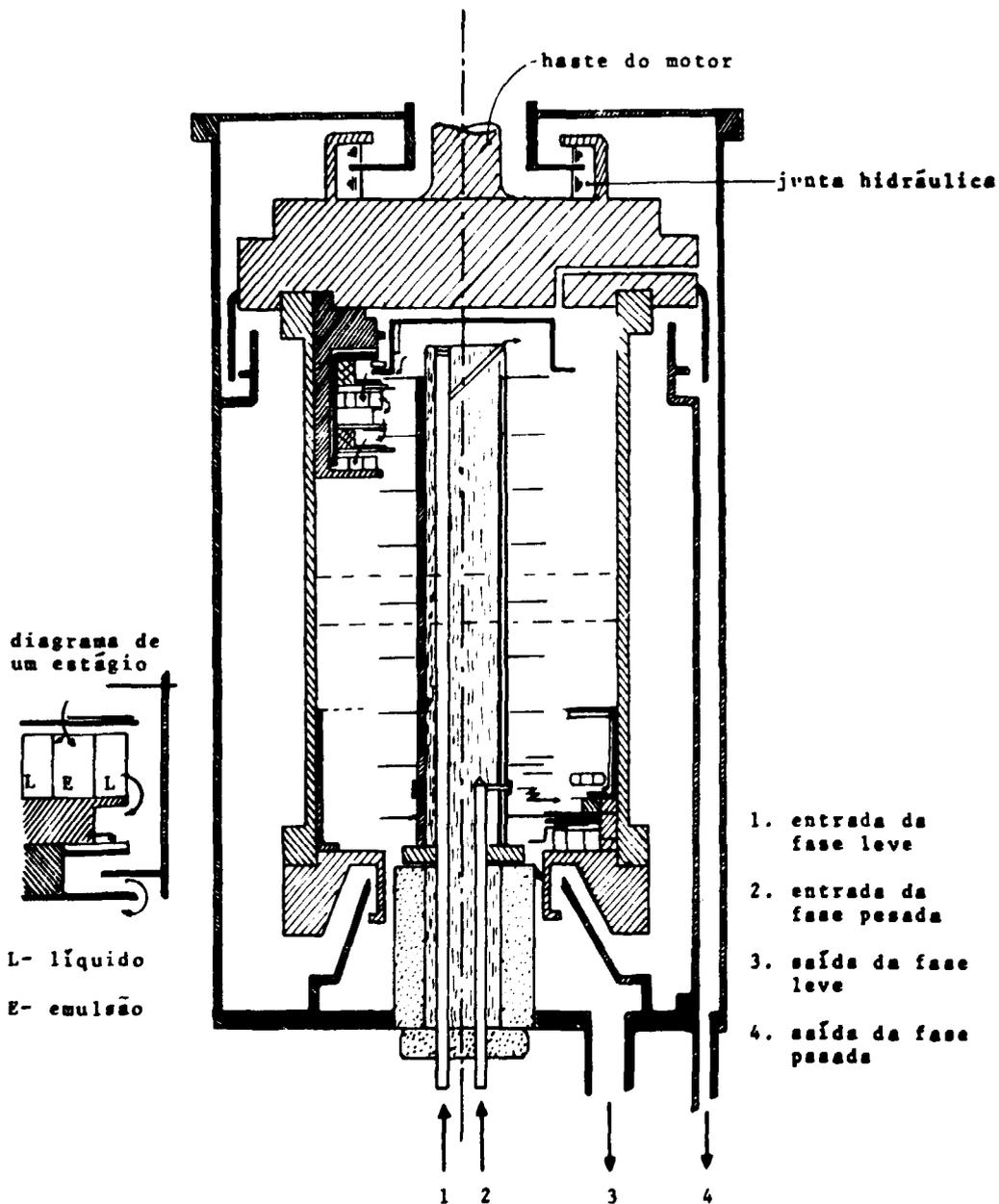
Na tabela XXV mostram-se as vantagens e desvantagens entre os principais equipamentos utilizados para contactação

Tabela XXV

Equipamentos para contactação

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Coluna Pulsada	débito > < volume morto < degradação possibilidade de sólidos em suspensão	paralisação altera o equilíbrio
Misturadores- Decantadores	> eficiência por estágio > versatilidade paralisação não altera o equil.	ausência de sólidos em suspensão ausência de 3ª fase decantação lenta < volume morto
Extrator Centrífugo	<< degradação do solvente < volume morto paralisação não altera o equil	impossibilidade total de sólidos em suspensão

- 4) Escolha do número de ciclos de extração: na maioria dos fluxogramas utilizados em reprocessamento, a partição de urânio e plutônio (ou tório e urânio) é feita no 1º ciclo. Esta partição quando realizada no 1º ciclo, permite uma maior flexibilidade no processamento subsequente. Por exemplo, executando-se a partição no 1º ciclo, obtém-se o máximo de descontaminação em U, com um mínimo de rejeito, porém isto acarretará alguma perda de urânio no 2º ciclo de extração. Por outro lado, esta perda será mais elevada se o Pu sair juntamente com o U do 1º ciclo. De qualquer forma a perda poderá ser recuperada fazendo-se reciclar os rejeitos do 2º ciclo.



**FIGURA 50 - ESQUEMA DO EXTRATOR CENTRÍFUGO DE 8 ESTÁGIOS
TIPO PENDULAR - VERSÃO C.E.A.**

A partição no 1º ciclo pode não ser desejável em todos os casos. Se o U e o Pu forem descontaminados conjuntamente em 2 ciclos, pode-se obter uma melhoria na descontaminação de urânio, porém esta melhoria é obtida às custas de alguma perda de plutônio em virtude da saturação do solvente com urânio.

Observe-se a seguir a distribuição da partição nas principais instalações de reprocessamento, todas elas utilizando o TBP. Tabela XXVI.

Tabela XXVI

Número de ciclos de processo PUREX utilizados em instalações industriais

Usina	Número de ciclos	Partição U/Pu
Marcoule	2	1º ciclo
Savannah River	2	1º ciclo
La Hague	2	2º ciclo
Hanford	3	2º ciclo
Trombay	3	2º ciclo
Windscale	3	2º ciclo

- 5) Recuperação de elementos transurânicos e de produtos de fissão: a decisão sobre quais os elementos transurânicos ou produtos de fissão que devem ser recuperados irá depender dos fatores de utilização dos mesmos. Os produtos recuperados podem ser utilizados ou selecionados como fonte de radiação, fonte de calor ou ainda outras finalidades. A decisão final poderá ser baseada em uma avaliação do potencial de mercado para estes elementos e o custo envolvido na sua separação e purificação. Esta recuperação será somente possível quando o elemento escolhido pode ser separado quase que quantitativamente durante o processo, em etapas as mais simples possíveis.

V.3. Localização da Planta

O local onde será instalada a planta de reprocessamento é determinado pela localização do reator ou reatores cujos combustíveis serão tratados e pela relação desta instalação com os centros populacionais. A planta deve ser construída nas proximidades das fontes de matéria prima, para reduzir o custo de transporte do combustível.

V.3.1. Com Relação aos Reatores

Uma instalação de reprocessamento pode ser projetada para tratar combustíveis de um ou de vários reatores. Na escolha entre uma planta simples ou múltipla, leva-se em consideração:

- natureza dos reatores
- custo de transporte do combustível do reator até a planta
- redução do custo unitário obtido pelo aumento de capacidade
- custo da recuperação de material físsil.

Caso se construa a planta de reprocessamento para atender apenas um reator, ela provavelmente localizar-se-á nas proximidades do reator, para uma economia de custo de capital, de custo operacional e de custo de transporte do combustível gasto.

Para as plantas que tratam combustíveis de vários reatores, deve-se, em geral, escolher uma região determinada pelo custo total mínimo de transporte do combustível queimado. O custo de transporte de combustível consiste do frete, em ambas as direções, para os castelos blindados, custos destes castelos, custo de manuseio, seguro, etc. Este transporte poderá ser realizado por caminhão, trem ou barcaças. Normalmente o mais barato é o transporte por caminhão, porém os limites de carga são baixos e os riscos para o público maiores, devido a densidade populacional ao longo das rodovias.

No caso de a planta recuperar vários tipos de combustíveis, sua capacidade ótima é determinada pelo balanço econômico entre o investimento da planta, custos operacionais e custos de transporte.

