

BR8817768

NUCLEBRÁS

Empresas Nucleares Brasileiras SA

ANÁLISES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO REPROCESSAMENTO
DE COMBUSTÍVEIS NUCLEARES DE URÂNIO E TÓRIO

Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman

NUCLEBRÁS/CDTN-563

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

CAIXA POSTAL, 1941 - 30.000 - BELO HORIZONTE - BRASIL

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA

ANÁLISES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO REPROCESSAMENTO
DE COMBUSTÍVEIS NUCLEARES DE URÂNIO E TÓRIO

Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman

NUCLEBRÁS/CDTN-563

Belo Horizonte

1986

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

ANÁLISES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO REPROCESSAMENTO
DE COMBUSTÍVEIS NUCLEARES DE URÂNIO E TÓRIO

Autor: MÔNICA MARIA DE ABREU MENDONÇA SCHVARTZMAN
Orientador: MARIA LÚCIA DE LIMA SOARES

Dissertação apresentada ao Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.

Belo Horizonte
Setembro/85



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
 UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
 ESCOLA DE ENGENHARIA
 30000 - BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS
 DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES
 (MESTRADO)

DEFESA DE DISSERTAÇÃO para Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares

DATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO: 4 de setembro de 1986

NOME DO CANDIDATO: Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Análises Químicas Envolvidas no Reprocessamento de Combustíveis Nucleares de Urânio e Tório".

ORIENTADOR: Maria Lúcia de Lima Soares

BANCA EXAMINADORA: (nome, título ou cargo)

1. Harko Tanura Matsuda, Dra.
Departamento de Engenharia Química - IPEN/SP
2. Maria Lúcia de Lima Soares, Metre
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/NUCITEC/UFMG
3. Moema Gonçalves de Alvarenga, Dra.
Faculdade de Farmácia e Bioquímica - UFMG

RELATÓRIO DA BANCA

aprovado, mais satisfatório e requerido do Conselho Federal de Educação quanto ao nível e natureza do trabalho apresentado.

Belo Horizonte

04 / SET / 1986

Liliana de Lima Soares

Henrique...

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
 CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES
 ESCOLA DE ENGENHARIA / UFMG
 DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
 AV. DO CONTORNO, 242 - SALA 903
 30000 - B.H. - M.G. - BRASIL

*A Geralda e Marcos (mémoria), meu pais,
ao Alberto, meu marido,
ao Henrique, meu filho.*

AGRADECIMENTOS

À Maria Lúcia de Lima Soares, pela orientação dedicada e valiosa;

À NUCLEBRÁS/CDTN, por ter possibilitado a realização deste trabalho nas dependências do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear;

Ao PRONUCLEAR e ao Departamento de Engenharia Nuclear pela colaboração recebida;

Aos técnicos químicos do Laboratório de Via Úmida da Divisão de Processos do DETM.PD/CDTN/NUCLEBRÁS, na pessoa do técnico de Laboratório Zilmar Lima Lula pela grande ajuda no trabalho experimental;

Aos colegas da Seção de Documentação Técnica, na pessoa de Maria Mabel de Menezes Scotti, pela ajuda constante e pela revisão bibliográfica;

À Marcia Maria Costa de Castro, pelo carinho na execução do serviço de datilografia;

A Antônio Pereira Santiago pela eficiência na realização das fotografias;

À Seção de Mecânica, na pessoa de Fernando Luiz Pugliese pela confecção das figuras;

À Maria José de Oliveira Lopes pela revisão final do trabalho;

E a todos os colegas que de alguma forma apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado nas dependências do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, da NUCLEBRÁS, em Belo Horizonte.

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REPROCESSAMENTO	5
2.1 Generalidades	5
2.2 Etapas do Reprocessamento por Via Úmida ...	9
2.2.1 Resfriamento	10
2.2.2 Operações mecânicas preliminares e desencapamento	13
2.2.3 Dissolução	15
2.2.4 Separação e recuperação do material de interesse	16
2.2.5 Tratamento de rejeitos radioativos.....	17
3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	19
3.1 Introdução.....	19
3.2 Processo Purex.....	24
3.2.1 Descrição do processo	24
3.2.2 Considerações sobre a química do processo..	27
3.3 Processo Thorex.....	30
3.3.1 Descrição do processo.....	31
3.3.2 Aspectos gerais do processo.....	35
4. A QUÍMICA ANALÍTICA DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO.....	37
4.1 Aspectos Gerais.....	37
4.2 Controle Analítico de Processos de Extração por Solvente.....	39
4.2.1 Controle analítico no reprocessamento de combustíveis de urânio.....	41
4.2.1.1 Controle analítico na dissolução dos ele- mentos combustíveis.....	43

	Pág.	
4.2.1.2	Controle analítico do primeiro ciclo de descontaminação.....	45
4.2.1.3	Controle analítico do segundo ciclo de descontaminação do plutônio.....	47
4.2.1.4	Controle analítico do segundo ciclo de descontaminação do urânio.....	48
4.2.2	Controle analítico no reprocessamento de combustíveis de tório e urânio.....	49
4.3	Balanco e Contabilidade de Material Físsil e Fértil.....	54
4.4	Especificação de Produtos Finais.....	62
5.	ALGUNS PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA QUÍMICA ANALÍTICA DO REPROCESSAMENTO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO.....	64
5.1	Introdução.....	64
5.2	Métodos de Determinação de Urânio.....	64
5.2.1	Método gravimétrico	65
5.2.2	Métodos volumétricos.....	66
5.2.2.1	Volumetria com dicromato de potássio após redução com sulfato ferroso.....	66
5.2.2.2	Volumetria por redução com tricloreto de titânio e titulação com dicromato de potássio.....	68
5.2.3	Coulometria a potencial controlado.....	69
5.2.4	Fluorimetria.....	74
5.2.5	Colorimetria com tiocianato de amônio.....	76
5.2.6	Espectrofotometria com dibenzoil metano...	78
5.2.7	Volumetria de urânio e plutônio com sulfato cérico.....	81
5.2.8	Fluorescência de raios-X para urânio e plutônio.....	83
5.3	Métodos de Determinação de Plutônio.....	86
5.3.1	Volumetria com dicromato de potássio.....	87
5.3.2	Coulometria a potencial controlado.....	89

	Pág.	
5.3.3	Contagem alfa.....	92
5.3.4	Espectrofotometria com arsenazo III.....	94
5.4	Métodos de Determinação de Tório	96
5.4.1	Complexometria com EDTA.....	96
5.4.2	Espectrofotometria com Thoron.....	100
5.5	Métodos de Determinação de Acidez Livre....	101
5.5.1	Volumetria.....	102
5.5.1.1	Complexação de íons hidrolisáveis com oxala <u>t</u> o e titulação com NaOH.....	102
5.5.1.2	Titulação de acidez livre em meio orgânico.	103
5.5.1.3	Precipitação de íons hidrolisáveis com iode <u>t</u> o de potássio e titulação com NaOH.....	104
5.5.2	Potenciometria.....	105
5.5.2.1	Titulação potenciométrica de acidez livre e urânio com NaOH.....	105
5.5.2.2	Potenciometria com peróxido de hidrogênio em soluções de nitrato de uranilo.....	107
5.5.3	Espectrofotometria em soluções de nitrato de uranilo.....	108
5.6	Métodos de Determinação de Fosfato de Tribu <u>t</u> ila.....	110
5.6.1	Cromatografia gasosa.....	111
5.6.2	Determinação de fosfato de tributila por medida de saturação ácida.....	112
6.	TIPOS DE INSTALAÇÕES.....	114
6.1	Aspectos Gerais da Usina de Reprocessamento	
6.2	Instrumentação.....	118
6.3	Laboratórios Analíticos	121
7.	PARTE EXPERIMENTAL - ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉ <u>T</u> ERICA DE TÓRIO COM THORON.....	129
7.1	Introdução.....	129
7.2	Análises de tório realizadas.....	130
7.2.1	Procedimento analítico para soluções aquosas	132
7.2.2	Procedimento analítico para soluções orgânicas.....	133