Um estudo da Du Pont mostrou que o aumento da capacidade de uma planta de reprocessamento apresenta uma maior vantagem econômica que no caso das plantas químicas convencionais. Isto poderá ser observado na figura 51. Nota-se que o aumento da capacidade produtiva da instalação aproximando-se de 30 toneladas, conduz o custo por kg de urânio, para as proximidades de zero.

V.3.2. Com Relação a População

A segurança do público contra uma exposição radioativa é um dos fatores mais importantes no projeto.

As principais providências visando a segurança da população dizem respeito ao confinamento e a contenção das radiações. A segurança é garantida por meio de proteções sucessivas ou barreiras ao redor da fonte de contaminação radioativa. Uma característica deste confinamento é a diferença de pressão entre a zona interna e externa de confinamento.

O confinamento primário é usualmente a célula de processamento, que poderá ser mantida entre 0,5 a 1,0" H_2O ; o prédio será confinamento secundário com -0,05 a 0,03' H_2O de pressão. O recipiente de processo onde está a solução radioativa é mantido entre 5 a 10" H_2O .

Caso a planta esteja localizada nas proximidades de centros populacionais, poderá ser necessário a contenção de toda a instalação. Isto pode ser feito por intermédio de um vaso metálico semelhante aos existentes nos reatores. Seu custo é elevado, variando de 1 a 4 milhões de dólares.

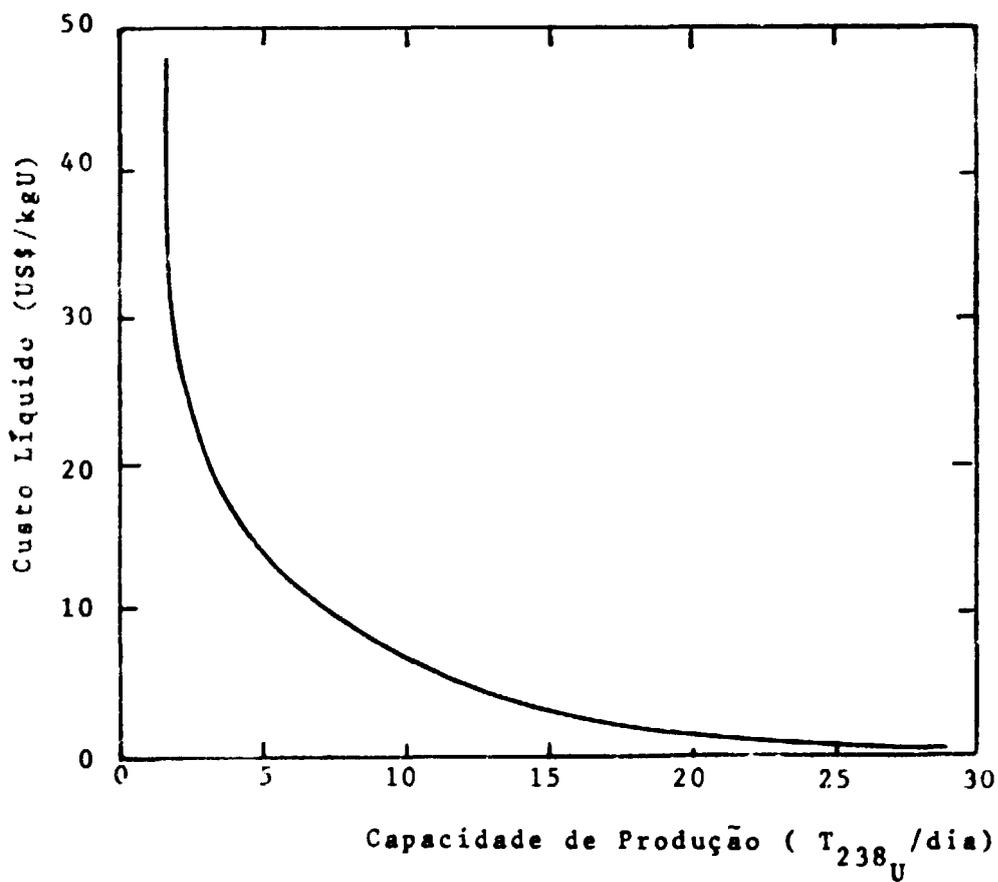


FIGURA 51 - CUSTO ESTIMADO DO TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS DE U-NATURAL X CAPACIDADE DA PLANTA

V.3.3. Com Relação a Climatologia, Geologia e Hidrologia

O clima da região de implantação da instalação é importante devido a necessidade de minimizar a possibilidade de exposição e das enchentes, o que sem dúvida provocaria a dispersão da contaminação em casos de acidentes. A climatologia do local deverá ser estudada pelo menos um ano antes da escolha final da localização da planta

Os dados mais importantes nesta escolha são os seguintes:

- 1) velocidade e direção predominante dos ventos
- 2) estabilidade atmosférica medida pela distribuição vertical das temperaturas
- 3) precipitação pluviométrica

A geologia irá influir no cálculo das cargas de suportaçõ e das blindagens e do confinamento da dispersão de efluentes líquidos radioativos.

A hidrologia do local é importante, principalmente tendo se em vista a necessidade de água fresca e na prevenção da contaminação das fontes de água potável. Durante a investigação hidrológica, todas as restrições ao uso da água devem ser relacionadas.

V.4. "Layout" da Planta

O "layout" de uma instalação de reprocessamento de elementos combustíveis difere da maioria das instalações convencionais pois algumas características especiais devem ser observadas para possibilitar o máximo de aproveitamento, com um mínimo de riscos, naturalmente conjugados a um ótimo de custo.

Tais características dizem respeito, especialmente à atividade, criticalidade e danos de radiação que normalmente, não participam da concepção de instalações químicas em geral. Estas imposições levam o engenheiro a subdividir os trabalhos em áreas:

- 1) de acordo com o nível de atividade
- 2) de acordo com a complexidade mecânica
- 3) de acordo com as funções de processo

Sempre que possível as áreas de alta atividade devem estar confinadas, e o grau de segregação geralmente é função do custo e das vantagens operacionais e de manutenção que advirão desta segregação.

Uma divisão dos trabalhos, baseada na função dentro do processo é geralmente conveniente, sendo sempre mais econômico que um mesmo grupo seja responsável por trabalhos similares, como por exemplo: construção de células blindadas, construção do edifício, etc. É realmente necessário que um grupo seja designado na elaboração e teste dos equipamentos, sempre assessorados pelos detalhes da engenharia de processo.

V.4.1. Sistema de Contenção

Numa instalação de reprocessamento devem ser bem estabelecidas as áreas, a saber:

muito ativas
de média atividade
de possível contaminação
de controle e
de circulação

As áreas muito ativas, medianamente ativas e de possível contaminação irão constituir o sistema de contenção, o qual serve para prevenir a liberação da contaminação radioativa para o meio ambiente. Este sistema é dividido em:

- 1) barreira primária constituída por células, salas ou laboratórios onde existe o maior risco de contaminação.
- 2) barreira secundária projetada para evitar qualquer contaminação ambiental.

Uma provável contaminação pode ser verificada pela ruptura do sistema de filtração dos "offgases", portanto, o sistema de ventilação deve ser projetado com linhas de "by-pass" afim de sanar imediatamente qualquer falha surgida. Devem ser projetados, em série, filtros de turbulência de alta eficiência e com uma localização tal que possa resistir a um acidente máximo possível.

Um sistema de proteção ao fogo é importante e necessário para prevenir a integridade do sistema de contenção.

V.4.2. Blindagem

A blindagem é projetada tendo como base os seguintes fatores:

- a) tipo de radiação
- b) atenuação da radiação gama
- c) dose de radiação gama e fator de "build-up"
- d) tipo de combustível e
- e) outras fontes de radiação.

Quanto ao tipo de radiação, a consideração mais importante refere-se à radiação gama, que é a de maior alcance e portanto a blindagem deve ser calculada com base na dose deste tipo de radiação, pois desta forma são eliminados os problemas associados às partículas beta e alfa.

A intensidade da radiação incidente é função da intensidade da fonte e da atenuação sofrida entre a fonte e o receptor. A atenuação obtida com uma blindagem é uma função exponencial da espessura.

O pessoal das áreas não susceptíveis de contaminação (áreas não controladas) devem receber no máximo 0,1 mR/h de acordo com os máximos permissíveis estabelecidos pela ICRP*. Nas zonas de contaminação provável (áreas controladas) os trabalhos são realizados em células

* ICRP - Comissão Internacional de Proteção Radiológica, órgão da Agência Internacional de Energia Atômica.

blindadas, de modo que os níveis de radiação sejam menores que 1 mR/h. Como decorrência destes conceitos de zonas controladas e não controladas torna-se necessário nas plantas de reprocessamento a associação de um programa de proteção radiológica.

Apesar da existência de materiais mais efetivos que o concreto para construção de blindagens, este é normalmente o escolhido, devido ao seu custo mais baixo. O concreto serve também como material estrutural e auxiliar na prevenção contra os agentes externos.

O "burn-up" e o tempo de resfriamento são os fatores determinantes da espessura da blindagem. O maior nível de radiação é observado nas etapas de "head end", tanto no "decladding" quanto durante a dissolução.

V.4.3. Criticalidade

Os materiais físséis apresentam uma característica, que é mais acentuada quanto maior for a concentração destes num determinado espaço. Esta característica é determinada por uma massa crítica, pois caso ela seja ultrapassada, propaga-se imediatamente e espontaneamente uma reação em cadeia, acompanhada por uma explosão. Esta é muitas vezes menos intensa que aquela provocada por uma bomba atômica, mas é suficiente para irradiar, mortalmente, com neutrons e raios gama todo o pessoal das proximidades, danificando as instalações e contaminando os arredores.

Geralmente a reação pode ser freada por dispersão da matéria físsil, porém os prejuízos permanecem. A massa crítica do U-235 em estado metálico é da ordem de 22,8 kg passando a 820 g em solução aquosa. Estes valores dão uma idéia da importância deste fenômeno: tal massa pode ser facilmente reunida num volume de alguns litros.

Este risco pode ser evitado pelo controle das quantidades e das concentrações (menos de 6 g U-235/l), mas imprevistos são sempre possíveis. O único método infalível baseia-se na fixação da geometria dos equipamentos, isto é, a razão superfície/volume deve ser suficiente para que os neutrons perdidos para o exterior sejam sempre mais numerosos que os gerados por fissão no interior dos equipamentos. Isto evitará a reação em cadeia, quaisquer que sejam as quantidades e as concentrações de U-235.

As formas mais convenientes na fabricação destes equipamentos ditos "sub-críticos" são os cilindros de pequeno diâmetro (menos que 10 a 12 cm). A combinação dos elementos deve ser feita com precaução para se evitar que um neutron gerado em um equipamento possa chegar a um outro nas proximidades. Para evitar esta possibilidade é necessário manter uma certa distância entre os aparelhos.

Estes equipamentos possuem uma capacidade relativamente baixa, são onerosos e não simplificam a tarefa dos engenheiros. Para aumentar suas dimensões e reduzir o espaçamento, sem que a segurança seja prejudicada, usam-se telas absorvedoras de neutrons (boro e cádmio) combinadas com moderadores (água, parafina, madeira, etc), venenos sólidos (anéis de vidro ricos em boro, placas contendo cádmio, etc) e nas soluções venenos solúveis (ácido bórico, sais de cádmio, sais de gadolínio, samário, etc).

Todas estas precauções impostas aos cálculos não evitam totalmente o erro humano,

sendo o mais provável destes, a utilização temporária de um recipiente de geometria incorreta durante manipulações mais ou menos improvisadas. Isto é provável ocorrer durante a limpeza de materiais e durante as operações de recuperação. A maior parte dos acidentes são produto destas condições.

Os principais fatores que afetam a criticalidade são mostrados na tabela XXVII. A figura 52 mostra uma concepção de reator onde evita-se a criticalidade.

Tabela XXVII

Fatores que afetam a criticalidade

Fatores	Motivo
isótopo físsil	determina o número de neutrons produzidos por fissão
geometria	tamanho e forma
massa	número de fissões
moderação	secção de choque de fissão
reflexão de neutrons	reduz a fuga
venenos	absorção de neutrons
homogeneidade	danos de criticalidade
densidade do isótopo físsil	a diluição do físsil aumenta a massa crítica mínima
interação	entre um recipiente e outro

V.4.4. Inventário dos Materiais Físseis e Fértéis

Normalmente é necessário se ter um rigoroso inventário do material físsil e fértil existente nos vários estágios da planta de reprocessamento. Este controle é feito principalmente devido aos seguintes fatores:

- a) controle da Agência Internacional ou Nacional de Energia Atômica
- b) controle de criticalidade durante a operação.

O controle é feito por amostragem nos diversos pontos do processo. No projeto dos recipientes e células, deve-se evitar pontos cegos, para se impedir a retenção de material e falha na contabilização.

V.4.5. Sistema de Resíduos Radioativos

Os efluentes radioativos nas instalações de reprocessamento são normalmente isolados de acordo com a natureza do efluente e do nível de atividade.

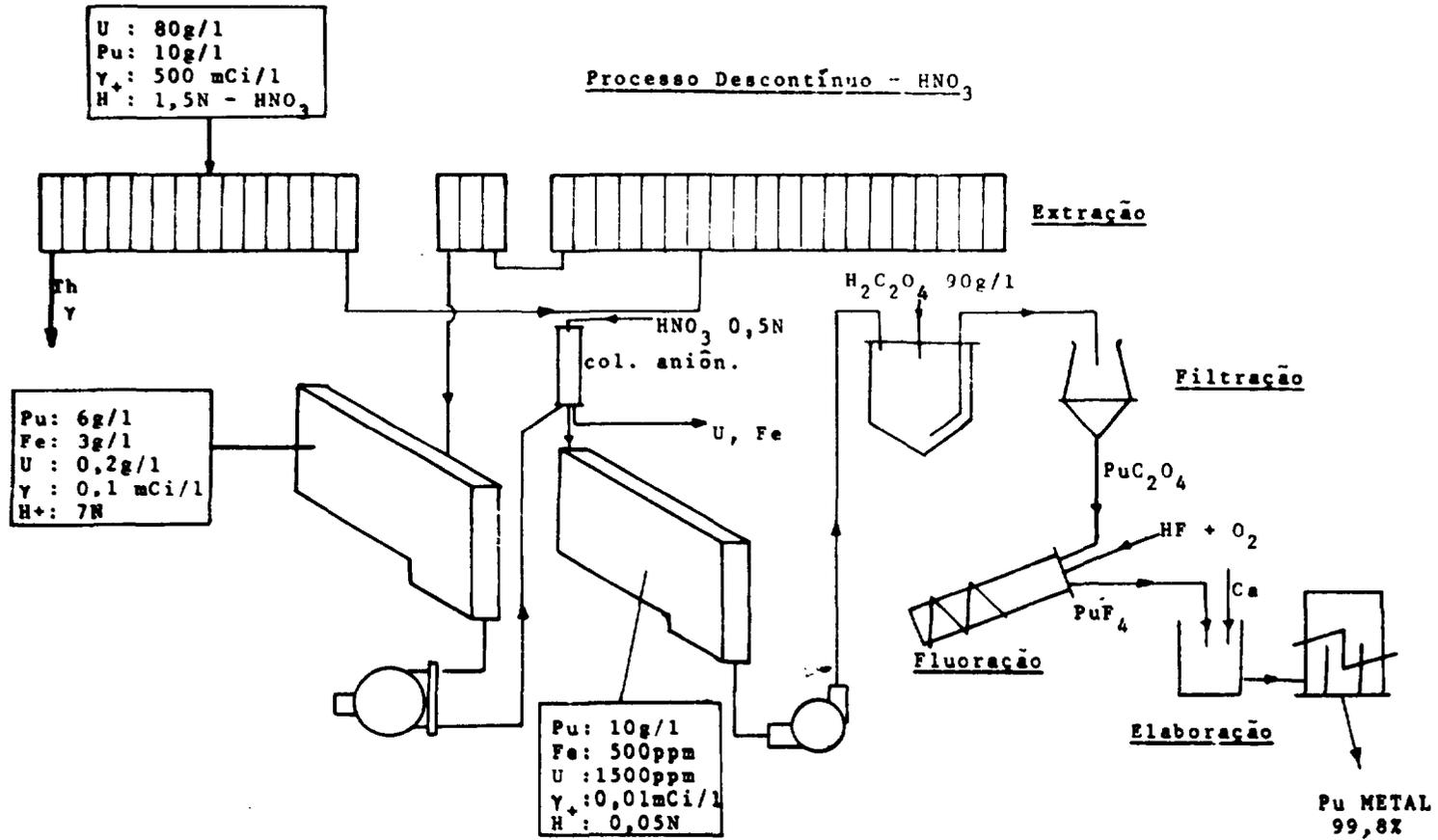


FIGURA 52 - PURIFICAÇÃO DE PLUTÔNIO

O controle do nível de atividade dos efluentes é feito por monitoração, que deve ser contínua para assegurar as condições de operação e evidenciar imediatamente o acidente provocado por contaminação.