	Pág.
7.2.3 Aplicação do método.....	137
8. CONCLUSÃO.....	147
9. APÊNDICE	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 O Ciclo do Combustível Nuclear	6
Figura 2.2 Etapas do Reprocessamento	11
Figura 3.1 Fluxograma do Processo Purex	25
Figura 3.2 Fluxograma do Processo Thorex Hoechst	32
Figura 3.3 Fluxograma do Processo Thorex	34
Figura 4.1 Controle Analítico do Processo Purex	42
Figura 4.2 Controle Analítico do Processo Thorex	51
Figura 4.3 Áreas de Balanço do Material Físsil e Fértil	56
Figura 6.1 Edifício Principal da Usina Piloto de Marcoule	117
Figura 6.2 Célula Quente	123
Figura 6.3 Caixas de Luvas	125
Figura 7.1 Curva de Calibração para Determinação de Tório por Espectrofotometria com Thoron em Soluções Aquosas	134
Figura 7.2 Curva de Calibração para Determinação de Tório por Espectrofotometria com Thoron em Soluções Orgânicas	139
Figura 7.3 Etapa de Co-extração de Tório e Urânio no Processo Thorex	140
Figura 7.4 Etapa de Partição Tório/Urânio no Processo Thorex	141

I.ISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1	Processos de Extração por Solvente Utilizados no Reprocessamento	22
Tabela 3.2	Usinas que Utilizam o TBP como Extrator	23
Tabela 4.1	Métodos de Medida de Acidez Livre Utilizados em Usinas de Reprocessamento	44
Tabela 4.2	Métodos Analíticos Aplicados para a Contabilidade na Usina de Mol	59
Tabela 7.1	Dados Referentes à Curva de Calibração Aquosa	135
Tabela 7.2	Dados Referentes à curva de Calibração Orgânica	138
Tabela 7.3	Comparação dos Resultados de Análise de Tório pelos Métodos Espectrofotométrico e Nêutron-Ativação em Soluções Aquosas (Etapa de Extração)	142
Tabela 7.4	Comparação dos Resultados de Análise de Tório pelo Método Espectrofotométrico com Thoron e Nêutron-Ativação em Soluções Orgânicas (Etapa de Partição)	143
Tabela 7.5	Resultados das Análises Espectrofotométricas de Tório em Soluções Padrões Aquosas	145
Tabela 7.6	Resultados Obtidos na Análise de Tório em Padrões Orgânicos pelo Método Espectrofotométrico	146

RESUMO

Apresenta-se uma visão geral da química analítica do reprocessamento químico do combustível nuclear irradiado.

Localizaram-se nos fluxogramas dos processos Purex e Thorex as análises requeridas para o controle do processo, para o balanço e contabilidade do material físsil e fértil, e para a especificação dos produtos finais. Apresentam-se alguns métodos analíticos usados para urânio, plutônio, tório, acidez livre, fosfato de tributílica (TBP) e produtos de fissão. Descrevem-se os tipos de instalações em que é realizado o reprocessamento e os dispositivos necessários aos laboratórios analíticos. O nível de atividade das amostras requer instalações como células blindadas e caixas de luvas, bem como manuseio por controle remoto.

Finalmente apresenta-se uma aplicação prática de controle do processo. Fez-se a medida da concentração de tório em correntes aquosas e orgânicas, no decorrer de testes a frio do processo Thorex, realizados na Divisão de Reprocessamento do CDTN / NUCLEBRÁS.

ABSTRACT

An overall review of the analytical chemistry in nuclear fuel reprocessing is done.

In Purex and Thorex process flowsheets, the analyses required to the control of the process, balance and accountability of fissile and fertile materials, and final product specification are pointed out. Some analytical methods applied to the determination of uranium, plutonium, thorium, nitric acid, tributylphosphate and fission products are described. Specific features of the analytical laboratories are presented. The radioactivity level of the samples requires facilities as shielded cells and glove boxes, and handling by remote control.

Finally it is reported an application of one analytical method to evaluate thorium content in organic and aqueous solutions, in cold tests of Thorex process. These tests were performed at CDTN / NUCLEBRÁS.

1. INTRODUÇÃO

Outros trabalhos na área de Reprocessamento já foram apresentados ao Curso de Ciências e Técnicas Nucleares, englobando etapas do reprocessamento ou mesmo etapas do processo químico de extração por solvente. Assim foram abordados o resfriamento [1], a dissolução [2,3], a extração por solvente [4,5] e a evaporação [6]. Considerou-se oportuno a elaboração de uma dissertação que abrangesse as análises químicas envolvidas no reprocessamento e na qual uma visão geral do assunto fosse apresentada.

Inicialmente se realizou uma revisão geral dos processos usados no reprocessamento químico de combustíveis nucleares. Dos vários processos desenvolvidos destacaram-se dois processos de extração por solvente: o Purex, empregado para combustíveis de urânio e o Thorex, empregado para combustíveis de tório. Procurou-se ressaltar os problemas químicos envolvidos em cada um e os métodos analíticos usados no controle desses processos, no balanço de materiais, na contabilidade do material físsil e na especificação dos produtos finais.

Um amplo estudo sobre o controle analítico no reprocessamento é apresentado. Abrange a localização dos pontos de medida, os métodos analíticos adotados, as técnicas e dispositivos especiais necessários à execução das análises. É uma compilação dos recursos que foram e vêm sendo adotados nos diversos países para as análises químicas em usinas de reprocessamento, principalmente para combustíveis contendo tório.

Para o controle analítico eficiente do processo, ocorre uma divisão das tarefas em medições "in-line" e "off-line". Nas medidas "in-line" os instrumentos de análise são inseridos nas linhas de fluxo em pontos "chave", obtendo-se assim, imediata e continuamente, as informações desejadas, embora com menor exatidão. As determinações "off-line" consistem de medidas em amostras representativas, retiradas das correntes do processo, com vazão limitada, porém oferecendo maior exatidão de medida.

A título de aplicação de um dos métodos analíticos descritos, fez-se o controle do tório em algumas correntes orgânicas e aquosas, no decorrer de uma série de testes a "frio" do processo Thorex realizados no CDTN/NUCLEBRÁS [4].

2. REPROCESSAMENTO

2.1 Generalidades

O ciclo do combustível nuclear é um dos fatores determinantes do custo da energia gerada por centrais nucleares. O reprocessamento é uma etapa de grande interesse nesse ciclo, que se constitui do seguinte (Fig. 2.1):

- . extração e beneficiamento do minério;
- . conversão em UF_6 ;
- . enriquecimento isotópico;
- . fabricação do combustível;
- . utilização no reator;
- . reprocessamento.

Mesmo após usado no reator, o combustível nuclear ainda contém grandes quantidades de materiais físséis e férteis, com um valor econômico significativo.

O objetivo do reprocessamento é separar do elemento combustível irradiado, da maneira mais econômica possível, o material físsil ou fértil não consumido e o material físsil produzido, para que possam ser utilizados na refabricação de novos combustíveis.