A água utilizada na refrigeração e no aquecimento deve ser circulada com toda a segurança na direção de uma torre de refrigeração e em seguida recirculada para a planta. A probabilidade de contaminação da água de refrigeração é maior para os recipientes que possuem circuito com refrigeração e aquecimento alternados.

O sistema de resíduos líquidos deve ser de preferência localizado por baixo da área de operação.

A área de tanques de armazenamento de resíduos radioativos deverá conter, além dos tanques e tubulações:

- a) sistema de "offgases"
- b) estações de desvio
- c) outras facilidades de operação.

As linhas de transporte dos resíduos radioativos devem ser protegidas contra a corrosão e esforços mecânicos. As linhas de transporte de resíduos de alto nível deve ser envolvida por um sistema secundário, de modo que, no caso da ocorrência de vazamentos, os resíduos não escapem para o solo. A utilização de concreto reforçado na forma de calha com placas de cobertura, tem sido satisfatória na contenção de vazamentos de alta atividade.

Os "offgases" são sempre filtrados antes de sua liberação para a atmosfera e existindo iodo presente, este é removido por reação ou por absorção.

V.4.6. Manutenção

Normalmente as plantas são projetadas de modo que a manutenção seja feita por controle remoto ou diretamente. Entretanto deve-se pensar em ambos os tipos de manutenção.

A filosofia de manutenção não depende somente do tamanho da planta e do tipo de combustível tratado. Deve-se, também, levar em consideração o tempo de vida do processo e o nível de radiação em cada fase do processamento.

Consideram-se 3 tipos de ações no caso de ocorrência de falhas dentro da área blindada em uma planta de reprocessamento:

- a) interrupção para duplicação do equipamento
- b) recolocação de equipamento por métodos indiretos ou remotos
- c) reparação por manutenção direta após a descontaminação da área.

A manutenção pode ser preventiva ou corretiva, como pode ser visto na tabela XXVIII onde tem-se exemplos de cada um destes tipos.

Quanto ao processo radioativo, este pode ser "quente ou frio".

Tabela XXVIII

Exemplos de tipos de manutenção

Preventiva	lubrificação periódica das bombas verificação da alimentação entre o motor de uma bomba e seu cabeçote
Corretiva	substituição de um motor queimado Vazamento de uma secção da tubulação substituição de uma válvula defeituosa

V.4.7. Ventilação

O confinamento da radioatividade requer um cuidadoso projeto do fluxo de ventilação da instalação. Deve-se tomar precauções especiais para que a pressão diferencial seja mantida durante certas circunstâncias:

- a) de remoção das coberturas das células
- b) de abertura de portas de blindagem e
- c) no caso de fogo ou explosão (a pressão não deverá permanecer superior à da atmosfera por períodos prolongados)

V.4.8 Tubulação

O dimensionamento da tubulação em uma planta difere daquele feito para uma instalação comum, em virtude da vazão ser freqüentemente muito baixa. Utiliza-se normalmente tubulações de paredes reforçadas e extra fortes.

Deve-se dar aos seguintes itens uma atenção particular durante o projeto:

- a) material da tubulação (aço inox serie 300 para soluções nítricas)
- b) soldas
- c) dispositivos para desmontagem da tubulação por controle remoto
- d) flanges
- e) manutenção (solda e inspeção direta)

V.5. Características dos Materiais Utilizados na Planta

O projeto do equipamento empregado numa instalação de reprocessamento baseia-se em certas considerações especiais como por exemplo:

- 1) escolha dos materiais de construção
- 2) características de projeto devido a presença da radioatividade e da dificuldade na manutenção ou na substituição do equipamento

A escolha do material utilizado é governada pelos requisitos:

- a) proteção contra corrosão
- b) facilidade de descontaminação
- c) proteção contra danos de radiação.

V 5 1. Corrosão

As imposições devidas à corrosão numa planta de reprocessamento são mais severas que as normalmente encontradas em instalações químicas convencionais. Estas restrições são derivadas da exigência de uma longa duração dos equipamentos e também devido ao elevado custo operacional e de controle remoto. Na tabela XXIX tem-se os materiais comumente utilizados em plantas de reprocessamento contra a corrosão.

Tabela XXIX

Materiais comumente utilizados contra corrosão

Equipamento	Serviço	Materiais
recipientes	sol. nítr. conc. menor que 65% em HNO_3	A.I. 309SCb-321-347 304L e Ti
Vasos de dissolução	sol. nítricas	309SCb-347-304L
serpentinhas	evaporação	309SCb e 304L
tanques	ajuste da alimentação	347
tubulação	processo, ventilação e instrumentação	347-304 ou 304L

V.5.2. Facilidade de descontaminação

Um material de construção facilmente descontaminável deve possuir 2 qualidades:

- 1) ser muito resistente à corrosão frente aos agentes de descontaminação
- 2) ser liso e não poroso para não absorver ou adsorver radioatividade

Normalmente os agentes de descontaminação incluem na sua composição HNO_3 (10%) e NaOH (10%), com possíveis adições de agentes oxidantes, redutores, complexantes, etc. As linhas são usualmente de aço inoxidável tipo 304 ou 347, polietileno ou ainda com revestimento de tinta vinílica. Nas áreas onde a radioatividade não é elevada, os pisos e as

paredes são normalmente de vinil, asfalto, tintas vinílicas ou material com seda em sua composição.

V.5.3. Danos de Radiação nos Produtos Químicos e Equipamentos

Os efeitos da radiação sobre os materiais de processo são muito complexos para serem discutidos em detalhe. Geralmente os materiais inorgânicos são pouco afetados pelas radiações; assim sendo, um equipamento metálico pode ser usado sem dificuldades. Os materiais orgânicos, contudo, estão sujeitos a uma série de alterações e sua utilização deve ser evitada tanto quanto possível.

Os danos sofridos pelos materiais orgânicos são função:

- a) do grau de exposição frente à radiação
- b) da presença ou ausência de oxigênio e/ou água
- c) da estrutura química.

V.5.4. Equipamento Radioquímico (Células ou "Canyons")

No projeto do equipamento é desejável:

- 1) flexibilidade de utilização
 - a - alimentação e descarga adicionais
 - b - aquecimento e/ou refrigeração
- 2) facilidade de descontaminação
 - a - eliminação de cantos vivos que possam reter soluções ativas
 - b - uniformidade interior, principalmente das soldas
 - c - dispositivos de aquecimento e circulação da solução de descontaminação

V.6. Execução do Projeto

Excetuando-se algumas dificuldades de comunicação entre o cliente e o executante do projeto de uma planta de reprocessamento, o restante é idêntico ao das outras instalações industriais. As dificuldades apontadas são decorrentes da falta de conhecimento por parte do desenhista dos requisitos exigidos pela presença da radioatividade.

Outras dificuldades adicionais são provocadas pelos múltiplos detalhes que devem ser levados em consideração para que a planta opere dentro dos limites de segurança e sob condições por controle remoto.