Os principais motivos que levam à retirada do elemento combustível do reator são [7]:

- acúmulo de produtos de fissão e isótopos de elementos pesados que atuam como veneno de nêutrons;

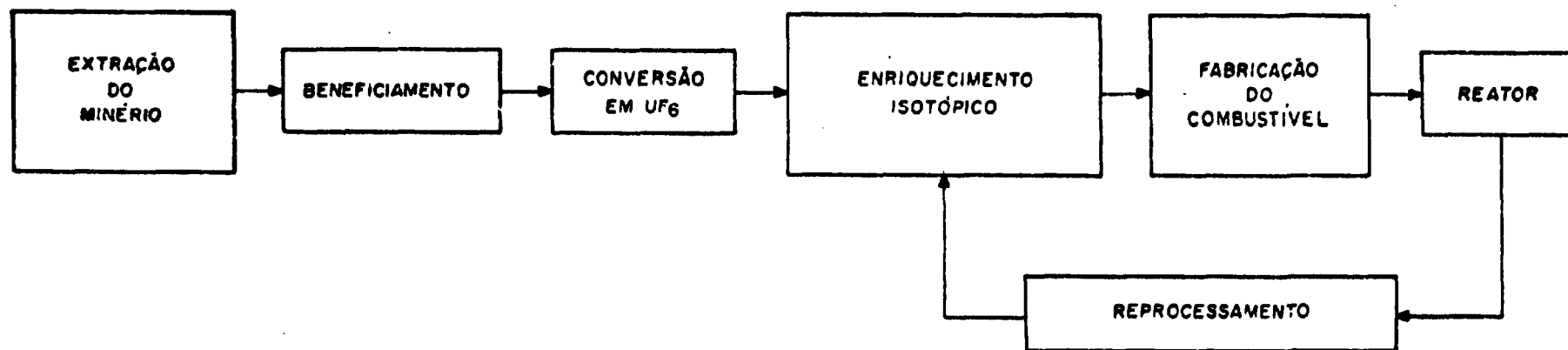


FIGURA 21- O CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

- esgotamento das espécies físséis, que faz decrescer a reatividade ao ponto em que as condições de operação do reator não sejam mais satisfeitas;

- corrosão excessiva das partes metálicas expostas ao fluido refrigerante;

- alterações e danos causados nas dimensões e formas do elemento combustível provocados por contínua exposição à radiação.

Os métodos de reprocessamento se dividem inicialmente em dois grupos: os métodos via seca e os métodos via úmida.

Os métodos por via seca incluem os processos de volatilização, os processos pirometalúrgicos e os processos piroquímicos [8].

Os processos de volatilização se baseiam nas diferenças da volatilidade e estabilidade dos haletos dos diversos elementos que compõem o combustível nuclear irradiado.

Segundo LONG [9] os processos pirometalúrgicos podem ser divididos em:

- refinamento por fusão: consiste simplesmente da fusão do combustível em um cadinho de óxido e em mantê-lo fundido durante várias horas. Neste período a purificação é realizada por vaporização dos gases nobres e outros elementos voláteis, e por oxidação seletiva dos elementos altamente eletropositivos. O metal purificado é, então, vertido num molde de grafite, na forma de lingote [11];

- extração por solvente: os processos básicos utilizam como solventes sais fundidos ou metais líquidos, que operando a temperaturas acima do ponto de fusão do urânio (1133°C),

separam urânio, plutônio e produtos de fissão;

- cristalização fracionada: o combustível irradiado é dissolvido em um metal líquido de baixo ponto de fusão. A solução obtida é resfriada para promover a cristalização de urânio, tório ou plutônio como compostos intermetálicos com o metal solvente.

Vários processos piroquímicos têm sido explorados para serem empregados no reprocessamento de combustíveis de óxidos e carbetos. O mais promissor deles é a eletrólise de sais fundidos, onde o combustível na forma de óxido é dissolvido em cloreto fundido, ou numa mistura de cloretos, e recuperado eletróliticamente.

Os métodos aquosos desenvolvidos para o reprocessamento de combustíveis nucleares são baseados em mecanismos de precipitação, troca iônica e extração por solvente.

O processo de precipitação é utilizado quando pequenas quantidades de algum elemento devem ser separadas de grandes quantidades de outro elemento. Geralmente, consiste na adição de um carreador, que se precipita com o material físsil com os produtos de fissão. O material a ser separado se incorpora ao precipitado de acordo com mecanismos como deposição, absorção, formação de um composto, etc. [9].

O processo de troca iônica baseia-se na diferença entre as propriedades de adsorção dos elementos em diversos meios. O maior problema encontrado para sua aplicação industrial é a radiólise das resinas quando expostas a altos níveis de radiação [9].

O processo de extração por solvente se baseia na separação dos constituintes de uma solução líquida por um solvente extrator. É o método já adotado em usinas de reprocessamento do combustível nuclear e que possui maior desenvolvimento tecnológico, embora também ocorra a radiólise do solvente. Este processo será descrito com detalhes no capítulo 3.

Embora os métodos por via seca apresentem vantagens atrativas como, por exemplo, sua capacidade de tratar combustíveis após um curto período de decaimento, ainda não atingiram suficiente desenvolvimento para aplicação em instalações de grande porte.

2.2 Etapas do Reprocessamento por Via Úmida

A Figura 2.1 mostra o reprocessamento como etapa do ciclo do combustível. O reprocessamento por sua vez se constitui de diversas etapas. Uma discriminação delas é feita de modo a englobar o problema da forma mais geral possível. Há, entretanto, possibilidades de se abolir um dos estágios em certos casos. O reprocessamento varia com a natureza do combustível e com o ciclo do reator.

As etapas básicas do reprocessamento via úmida são as seguintes:

- resfriamento;
- operações mecânicas preliminares;
- desencapamento;
- dissolução;

- separação e recuperação do material de interesse;
- tratamento de rejeitos.

Uma usina de reprocessamento de grande porte é complexa por causa do grande número de operações necessárias para conter e controlar os componentes radioativos e físséis que estão sendo manipulados. Alguns dos sistemas auxiliares necessários aparecem do lado esquerdo da Figura 2.2, e são empregados em várias partes da usina. Entre eles estão [12]:

- a coleta, solidificação e armazenamento de rejeitos de nível baixo e de nível intermediário;
- a concentração e armazenamento temporário dos rejeitos de nível alto em solução;
- tratamento químico da água que entra, e descontaminação da água que sai;
- recuperação, tratamento e reciclagem do solvente;
- recuperação, tratamento e reciclagem do ácido;
- inventário e controle dos materiais físséis, de acordo com as exigências de segurança e de salvaguarda;
- controle da concentração e da quantidade de materiais físséis, para evitar a criticalidade;
- armazenamento e preparação dos produtos químicos usados no processo.

2.2.1 Resfriamento

O combustível nuclear irradiado, quando retirado do reator, está fortemente radioativo, devido à presença de produ-

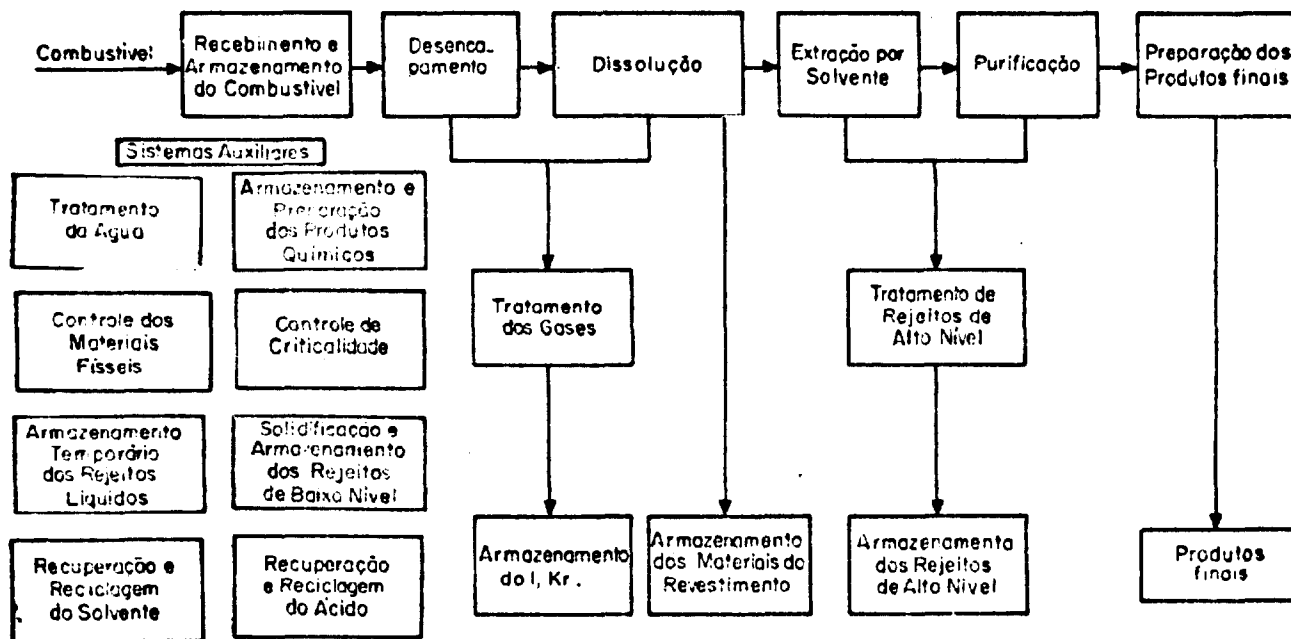


FIGURA 2.2 - ETAPAS DO REPROCESSAMENTO

tos de fissão e de isótopos de elementos pesados como urânio, plutônio, tório, netúnio, etc. O período compreendido entre a retirada do elemento combustível do reator e o início do reprocessamento chama-se tempo de resfriamento e é responsável' pela redução da radiação [7].

Segundo GLASSTONE & SESONSKE [7], as mais importantes consequências do resfriamento são:

- os produtos de fissão de pequena, ou média meia-vida, decaem quase completamente;

- as atividades beta e gama diminuem a níveis em que a decomposição radiolítica causada em agentes usados no reprocessamento é admissível;

- certos isótopos pesados indesejáveis decaem para elementos que podem ser separados dos produtos finais.

Geralmente se adota um período de resfriamento mínimo de 150 dias, especialmente quando se escolhe o reprocessamento por via úmida. Constituem fatores limitantes o decaimento do iodo-131 (meia-vida: 8,05 dias) e a presença de gases radioativos na etapa de dissoluçãc do combustível [7, 10].

Um isótopo pesado de particular interesse é o ^{237}U , formado por reações (n, γ) a partir de ^{235}U e $(n, 2n)$ de ^{238}U . Como os isótopos de um mesmo elemento comportam-se identicamente nas operações de reprocessamento, o ^{237}U altamente radioativo estará presente no urânio recuperado, causando proble^{mas} para sua reutilização. O tempo necessário para o ^{237}U decair varia com a natureza do combustível, com o fluxo do reator e com o tempo de irradiação. Entretanto, um período de

150 dias é suficiente para que a atividade gama deste elemento alcance níveis toleráveis. Além disso, o produto de decaimento (^{237}Np) deve ser separado do urânio durante o reprocessamento [7].

Para combustíveis contendo ^{232}Th como material fértil, requer-se um tempo maior de resfriamento, para permitir o decaimento do ^{233}Pa (meia-vida: 27,4 dias) para ^{233}U . Durante este período, a atividade do ^{234}Th (meia-vida: 24,1 dias) decresce a um nível permissível. Entretanto, ao mesmo tempo, o ^{228}Th (meia-vida: 1,9 anos) se acumula, como resultado do decaimento alfa do ^{232}U . Uma solução possível para este problema é o manuseio remoto do combustível irradiado, independente do tempo de resfriamento [7].

2.2.2 Operações mecânicas preliminares e desencapamento

O objetivo das operações mecânicas preliminares é preparar o combustível para o tratamento químico posterior. As operações mecânicas preliminares são: desmontagem dos conjuntos combustíveis, remoção de pontas e alhetas, e corte das varas em pedaços de dimensões fáceis de atacar. Após certo tempo de resfriamento, a atividade do combustível se reduz a um nível que permite o manuseio dos elementos com certas precauções, ou trabalho através de blindagem com o auxílio de dispositivos de controle remoto. Nesta fase, prepara-se o material para o ataque químico, procurando eliminar ao máximo as partes que não precisam ser atacadas. A desmontagem e a separação desses materiais é desejável para reduzir a dimensão da unidade de ali-

mentação do dissolvedor, para simplificar o transporte e a estocagem, e para remover partes especiais que possam complicar a operação do dissolvedor [8].

O combustível nuclear está contido em um revestimento, geralmente de aço inoxidável, alumínio ou zircônio, que o mantém, juntamente com os produtos de fissão, protegidos do contato direto com o meio de transferência de calor. O desencapamento proporciona a retirada deste revestimento.

A remoção do revestimento antes do processamento é efetuada para diminuir o volume de rejeito altamente radioativo, para reduzir o volume da solução-alimentação para a etapa seguinte e, conseqüentemente, o tamanho dos equipamentos das várias etapas do processo.

Os processos de retirada do revestimento ou de desencapamento podem ser químicos ou mecânicos, dependendo da composição do combustível, das características do revestimento e do possível dano causado pelas radiações [9].

O método de desencapamento químico é definido de acordo com o tipo de revestimento do combustível irradiado. Consiste essencialmente em cortar o combustível e levar os pedaços ao recipiente onde se adicionam os reagentes adequados para colocar o revestimento em solução.

As soluções mais adequadas são aquelas que [13]:

- efetuam um ataque químico em tempo razoável, porém compatível com o controle da reação;
- produzam uma solução residual estável, com perdas mínimas de elementos físseis e férteis;

- apresentam um volume tão pequeno quanto possível de solução residual.

Por exemplo, para remover o revestimento de alumínio de combustíveis de urânio natural, utiliza-se solução de hidróxido de sódio. Do mesmo modo, o revestimento de zircônio ou Zircaloy-2 é removido utilizando uma mistura de fluoreto de amônio e nitrato de amônio.

O objetivo do desencapamento mecânico é quebrar ou cortar o revestimento, para expor o combustível propriamente dito à reação com um agente dissolvedor. Pode ser efetuado através de métodos como: laminação, moagem, extrusão, expansão hidráulica do revestimento, etc. O procedimento mais adequado é aquele que requer uma desmontagem mínima do elemento combustível, que proporcione pequena produção de finos, que resulte na obtenção de fragmentos que possam ser completamente lixiviados, e possa ser realizado com equipamentos que exijam pouca manutenção.

2.2.3 Dissolução

BENEDICT [10] apresenta como principais objetivos da dissolução do combustível irradiado, os seguintes itens:

- colocar os constituintes físséis e férteis em soluções aquosas;
- completar a separação do revestimento;
- determinar tão precisamente quanto possível as

quantidades de elementos físséis e férteis introduzidas no re processamento;

- converter elementos físséis, férteis e produtos de fissão em espécies químicas mais favoráveis à etapa subsequente de separação.

Há caracteres práticos que determinam o método a ser utilizado para a dissolução, se contínua ou em batelada. O mais importante é a taxa de dissolução. Outro aspecto a se considerar é a decisão de se adotar a dissolução total, onde ocorre a dissolução do elemento combustível como um todo, ou a dissolução parcial, que é posterior ao desencapamento.

O agente de dissolução normalmente empregado é o ácido nítrico em concentrações altas. As soluções resultantes podem alimentar diretamente a extração por solvente, após um ajuste do estado de oxidação, da concentração e da acidez. É que os nitratos de urânio, plutônio e tório são solúveis em fosfato de tributíla (TBP), solvente orgânico amplamente utilizado no reprocessamento de combustíveis nucleares irradiados.

2.2.4 Separação e recuperação do material de interesse

Uma vez completada a dissolução, a solução resultante é destinada à etapa de separação e purificação dos elemen-tos de interesse, que é feita principalmente por processos de extração por solvente.

Os diferentes métodos de extração por solvente distinguem-se de acordo com o tipo do combustível, a solução

extratora e a descontaminação pretendida. Os processos mais importantes para o reprocessamento de combustíveis de urânio e de tório são o Purex e Thorex, que serão descritos com detalhes no Capítulo 3.

2.2.5 Tratamento de rejeitos radioativos [2,14]

O reprocessamento é a etapa do ciclo do combustível que manipula a mais significativa quantidade de radioatividade. Os rejeitos radioativos resultantes consistem de partes sólidas, ativadas, de soluções resultantes do tratamento químico, de materiais impregnados com substâncias radioativas e de produtos de fissão.