V.6.1. Projeto Conceitual

É o responsável pelo estabelecimento dos critérios subsequentes de projeto e de construção. Dentre os fatores levados em consideração nesta fase destacam-se:

- 1) dados do combustível (composição-tipo)
- 2) 'burn up' estimado
- 3) cálculo das atividades
 - atividade geral e calor gerado
 - produtos de fissão
- 4) avaliação do Pu produzido
- 5) capacidade da planta
- 6) dados de laboratório
 - "flowsheet" químico e material
 - balanço térmico
 - alternativas de "flowsheets"
- 7) filosofia de manutenção
- 8) equipamentos (informações para o projeto)
- 9) disposição das células (linhas simples ou paralelas)
- 10) equipamentos mecânicos especiais (pontes rolantes, manipuladores, instrumentação "in line", amostragem ponto de diluição e transporte -, recipientes blindados de transporte, sistema de proteção contra fogo e filtros "offgases")
- 11) disposição de resíduos
- 12) ventilação
- 13) pessoal (acesso, roupa de proteção, vestiários, controle de entrada e saída, número: manutenção, mecânica, química analítica e proteção radiológica)
- 14) especificação e seleção de equipamentos e materiais
- 15) controle de criticalidade
- 16) custo estimado (matéria prima, prédio, equipamento, instalação, operação, força, água, manutenção e reparos, depreciação, despesas gerais e de produção)

V.6.2. Projeto Preliminar

O projeto preliminar é utilizado como base para o contrato de construção, tornando possível uma estimativa de custo com uma precisão de aproximadamente 15%.

O projeto preliminar envolve:

- 1) "Flowsheets" detalhados
 - processo
 - ventilação e sistema de "offgas" do prédio
 - serviços
 - sistema de disposição de resíduos
 - engenharia (válvulas, instrumentação e estimativa das necessidades de dutos e tubulações)
 - equipamentos (tamanho e localização em elevação)
- 2) Edifício
 - blindagem
 - contenção
 - tamanho
 - forma

posição das fontes radioativas

- 3) Estimativa do custo para decidir:
 - continuar o projeto de construção
 - revisar o projeto
 - abandonar o projeto

V 6.3. Projeto de Construção

Nesta fase processa-se a transferência das especificações aprovadas no projeto preliminar para os desenhos definitivos de construção. A programação do projeto poderá ser feita utilizando-se métodos de controle como por exemplo pelo Critical Path Method (CPM)

Procede-se a execução detalhada dos desenhos de:

- fabricação
- instalação
- sistemas
- equipamentos e do
- edifício

1) Construção da Instalação

A responsabilidade de inspeção durante a construção e organização de uma instalação de reprocessamento é importante, principalmente para assegurar uma operação satisfatória.

Durante a construção estabelece-se uma programação para se obter o fiel cumprimento dos objetivos visados.

Deve-se controlar:

- a) aquisição de materiais
- b) revisão de desenhos, seleção de equipamentos e ordens de compra
- c) inspeção de fabricação no local e fora dele, incluindo-se as qualificações dos fabricantes
- d) liberação final, testes de vazamentos e de pressão
- e) demonstrações de operação

2) Operação da Instalação

Esta é a última etapa do projeto. Como a planta irá operar por controle remoto, deve-se verificar rigidamente: limpeza, vazamentos, material, equipamentos e tubulações (correções) e a calibração dos equipamentos.

A operação da planta será iniciada com materiais ou soluções não radioativas até a obtenção de condições ótimas de operação. Neste ponto passa-se a trabalhar com traços de radioatividade. Durante este período cuida-se atentamente de todos os problemas surgidos, principalmente das falhas observadas no equipamento. Nesta fase até o início da operação normal, utiliza-se intensamente a assistência do laboratório e da instalação piloto o que demonstra a utilidade destes últimos como ponto de partida para o desenvolvimento normal do reprocessamento de combustíveis irradiados.

Agradecimentos

Os autores agradecem às Entidades que tornaram possível a realização do estágio dos componentes do grupo de reprocessamento do IEA, bem como aos orientadores deste:

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni - Superintendente do IEA
 Dr Alcídio Abrão Coordenador Geral da CEQ/IEA
 CNEN Comissão Nacional de Energia Nuclear
 CBTN Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear
 AIEA Agência Internacional de Energia Atômica
 M. A Bathellier - CEA/FAR França
 Dr. Baldomero Lopes Perez - JEN - Espanha
 Prof. Dr E Merz - KFA/ICT - Alemanha Ocidental

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ACEÑA M.L. Aplicacion de los detectores de barrera de silício a la determinación de riqueza isotópica en emissores alfa. I. Determinaciones en uranio. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, Madrid, **61-A**(1/2):13-32, 1965.
- 2 - ——— Preparacion de fuentes radiactivas por electrodeposition adecuadas para espectrometria alfa. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Standardization of radionuclides: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna 10-14 October 1966* Vienna, 1967. p.487-97.
- 3 - ——— et alii. *Dosage de traces de plutonium-236 dans le plutonium 238 par spectrometrie α* . Fontenay-aux-Roses, CEA, Centre d'Études Nucléaires, Jul. 1969. (CEA-R-3773).
- 4 - ——— et alii. Dosage d'isotopes du plutonium. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [*Actas del*] *II coloquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, Noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.341-78.
- 5 - AUCHAPT, et alii. Applications de l'extraction par solvant à la concentration et à la purification du plutonium I Marcoule: utilization du phosphate tributylque. 2. La Hague: utilization de la triaurylamine. *Énergie nucl.*, Paris, **10**:181-91, 1968.
- 6 - BAECKMANN, A. Von. Determination of actinide elements by x-ray analysis. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel*. Vienna, 1972. p.33-44.
- 7 - ——— Determination of actinide elements by x-ray analysis. *Siemens Rev.*, Berlin, X-ray and electron microscopy news, **38**(5):22-7, 1971. Special issue.
- 8 - ——— et alii. Automatic analysis of uranium and plutonium in solutions. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical Methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p.329-41.
- 9 - BAILLIE, M G & RYAN, R K. *Development of solvent extraction process for HTGR fuel cycle: Pt. 1. Design of a flowsheet for the recovery of actinides*. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, June 1965. (AAEC/E-139).
- 10 - BARNEY G.S. *Kinetics and Mechanism of Plutonium (IV) reduction by hydroxylamine*. Richland, Wash., Atlantic Richfield Hanford Co., Separations Chemistry Lab., Aug, 1971. (ARH SA-100)
- 11 - BATHÉLIER, A & MADIC, C. Séparation des métaux par extraction. *Bull. Inf. scient. tech. Comm. Energ. Atom.*, Paris, (184):7-18, Sept. 1973.

- 12 · BAUDE L. et alii *Préparation de sources pour spectrométrie alpha* Marcoule, Fr., Centre Nucléaire Industriel, s.d. (Rapport, Service Pu, FI/65)
- 13 · BAUMGÄRTNER, F & FINSTERWALDER, L. On the transfer mechanism of uranium(VI) and plutonium(IV) nitrate in the system nitric acid-water/tributyl-phosphate-Dodecane *J. phys Chem.*, Ithaca, N Y, 74:108-12, 1970
- 14 · BILSTEIN, E. Methods of analysis of un irradiated and irradiated fuel samples at SGAE Seibersdorf. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical Chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel* Vienna, 1972 p 67-70
- 15 · BLANCO, R E et alii Processing of graphite reactor fuels containing coated particles and ceramics. *Nucl Sci Engng*, New York, 20:13-22, 1964.
- 16 · BLOMQUIST, G. Analytical methods for nuclear fuels used at Studsvik. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel* Vienna, 1972. p 157-61
- 17 · BODEN, R.M. & DEMILDT, A.C. Problems encountered in high accuracy analysis of plutonium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971* Vienna, 1972 227-35
- 18 · BODEWIG, F G & KAISER, G. *Dissolution of HTGR fuel particles in nitric acid solutions* Jülich, Kernforschungsanlage, Institut für Chemische Technologie, Feb. 1971. (JüL-733-CT).
- 19 · BRESCHET, C & MICHEL, P. Improvement of the procedure used to treat highly irradiated fuels. In: SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY, London. *Proceedings of the international solvent extraction conference The Hague, 19 Apr 1971*. London, 1971. p.565-76. (CONF-710417).
- 20 · BRODDA, B. G. Simultaneous determination of uranium, thorium, potassium and sulphate in spent reactor fuel by x-ray fluorescence analysis. In: SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY, St Louis, Miss *Proceedings of the 10th meeting* ..., October 18-22, 1971. s.p.
- 21 · ——. Ermittlung der Eichfunktion für die in-line Bestimmung von Uran und Thorium in verschiedenen Prozessströmen der Wiederaufarbeitungs-Versuchsanlage JUPITER Jülich, Kernforschungsanlage, Juni 1973. (JüL-968-CT)
- 22 · —— & HALLING, H. Process control of thorium element reprocessing experiment. In: COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, Luxembourg. [*Processing of the 1st international symposium on CAMAC in realtime computer applications, Luxembourg, 4-6 December 1973* Section III/5 (In Press)
- 23 · —— et alii. *Analytik und materialbilanzierung bei der Wiederaufarbeitung von HTGR-Brennstoffen*. Jülich, Kernforschungsanlage, Institut für Chemische Technologie, Dez.1973. (JüL 1033-CT).
- 24 · BRUNS, L.E. Plutonium-uranium partitioning by a reflux extraction flowsheet. In: SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY, London. *Proceedings of the international solvent extraction conference, The Hague, 19 Apr. 1971*. London, 1971. (CONF-710417; ARH-SA-78).
- 25 · BURGER, L.L. *Comparison of diluents for tributyl phosphate*. Richland, Wash., Hanford Works, Oct. 1950. (HW-19065).
- 26 · —— & FORSMAN, R.C. *The solubility of tributyl phosphate in aqueous solutions*. Richland, Wash., Hanford Works, Apr. 1951. (HW-20936)
- 27 · CATTIN, G. & HUGON, J. Dosage précis d'uranium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of*

- a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971. Vienna, 1972, p.217-25.
- 28 - CHESNÉ, A. L'oxydo-réduction du plutonium dans le traitement des combustibles irradiés. *Bull. Inf. scient. Tech. Commt. Énerg. atom.*, Paris, (127):27-33, 1968.
 - 29 - CLAGETT, F. *Equilibrium relationships for stripping uranium from solutions of trioutyl phosphate and hydrocarbon diluent*. Richland, Wash., Hanford Works, Mar. 1950. (HW-17179).
 - 30 - CLINE, J.E. *Gamma rays emitted by the fissionable nuclides and associated isotopes*. Idaho Falls, Idaho Nuclear Corp., Dec. 1970. (IN-1448).
 - 31 - COENEGRACHT, O. *Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Protaktinium-abtrennung aus Reaktorbrandstofflösungen*. Jülich, Kernforschungsanlage, Institut für Chemische Technologie, Jan. 1972. (JÜL-822-CT).
 - 32 - ——— et alii. Das Head-end des KFA/TBP 23/25-Prozesses. In: REAKTOTAGUNG des Deutsches Atomforum, Berlin, 20-22, April, 1970. Sektion 4.6).
 - 33 - CULLER, F.L. Reprocessing of reactor fuel and blanket materials by solvent extraction. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955*, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.464-83.
 - 34 - CULLER, F.L. & BLANCO, R.E. Dissolution and feed preparation for aqueous radiochemical separation processes. In: UNITED NATIONS, Geneva. *Proceedings of the second United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958*. v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.259-90.
 - 35 - CULLER Jr. F.L. & BLANCO, R.E. Advances in aqueous processing of power reactor fuels. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held at Geneva, 31 August - 9 September 1964*, v.10: Nuclear fuels. 1. Fabrication and reprocessing. New York, 1965. p.316-27.
 - 36 - DEAL, R.A. & CHANDA, R.N. *Rapid source preparation technique for high-resolution alpha particle spectroscopy*. Idaho Falls, Idaho Nuclear Corp., Apr. 1967. (IN-1081).
 - 37 - DERRIEN, C. et alii. *Étude du traitement des combustibles ThC₂-UC₂ issus de réacteurs a haute temperature*. Saclay, CEA, Service Central de Documentation, Août 1969. (CEA-R-3754).
 - 38 - DYRSSEN, D. et alii. eds. *Solvent extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August - 1 September 1966*. Amsterdam, North-Holland, 1967.
 - 39 - FAUGUERAS, P. Le traitement des oxydes mixtes de plutonium et d'uranium irradiés. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [*Actas del*] *II coloquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.3-36.
 - 40 - ——— & TALMONT, X. *Les appareils d'extraction utilisés dans le traitement des combustibles irradiés*. Saclay, CEA, Centre d'Études Nucléaires, 1960. (CEA-1427).
 - 41 - FERNANDEZ, N. Enrobage bitumineux des bones de traitement des effluents radioactifs: réalisation industrielle. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [*Actas del*] *II coloquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.133-55.
 - 42 - FERÑIS, L. M. et alii. *Combustion-dissolution experiments with irradiated graphite-base reactor fuel containing carbon-coated thorium-uranium dicarbide particles*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Sep. 1963. (ORNL-TM-688).

- 43 FLAGG, J F , ed *Chemical processing of reactor fuels* New York, Academic Press, 1961.
- 44 FLANARY, J R. Solvent extraction separation of uranium and plutonium from fission products by means of tributyl phosphate In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August 20 August 1955*, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956 p 528-31
- 45 ----- et alii *Purex process - Second uranium cycle (CT 51): quaterly report* Washington, D C , Office of Technical Services, Dep Commerce, Aug 1951. (CF-51-8-86)
- 46 FLETCHER, J M Chemical principles in the separation of fission products from uranium and plutonium by solvent extraction. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August 20 August, 1955*, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956 p.459-63.
- 47 GASCO, L *Teoria y practica de la cromatografia en fase gaseosa* Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1969. (Publicaciones científicas)
- 48 GETOFF, N. & BILDSTEIN, H. Molecular plating. 4. A rapid method for the electrodeposition of plutonium *Nucl Instrum. Meth.*, Amsterdam, **36**:173-5, 1965.
- 49 GLASSTONE, & SESONSKE, A *Ingenieria de reatores nucleares* Trad. M. Carreira. Barcelona, Reverte, 1968.
- 50 GLOVER, K M Preparation and calibration of alpha-active sources of the actinide elements In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Standardization of radionuclides: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 10-14 October 1966* Vienna, 1967 p 461-71.
- 51 GOURISSE, D & CHESNÉ, A Utilisation de la triaurylamine en chromatographie de partage. Pt 1. Séparation analytique du neptunium des solutions concentrées en uranium. *Analytica chim Acta*, New York, **45**:311-9, 1969
- 52 ----- & CHESNE, A ----- Pt 2. Séparation analytique conjointe du neptunium et du plutonium de l'uranium *Analytica chim Acta*, New York, **45**:321-5, 1969
- 53 GRANQUIST, D P *ORNL tentative purex process flowsheet* Richland, Wash , Hanford Works, Sept 1950. (HW 18854)
- 54 ----- & MERRIL, E T *Uranium phase equilibrium in TBP process* Richland, Wash., Hanford Works, Mar. 1951. (HW-17471)
- 55 GRESKY, A T. Solvent extraction separation of U^{233} and thorium from fission products by means of tributyl phosphate. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August 20 August 1955*, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p 505-10
- 56 GROLL, P Automation chemisch-physikalischer Analysengerate. *KFK Nach* Karlsruhe, **4**(1):12-5, 1972 .
- 57 GUNNINK, R & MORROW, R J. *Gamma-ray energies and absolute branching intensities for Pu 238, 239, 240, 241 and Am-241*. Livermore, California Univ , Lawrence Radiation Lab., Jul 1971. (UCRL-51087)
- 58 ----- & TINNEY, J F. *Analysis of fuel rods by gamma-ray spectroscopy* Livermore, California Univ , Lawrence Radiation Lab., Aug. 1971. (UCRL-51086)
- 59 ----- & TINNEY, J.F. Total fissile content and isotopic analysis of nuclear materials by gamma-ray spectrometry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972 p.373-86