Os rejeitos são agrupados em três classes: sólidos, líquidos e gasosos. Sempre que possível, deve-se transformá-los na primeira classe, cujas características permitem um maior controle da atividade, maior facilidade de armazenamento e menor possibilidade de contaminação acidental.

Os rejeitos sólidos de atividade alta são provenientes do desencapamento dos elementos combustíveis. Aqueles de atividades baixa e média, constituídos por materiais diversos como filtros de ar, ferramentas, roupas protetoras e material de laboratório, passam de modo geral por uma redução de volume e a seguir são incorporados em concreto ou betume, para o acondicionamento final.

Os rejeitos líquidos incluem soluções aquosas, líquidos orgânicos, lamas e resinas de troca iônica. Estes são comu

mente divididos em alto, intermediário e baixo nível de atividade. Os rejeitos radioativos de nível alto (fase residual aquosa proveniente do primeiro ciclo de extração) contêm mais de 99% da radioatividade existente em todos os rejeitos radioativos do reprocessamento, embora tenham volume relativamente pequeno. Os métodos usuais de tratamento destes rejeitos são evaporação, troca-iônica e coprecipitação química.

Os rejeitos gasosos são liberados, em sua maior parte, na dissolução dos elementos combustíveis. Podem ser divididos em quatro grupos:

- partículas, aerossóis, fumaças e neblinas;
- radionuclídeos voláteis (I₂);
- gases nobres;
- trítio (gás ou vapor).

Há várias maneiras de disposição final dos rejeitos radioativos. Podem ser fixados em materiais sólidos insolúveis, que são lançados ao mar, ou transformados em blocos impermeáveis, que são enterrados. O aspecto primordial da solução adotada é a segurança e a certeza de que nenhum radionuclídeo possa entrar no ciclo biológico.

3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

3.1 Introdução

A extração por solvente é o único processo já desenvolvido para o reprocessamento, em escala comercial. Sua principal vantagem está na utilização de fluxos de líquidos. Isto permite projetar e operar com certa facilidade um processo contínuo em cascata, com altos fatores de descontaminação e um alto grau de recuperação dos produtos, ambos requisitos essenciais para um sistema eficiente de reciclagem.

A extração por solvente se baseia na transferência de um ou mais solutos de uma fase líquida para outra, essencialmente imiscível. Quando se coloca uma solução aquosa contendo certa concentração de um composto, em contato com uma solução orgânica de um solvente imiscível com a água, e se provoca uma mistura íntima de ambas as fases, após a separação das fases o soluto se distribui entre elas, segundo uma proporção definida. Esta é função da natureza do solvente e do soluto, das condições de acidez, da temperatura e da presença de substâncias interferentes [10,15].

A relação entre as concentrações do soluto em equilíbrio nas fases orgânica e aquosa é chamada distribuição (CD) e é definido como:

$$CD = \frac{\text{concentração do componente na fase orgânica}}{\text{concentração do componente na fase aquosa}}$$

Os quatro fluxos primordiais do processo são [16]:

- alimentação: solução original da qual serão extraídos os componentes;

- solvente: líquido extrator que entra em contato com a alimentação:

- extrato: solvente rico no produto da operação;

- refinado: rejeito líquido.

Como solvente devem-se utilizar líquidos com propriedades particularmente favoráveis à extração. TREYBALL [16] descreve como itens importantes na escolha do solvente:

- grande potência extrativa;

- alta seletividade do solvente em relação aos produtos desejáveis;

- alta distribuição dos solutos;

- boa estabilidade química;

- baixa inflamabilidade e volatilidade;

- propriedades químicas satisfatórias (densidade, tensão superficial, viscosidade);

- baixa toxicidade;

- fácil recuperação do solvente para reutilização;

- custo razoável;

- disponibilidade.

Os diferentes métodos de extração por solvente são aplicados considerando-se os seguintes aspectos:

- tipo de combustível;

- grau de descontaminação requerido;

- solvente orgânico utilizado como extrator.

Os processos utilizados no reprocessamento do combustível nuclear são mostrados na Tabela 3.1.

O Processo Purex, utilizado para separações do sistema urânio-plutônio, é o que atingiu maior desenvolvimento tecnológico, por isto é empregado em usinas de reprocessamento de grande porte.

O fosfato de tributíla é o solvente mais aplicado em instalações de reprocessamento (ver Tabela 3.2). Características como: baixo custo, alta seletividade, fácil disponibilidade, grande força extrativa e pouca solubilidade na fase aquosa evidenciam sua potência e eficácia como extrator.

Os equipamentos de extração usados nas operações de reprocessamento têm sido desenvolvidos para se obter separações eficientes, altas descontaminações e grande recuperação, em regime contínuo. Suas características fundamentais são:

- vida útil longa;
- pequeno volume;
- requerer pouca manutenção;
- fácil controle de operação.

A escolha de equipamentos adequados se faz entre colunas de recheio, colunas pulsadas, contactores centrífugos e misturadores - decantadores. Estes últimos têm sido amplamente utilizados, não havendo limite para seu tamanho ou número de estágios.

TABELA 3.1

PROCESSOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE UTILIZADOS NO REPROCESSAMENTO [8]

PROCESSO	SOLVENTE UTILIZADO	APLICAÇÃO
Purex	30% de TBP em diluente parafínico	Separação, descontaminação e purificação de urânio e plutônio
Thorex deficiente em ácido	42,5% de TBP em diluente parafínico	Separação, descontaminação e purificação de urânio e tório
Interim-23	1,5% de TBP em diluente parafínico	Recuperação de ^{233}U de Th irradiado
TBP - 25	5% de TBP em diluente parafínico	Recuperação de urânio enriquecido
Redox	Hexona	Recuperação, descontaminação e purificação de urânio e plutônio
Hexona-23	Hexona	Recuperação de ^{233}U de tório irradiado
Hexona-25	Hexona	Recuperação e purificação de urânio enriquecido

TABELA 3.2
INSTALAÇÕES QUE UTILIZAM O TBP COMO EXTRATOR [2]

PÁIS	INSTALAÇÃO
Estados Unidos	Savannah River
Estados Unidos	Idaho Chemical Processing Plant
Estados Unidos	West Valley
Inglaterra	Windscale
França	Marcoule
França	La Hague
Alemanha	Milli
Alemanha	Jupiter
Bélgica	Mol
Japão	Tokai-Mura

3.2 Processo Purex

O processo Purex se destina a recuperar urânio e plutônio de combustível irradiado de urânio natural ou enriquecido. Consiste basicamente de dois ciclos de extração por solvente para total descontaminação de cada produto. O primeiro ciclo efetua a descontaminação de urânio e plutônio, sua partição e reextração do urânio. O segundo ciclo promove, separadamente, a descontaminação de cada produto.

O solvente utilizado é o fosfato de tributílica (TBP) diluído em hidrocarboneto parafínico inerte. O TBP extrai seletivamente o urânio e plutônio de uma solução nítrica do combustível irradiado.

3.2.1 Descrição do processo [9,10]

A Figura 3.1 mostra o fluxograma básico do processo Purex.

A solução proveniente do dissolvedor é filtrada para se retirar partículas sólidas nela contidas e é ajustada às condições de extração. A solução resultante é tratada com íon nitrito, que leva todo o plutônio ao estado tetravalente, forma mais facilmente extraível pelo fosfato de tributílica.