- 60 · HANSON, C *Recent advances in liquid-liquid extraction* Oxford, Pergamon, 1971.
- 61 · HOHLEIN, G Das Projekt Actiniden (PACT) *KFK Nach.*, Karlsruhe, **4**(1):1-5, 1972.
- 62 · JODRA, L G et alii Aspectos tecnico y economico del tratamiento de los combustibles irradiados *Energia nucl.*, Madrid, **41**:205-16, 1966
- 63 · JOHANNISBAUER, W *Vergroesserung eines luftgepulsten Misch-Absetzers für die extraktive Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen* Jülich, Kernforschungsanlage, Institut für Chemische Technologie, Mai 1974 (JüL.1073-CT)
- 64 · KAISER, G et alii Design of a pilot plant for reprocessing of HTGR fuels. *Trans. Am. nucl. Soc.* Hinsdale, Ill, **14**(1):79, 1971.
- 65 · KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH, Institut für Chemische Technologie *Wiederaufarbeitung Thoriumhaltiger Kernbrennstoffe: Jahres Tätigkeitsbericht für den Zeitraum von 1. Juli 1972 bis 30 Juni 1973* Jülich, Aug 1973.
- 66 · KERTES, A S & MARCUS, Y, eds *Solvent extraction research: proceedings of the 5th international conference on solvent extraction chemistry held in Jerusalem, Israel, 16-18 Sept. 1968* New York, Wiley Interscience, 1969.
- 67 · KHAN, A.H & ACEÑA, M L. Determination of the isotopic composition of uranium by alpha spectrometry. *Radiochim. Acta*, Frankfurt A M, **18**:30-4, 1972
- 68 · KOCH, G. Entwicklungstendenzen bei der Wassringen Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe. *Chemikerzeitung*, Cöthen, **95**(6):275-84, 1971.
- 69 · LAWROSKI, S. Survey of separation processes. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held at Geneva, 8 August - 20 August 1955*, v 9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p 575-82.
- 70 · — & BURRIS JR, L. Processing of reactor fuel materials by pyrometallurgical methods. *Atom Energy Rev.*, Vienna, **2**(3):3-69, 1964.
- 71 · LEICHSENRING, C H. Die Anlage Millizur chemischen Aufarbeitung bestrahlter Stoffe. *KEK Nach.*, Karlsruhe, **4**(1):6-8, 1972.
- 72 · LEFILLATRE, G Les procédés d'enrobage par le bitume des concentrats solides ou liquides des traitement radioactif. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [*Actas del*] *II colóquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio*, Madrid, noviembre 1969. Madrid, 1971. p.157-97.
- 73 · LONG, J.T *Engineering for nuclear fuel reprocessing* New York, Gordon and Breach, 1967.
- 74 · LOPEZ MENCHERO, E. et alii *Étude du nitrate uraneux comme réducteur du plutonium. 2A. Stabilité de l'U(IV) en solutions*. Mol, Belgique, EUROCHEMIC, Mars 1966. (ETR 181).
- 75 · — & SALOMON, L. ——. 2B. *Influence des radiations sur la stabilité de l'U(IV)*. Mol, Belgique, EUROCHEMIC, Mars 1966. (ETR-182)
- 76 · — & alii. ——. 3 *Données d'équilibre du Pu et de l'U dans le système HNO₃ - TBP/SST*. Mol, Belgique EUROCHEMIC, Mai 1966. (ETR-183).
- 77 · — et alii. ——. 4. *Réduction du Pu en solution par l'U(IV)*. Mol, Belgique, EUROCHEMIC, Mars 1966. (ETR 184).
- 78 · LOPEZ PÉREZ, B. & OTERO DE LA GÁNDARA, J.L. Tecnología química de la industria de energia nuclear. *Energia nucl.*, Madrid, **13**(61):396-405, 1969.
- 79 · LOTT, A.L. & WYMER, R.G. *Economics and technology of HTGR fuel recycle*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Oct. 1968. (ORNL-TM-2377).
- 80 · McLAREN, J.R. *Purex-process - Second uranium cycle (CT-51): quartely report*. Washington, D.C., Office of Technical Services, Dep. Commerce, Nov. 1951. (CF-51-11-158).
- 81 · MALET, G. & CHARPENTIER, G. Dosage simultane de l'uranium et du plutonium par

- fluorescence X dans le retraitement du combustible de Rapsodie In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p 343-52
82. MALINOWSKI, J & COOK, G B Methods used at the IAEA laboratory in Seibersdorf for the determination of uranium and plutonium for safeguards purposes In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel* Vienna, 1972 p 9-11
83. MAMELLE, J. & REGNAUT, P Traitement par voie aqueuse des combustibles irradiés. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Economics of nuclear fuels. proceedings of a symposium held by the IAEA in Gottwaldov, 27-31 May 1968* Vienna, 1968. p 339-60
84. MARCUS, Y. & KERTES, A *Solvent extraction and solvent extraction of metal complexes* London, Wiley-Interscience, 1969
85. MATLACK, G.M. & METZ, C.F. *Radiation characteristics of Pu 238* Los Alamos, N.Mex., Los Alamos Scientific Lab., 1967 (LA 3696)
86. MEIXNER, C. *Gammaenergien 1 Nuklide geordnet nach Ordnungszahlen Schematische Gammastreifen Nuklidtafel*. Jülich, Kernforschungsanlage, Zentralinstitut für Reaktorexperimente, Dez. 1971. (JüL 811 RX)
87. MERZ, E. Closing the external fuel cycle of high temperature reactors. *Kerntechnik*, München, **6**:249-56, 1973.
88. ——— & LASER, M. Importance of fission product nuclear data for fuel handling. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Proceedings of a panel on fission product nuclear data, Bologna, Italy, 26-30 November 1973* (In press)
89. ——— et alii. Thorium fuel reprocessing research and development work at KFA Jülich. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington, D.C. *Proceedings of gas-cooled reactor information meeting at the Oak Ridge National Laboratory, April 27-30, 1970* Oak Ridge, 1970. p.621-46. (CONF-700401)
90. METZ, C.F. & WATERBURY, G.R. The analysis of nuclear fuels: a review. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p.155-74.
91. MICHEL, P. Mise en oeuvre industrielle de l'extraction liquide-liquide *Bull. Inf. scient. Tech. Comm. Énerg. atom.*, Paris, (184):19-27, Sept. 1973
92. ———, Utilisation de l'extraction par solvant pour le traitement des combustibles des réacteurs électro-nucléaires. *Bull. Inf. scient. tech. Comm. Énerg. atom.*, Paris, (184):57-78, Sept. 1973.
93. MITCHELL, R.F. Electrodeposition of actinide elements of tracer concentrations. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **32**(3):326-8, 1960.
94. MOORE, J.G. *The effect of nitric acid, thorium, fluoride, and aluminum in the protactinium adsorption by unfired vycor glass* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., April 1964. (ORNL 3599).
95. ——— & RAINEY, R.H. *Separation of protactinium from thorium in nitric acid solutions by solvent extraction with tributyl phosphate or by adsorption on pulverized unfired vycor glass or silica gel*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1963. (ORNL-TM-543).
96. MORRISON, G.H., & FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry* New York, Chapman & Hall, 1957.
97. MUNFORD, C.S. Advances in equipment for liquid-liquid extraction *Br. chem. Engng.*

- London, 13(7) 981-6, 1968
- 98 - NICHOLLS, C.M. Criteria for the selection of separation processes In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August-20 August, 1955*, v 9 Reactor technology and chemical processing New York, 1956 p 453-8
 - 99 - NICHOLSON, E.L. et alii. *Burn leach processes for graphite base reactor fuels containing carbon coated carbide or oxide particles* Oak Ridge Oak Ridge National Lab., 1965. 26p. (CONF 650606 1; ORNL TM 1096).
 - 100 - OCHSENFELD, W. et alii. *Verteilungsdaten für Pu(IV) und U(VI) und deren rechnerische Ermittlung im System Metallnitrat Salpetersäure und Tributylphosphat* Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Sep. 1967 KFK 671, EUR 3703d)
 - 101 - ORTEGA, J. & RUSHEED, A. Uranium plutonium partition in purex process without the presence of reducing or complexing agents *An. R Soc esp Fis Quim*, Madrid, 69(1):117-22, 1973.
 - 102 - ORTEGA ABELLÁU, J. Efecto de la radiación ionizante en el tratamiento de combustibles irradiados. *Energia nucl*, Madrid, 15:4-15, 1971.
 - 103 - PARKER, W. & FALK, R. Molecular plating: a method for the electrolytic formation of thin inorganic films. *Nucl Instrum. Meth.* Amsterdam, 16:355-7, 1962
 - 104 - PATIGNY, P. & MARIA, A. La espectrometrie de masse a la section laboratoires du Centre de La HAGUE In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [*Actas del*] *II coloquio hispano francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, noviembre 1969* Madrid, 1971. p 285-300.
 - 105 - PLATZER, R. Present status of various analytical methods in use at CEA In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel* Vienna, 1972. p.163-7.
 - 106 - POTTIER, R. & GARCIA, G. *Dosage radiométrique du plutonium-241 contenu dans un mélange de plutonium riche en isotope 242* Fontenay aux-Roses, CEA, Centre d'Études Nucléaires, Jul. 1969. (CEA-R-3774)
 - 107 - PRATT, H.R.C. The characteristics of liquid liquid extraction equipment as applied to radioactive processing. In: UNITED NATIONS, New York *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August-20 August 1955*, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, 1956, p.520-7.
 - 108 - PROST-MARECHAL, F. & REGNAUD, F. Analyse chimique et isotopique des combustibles irradiés. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [*Actas del*] *II Coloquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, noviembre, 1969*. Madrid, 1971. p.325-40.
 - 109 - RAMOS SALVADOR, L. et alii. El diagrama de flujo de extracción para el reproceso del combustible MTR. In: COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE, Paris. *Compte rendu du 1er. Colloque franco espagnol sur le traitement des combustibles irradiés, 11-14 Novembre 1967*. Fontenay aux Roses, Centre d'Études Nucléaires, s.d. p.23-33.
 - 110 - REIN, J.E. & METZ, C.F. The application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of uranium and plutonium in nuclear fuels In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel*, Vienna, 1972. p.97-109.
 - 111 - REPROCESSING of thorium-containing nuclear fuels: activity report of first half of 1969. Jülich, Kernforschungsanlage, Institut für Chemische Technologie, 1969. (ORNL-tr-2260).