Na coluna 1A, urânio e plutônio são separados dos produtos de fissão, pelo contato da alimentação aquosa com o fosfato de tributílica. Os produtos de fissão (P.F.) são lavados do extrato com uma solução de ácido nítrico. Praticamente

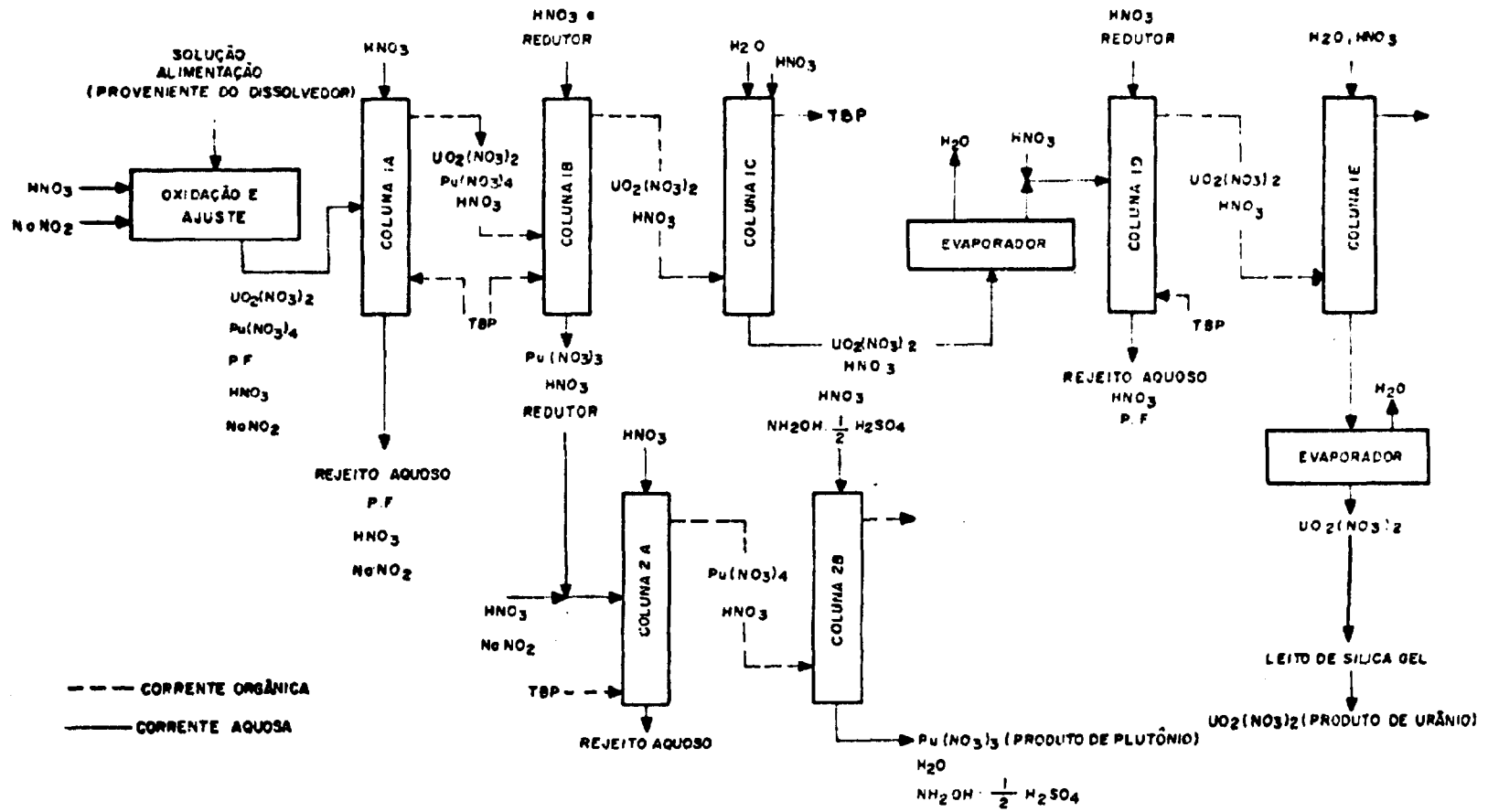


FIGURA 3-1- FLUXOGRAMA DO PROCESSO PUREX

todos aqueles presentes na alimentação, deixam-na através do rejeito aquoso da coluna 1A. Este rejeito é evaporado para recuperação do ácido nítrico e redução de volume dos rejeitos radioativos. A corrente orgânica da coluna 1A é contactada na coluna 1B com uma solução de ácido nítrico contendo um agente redutor, como o sulfamato ferroso ou hidroxilamina. Esta coluna é chamada de coluna de partição, pois nela se realiza a separação entre urânio e plutônio. Deixam este contactor um fluxo aquoso contendo plutônio e um fluxo orgânico contendo urânio. O produto orgânico da coluna 1B é lavado com água levemente acidificada na coluna 1C, sendo então o urânio reextraído para a fase aquosa.

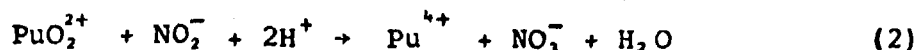
Para descontaminação posterior, o urânio-produto da coluna 1C é concentrado por evaporação, acidificado pela adição de ácido nítrico e então extraído para a fase orgânica na coluna 1D. Nesta coluna adiciona-se também o agente redutor do plutônio remanescente. Este e também algum produto de fissão ainda presente são liberados no rejeito aquoso. O urânio é reextraído do fluxo orgânico na coluna 1E pelo contato com água levemente acidificada, e o produto aquoso é posteriormente concentrado por evaporação. A purificação é obtida passando-se a solução de urânio por sílica-gel, que sorve preferencialmente os traços dos produtos de fissão emissores-gama.

A corrente aquosa contendo plutônio proveniente da coluna 1B passa a outra etapa de descontaminação nas colunas 2A e 2B. O plutônio é primeiramente oxidado para o estado IV, sua forma mais extraível, pela adição de íons nitrato e nitrito. Na coluna 2A o plutônio é extraído para a corrente orgâni-

ca, permanecendo na fase aquosa os produtos de fissão residuais. O fluxo orgânico da coluna 2A é tratado com a solução de sulfato de hidroxilamina na coluna 2B, que reduz o plutônio ao estado de oxidação (III), proporcionando sua reextração. O plutônio é, então, concentrado por sorção e eluição numa resina de troca catiônica.

3.2.2 Considerações sobre a química do processo

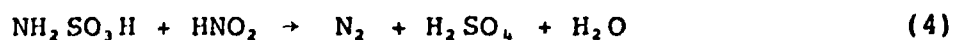
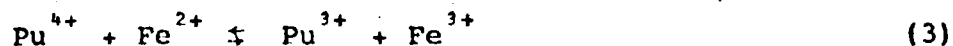
O plutônio no estado de oxidação IV é a forma mais extraível pelo fosfato de tributílica. Sendo assim, adiciona-se íon nitrito à solução de alimentação para levar todo o plutônio à forma tetravalente. As reações são as seguintes:



Na coluna de partição, onde ocorre a separação entre urânio e plutônio, torna-se necessária a adição de um agente redutor, para levar todo o plutônio IV ao estado de oxidação III, sem reduzir o urânio VI. Os redutores mais empregados são [17]:

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

O sulfamato ferroso $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ é eficaz, por reduzir o plutônio pelo seu cátion, como também por neutralizar o nitrito pelo seu ânion, como pode ser visto nas reações (3) e (4).



Como a constante de equilíbrio da reação (3) é muito elevada, necessita-se um grande excesso de redutor, o que é indesejável, pois introduz-se Fe e íons SO_4^{2-} , altamente corrosivos; nos concentrados nítricos de P.F. Atualmente, poucas instalações usam este redutor [17].

O nitrato de urânio IV é um redutor produzido por eletrólise, com um catodo de mercúrio ou titânio. Ele deve ser estabilizado com hidrazina, para evitar reoxidação. 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 grande excesso de redutor. O nitrato uranoso estabilizado com hidrazina é muito utilizado em usinas de reprocessamento [17].

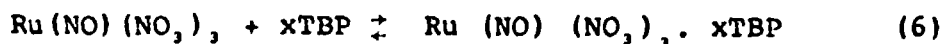
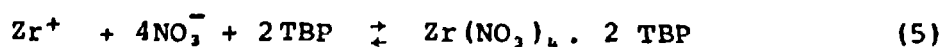
A redução eletrolítica é uma técnica promissora e consiste na fabricação do nitrato uranoso, em presença de hidrazina, no próprio extrator, por intermédio de eletrodos sólidos (Pt/Ti).