- 112 - RODRIGUEZ PARRA M. et alii. Separacion de uranio, plutonio y productos de fision por cambiadores de iones inorganicos sinteticos. In: COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, Paris. *Compte rendu du 1er Colloque franco espagnol sur le traitement des combustibles irradiés, 11-14 novembre 1967* Fontenay aux-Roses, Centre d'études Nucléaires, s.d. p.201-20.
- 113 - ROTH, B.F. & KNOCH, W. *Fast contactors in the WAK* Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Juni 1969. (KFK 989)
- 114 - ROUYER, H. & DEMARTHE, J.M. Apport du calcul automatique dans l'étude et le développement des procédés d'extraction liquide-liquide *Bull. Inf. scient. tech. Comm. Énerg. atom.*, Paris, (184) 49-56, Sep. 1973.
- 115 - ----- et alii. Éléments pour l'étude et le développement de l'utilisation des colonnes pulsées. *Bull. Inf. scient. tech. Comm. Énerg. atom.*, Paris, (184) 29-34, Sep. 1973
- 116 - ROUX, G. *Spectromètre utilisant les détecteurs à semiconducteur. étude et applications*. Gif-sur-Yvette, CEA, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 1963, (CEA-2388)
- 117 - SAUTERON, J. *Les combustibles nucléaires* Paris, Hermann, 1965
- 118 - ----- . Les recherches sur le traitement des combustibles irradiés en France *Industrie atom.*, Paris, (7/8), 1969.
- 119 - SCHULZ, W.W. *Macroreticular ion exchange resin cleanup of purex process TBP solvent*. Richland, Wash., Atlantic Richfield Hanford Co., Aug 1970. (ARH-SA-58; CONF-710417-2).
- 120 - SCKUHR, P. *Kontinuierliche Aufloesung von (Th,U)O₂-Kernbrennstoffpartikeln* Jülich, Kernforschungsanlage, Institut für Chemische Technologie, Juli 1973. (JÜL-976-CT).
- 121 - SHERWOOD, T.K & PIGFORD, R.L. *Absorption and extraction*. 2ed. New York, McGraw-Hill, 1952.
- 122 - SMITH, D.L.G. et alii. Application of analytical methods in the control and evaluation of fuel materials for the Dragon reactor experiment. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971* Vienna 1972. p.253-68
- 123 - SRINIVASAN, N & RAMANIAH, M.V. Analysis of plutonium oxide. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972 p. 187-201.
- 124 - STODDARD, D.H. & ALBENESIUS, E.L. *Radiation properties of Pu 238 produced for isotopic power generators*. Aiken, SC, Du Pont de Nemours, July 1965. (DP-984). (Microficha)
- 125 - STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B., eds. *Reactor handbook, v 2: Fuel reprocessing*. 2ed. New York, Interscience, 1961.
- 126 - SUAREZ GONZALEZ DEL REY, J.A. Determinacion de acido libre en soluciones con cationes hidrolizables. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid [Actas del] *II coloquio hispano francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.301-24.
- 127 - TALMONT, X. Le traitement du combustible irradié de Rapsodie. In JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid [Actas del] *II coloquio hispano francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la química del plutonio, Madrid, noviembre 1969* Madrid, - 1971. p.523-35.
- 128 - ----- . Utilization of U.IV nitrate in a second cycle of purification of plutonium by TBP. In: MacKAY, H.A.C., ed. *Solvent extraction chemistry of metals*. S.1 p. 1965

- 129 - TARNERO, M. Extrateurs centrifuges à étages séparés type SGN-ROBATEL. *Bull. Inf. scient. tech. Commt Énerg. atom.*, Paris, (184):35-42, Sept 1973
- 130 - TAYLOR, B.L. et alii. Analysis of nuclear fuel materials at A.E.R.E. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p. 237-52
- 131 - TOLK, A. Accurate and precise titrimetric analysis of uranium in nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel*. Vienna, 1972. p. 1-7.
- 132 - TORRES CALLEJON, M. et alii. Experiencia adquirida en el tratamiento de residuos radioactivos procedentes del reproceso de combustibles MTR. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [Actas del] *II coloquio hispano frances sobre tratamiento de combustibles irradiados y la quimica del plutonio, Madrid, noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.123-32.
- 133 - TREYBAL, R.E. The economic design of mixers settlers extractors. *A.I.C.H.E. J.*, New York, 5:474-82, 1969.
- 134 - ——. *Liquid extraction*. New York, McGrawhill, 1963.
- 135 - UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington, D.C. *Symposium on the reprocessing of irradiated fuels, held at Brussels, Belgium, May 20-25, 1957: proceedings*. Oak Ridge, Tech. Inf. Serv. Extension, s. d. 3v. (TID-7534).
- 136 - URIARTE HUEDA, A. et alii. I^a Campaña de la planta caliente M-1. Tratamiento del combustible JEN-1. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid: [Actas del] *II coloquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la quimica del plutonio, Madrid, noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.37-84.
- 137 - — et alii. Tratamiento de combustibles MTR (90% U-235) en la planta caliente M.L. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, Madrid. [Actas del] *II coloquio hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y la quimica del plutonio, Madrid, noviembre 1969*. Madrid, 1971. p.99-122.
- 138 - VAUGHEN, V.C.A. *Head-end studies of SiC-coated HTGR fuels: unirradiated Dragon compact n^o 8232*. Oak Ridge National Lab., Feb. 1969. (ORNL-TM-2389).
- 139 - — et alii. *Hot-cell evaluation of the burn-leach method for reprocessing irradiated graphite-base HTGR fuels*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Feb. 1970. (ORNL-4120).
- 140 - WAK: Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe. *Atomwirtschaft-Atomtechnik*, Düsseldorf, 15:74-96, 1970.
- 141 - WALTON, R.B. Non-destructive analytical techniques for materials in the nuclear fuel cycle. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p.353-72.
- 142 - WATERBURY, G.R. & METZ, C.F. Precise methods for determining plutonium and uranium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel*. Vienna, 1972. p. 71-80.
- 143 - WEBSTER, D.S. et alii. *Performance of centrifugal mixer-settler in the reprocessing of nuclear fuels*. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, Oct. 1967. (DP-MS-67-71).
- 144 - WEBSTER, R.K. et alii. The determination of plutonium by mass spectrometry using a [242] - plutonium tracer. *Analytica chim. Acta*, New York, 24:371-80, 1961.
- 145 - WENZEL, U. & RIEDEL, H.J. Actinide composition studies on thorium/ uranium fuel elements with known irradiation data. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY

AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium, held by the IAEA in Vienna, 29 November - 3 December 1971.* Vienna, 1972. p.549-62.

146 ZADDACH, G. *Katalog von Ge(Li)- γ -Spektren.* Jülich, Kernforschungsanlage, Abteilung Dekontamination, Jan. 1973. (JüL-914-DE).