A redução com nitrato de hidroxilamina foi desenvolvida nas plantas de "Savannah River" e "Fontenay-aux-Roses". É utilizada principalmente no segundo ciclo de descontaminação do plutônio [17].

O fosfato de tributila é utilizado, geralmente em solução com um diluente orgânico, com uma concentração aproximada de 30% em volume. Na escolha dessa concentração participa o interesse em se processar um volume líquido mínimo e em se obter um solvente com características físico-químicas adequadas ao processo. Os diluentes mais empregados são hidrocarbonetos alifáticos saturados como querosene, naftas ou dodecano. O TBP, ao se degradar, forma os ácidos mono e dibutilfosfórico, e butanol. Os produtos de degradação devem ser removidos da corrente orgânica, visto que extraem determinados produtos de fissão, ocasionando uma menor descontaminação e um alto nível de atividade do solvente. Para minimizar estes efeitos é realizada uma limpeza do solvente. Isto proporcionará a redução do nível de atividade e a remoção dos produtos de degradação da fase orgânica [8].

Os produtos de fissão mais radioativos e difíceis de serem separados por extração com fosfato de tributila são: zircônio, níobio e rutênio.

A extração do zircônio e do rutênio pode ser representada pelos seguintes mecanismos:



Os fluxogramas do processo Purex são geralmente classificados como de alta acidez e baixa acidez. A baixa acidez favorece a descontaminação em relação ao zircônio, enquanto

a alta acidez favorece a descontaminação em relação ao rutênio. O efeito da alta acidez é mais sensível em temperaturas maiores que 50°C [8,9].

3.3 Processo Thorex

O processo Thorex foi desenvolvido para tratar combustível de tório irradiado, efetuando a separação entre tório e urânio, e descontaminando-os dos produtos de fissão. É semelhante ao processo Purex, utilizando também como agente extrator o fosfato de tributílica em solução com diluentes parafínicos, e como, agente de dissolução, ácido nítrico.

Como o tório é menos extraível por fosfato de tributílica do que o urânio, a partição tório-urânio é mais difícil, sendo os fatores de separação melhorados pelo ajuste cuidadoso da concentração salina dentro do contactor.

O processo Thorex utiliza para alimentação da etapa de descontaminação uma solução deficiente em ácido, já que nessa condição fica reduzida a extração dos produtos de fissão hidrolisados: zircônio, nióbio, protactínio e rutênio. O processo original empregava como agente salino o nitrato de alumínio, o que resultava numa grande quantidade de rejeitos de alto nível de atividade, uma vez que esse sal é eliminado juntamente com os produtos de fissão. Posteriormente, o nitrato de alumínio foi substituído pelo ácido nítrico no chamado processo Thorex ácido, reduzindo o volume do rejeito aquoso concentrado para cerca de apenas um décimo do anterior e obtendo uma descontaminação no mínimo tão alta quanto no processo original [3].

A Hoechst, em cooperação com o Kernforschungsanlage Jülich GmbH - KFA, otimizou o processo Thorex ácido, adequando-o ao reprocessamento de elementos combustíveis de HTGR fortemente irradiados, contendo teores de urânio de até 20%. Foi proposto um processo Thorex de dois ciclos (Figura 3.2): o primeiro ciclo utiliza uma solução de alimentação ácida (HNO_3 - 1M), efetuando a separação da maior parte dos produtos de fissão. O segundo ciclo utiliza uma alimentação deficiente em ácido para alcançar os fatores de descontaminação necessários, sem que se formem durante a sua preparação os indesejáveis precipitados de sais de zircônio [3].

SIDDAL (apud [8]) apresenta como principais desvantagens deste processo, em relação ao Purex:

- possui menor capacidade, pois requer maior número de moles de TBP por grama de metal extraído;
- necessita de maiores fluxos de solvente, devido ao fato do tório, em concentrações altas no solvente, formar uma segunda fase orgânica com o fosfato de tributílica em diluentes hidrocarbonetos acíclicos;
- a partição tório-urânio é mais difícil que a partição urânio-plutônio, pois nenhuma mudança do estado de oxidação é utilizada.

3.3.1 Descrição do processo [8,9]

Para o preparo da alimentação, o combustível é dissolvido em uma solução de ácido nítrico concentrado contendo íons

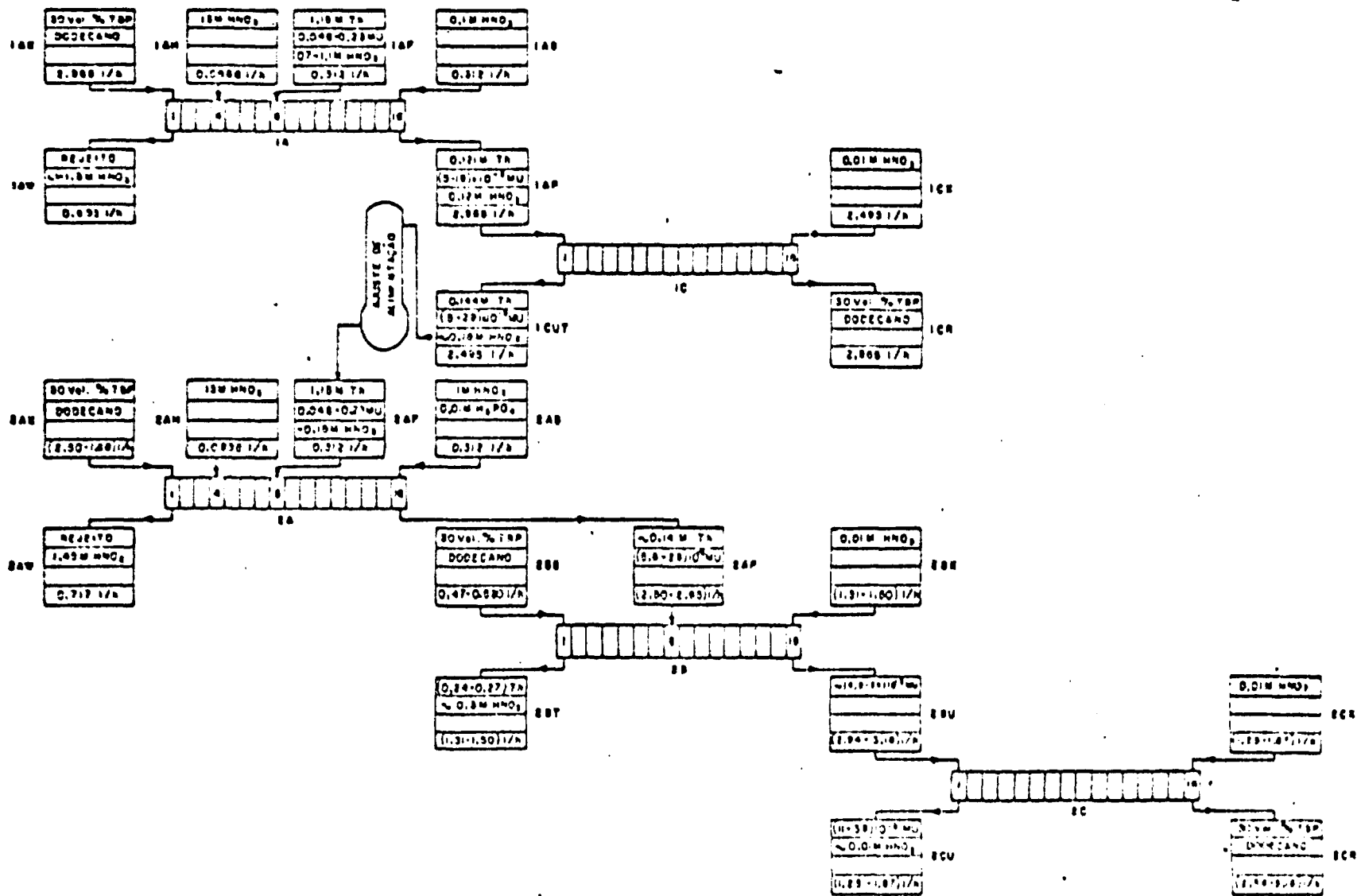


Figura 3.2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO THOREX HOECHST

fluoreto para catalisar a reação. Adiciona-se, logo após, nitrato de alumínio para fornecer a concentração adequada de agente salino, necessário ao processo [10]. A solução obtida após ajustes às condições de extração, alimenta a coluna 1, como mostra o fluxograma da Figura 3.3.

O tório e urânio são separados dos produtos de fissão na coluna 1, pelo contato da alimentação aquosa com uma solução de fosfato de tributílica em diluente parafínico inerte. Uma solução de lavagem contendo nitrato de alumínio e íons fosfato remove os produtos de fissão que tenham sido levados pela corrente orgânica e favorece a descontaminação em protactínio.

O rejeito aquoso contendo os produtos de fissão e praticamente todo o protactínio é concentrado por evaporação, podendo ser processado para recuperação deste elemento.

O produto orgânico da coluna 1 é contactado na coluna 2 com uma solução de ácido nítrico. Nesta coluna ocorre a partição entre tório e urânio, efetuada não pela variação do estado de oxidação, mas devido ao fato do tório ser menos extraível pelo TBP, sendo então transferido para a fase aquosa. O fluxo aquoso contendo nitrato de tório complexado é evaporado e concentrado para posterior purificação.

A corrente orgânica proveniente da coluna 2 é lavada com água levemente acidificada na coluna 3 e o urânio é reextraído para a fase aquosa. Esta solução passa por sílica-gel para remover traços de protactínio, zircônio e nióbio e por uma resina de troca-catiônica, para remover traços de tório e produtos de corrosão.

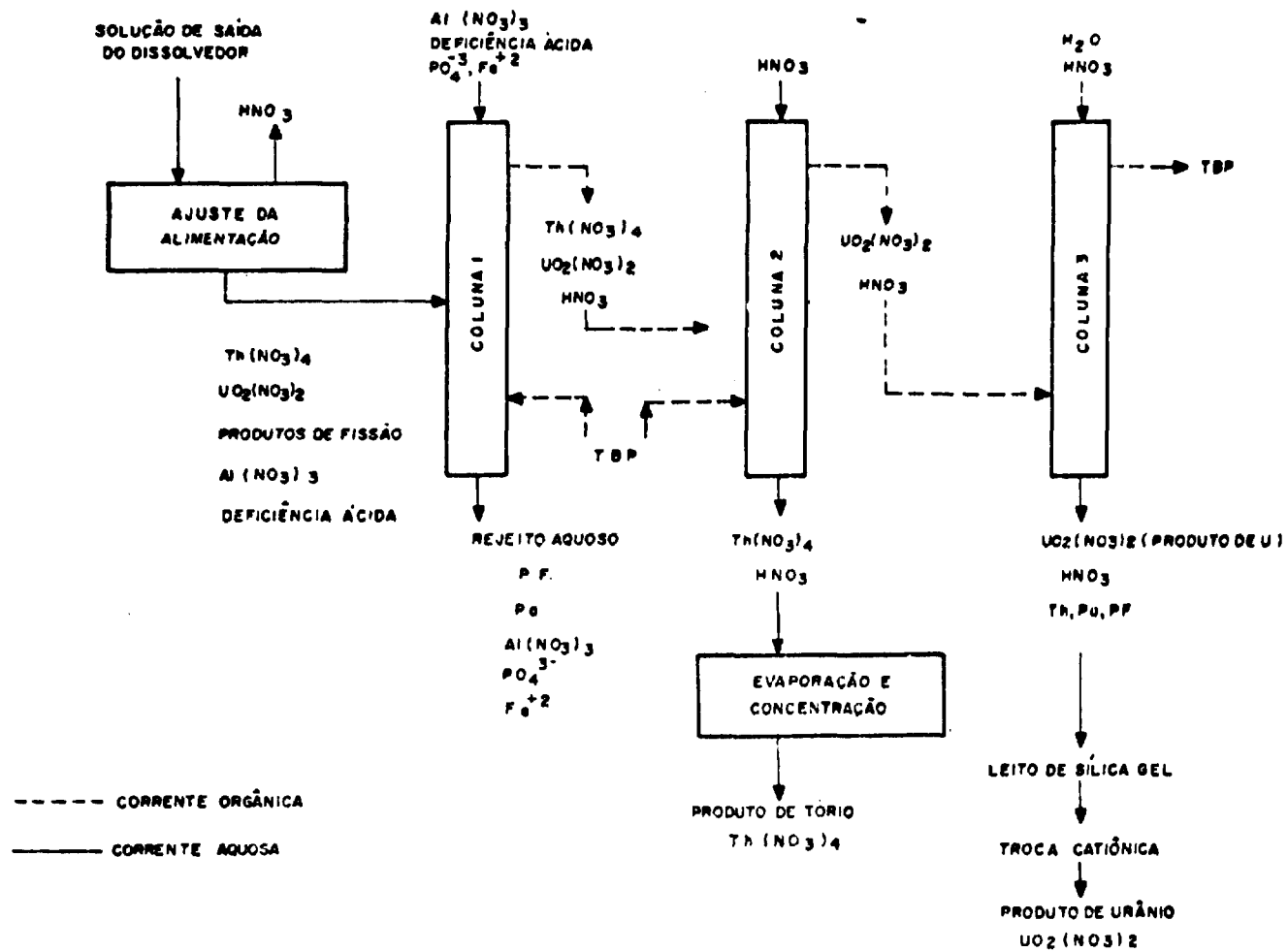


FIGURA 3.3 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO THOREX.

3.3.2 Aspectos gerais do processo [8,9]

Os problemas químicos relativos ao processo devem-se à presença de diferentes espécies químicas na solução. Uma grande parte dessas espécies são produtos de fissão, emissores beta e gama, responsáveis pela atividade da solução. Há ainda os nuclídeos pesados obtidos em reações nucleares (absorção de nêutrons, desintegração nuclear). A maioria desses nuclídeos encontra-se em decaimento e introduz no meio outras espécies químicas.

A análise dos problemas criados pela presença do protactínio no combustível irradiado determina a filosofia do trabalho. Há dois caminhos a serem seguidos: ou se processa o combustível logo após a descarga do reator e perde-se o protactínio juntamente com os produtos de fissão, ou então, deixa-se o combustível "resfriar" por um certo período antes do reprocessamento, permitindo assim a conversão do protactínio em ^{233}U .

Um problema sério com tório irradiado vem da formação do urânio-232 ($^{233}\text{U}(n,2n)^{232}\text{U}$) e o crescimento dos seus filhos radioativos. O urânio-232 decai a tório-228 que, por sua vez, tendo uma meia-vida de 1,9 anos, decai em uma série de filhos altamente radioativos, que emitem radiações alfa e gama.

Para minimizar estes efeitos, deve-se processar o tório irradiado no menor tempo possível após a descarga do reator. Mas este curto período de resfriamento ocasiona a perda de protactínio, já discutida anteriormente. O melhor talvez, seria estocar o tório por vários anos após o reprocessamento, em

bora seja indicada a refabricação dos elementos combustíveis logo após esta etapa.

Dos produtos de fissão presentes no combustível irradiado, os mais problemáticos são rutênio, zircônio e nióbio. O uso da alimentação deficiente em ácido reduz a extração destes elementos.

Além da presença destes elementos, há ainda impurezas que acompanham a alimentação. O íon ferroso é adicionado para inibir a extração de um composto de cromo oxidado, presente como produto de corrosão, durante o tratamento preliminar da alimentação em equipamento de aço inoxidável.

Mesmo usando ácido nítrico como agente salino, é necessária uma certa quantidade de nitrato de alumínio. O nitrato de alumínio é capaz de complexar o íon fluoreto que foi usado para catalisar a dissolução do tório. De outro modo, o fluoreto complexaria o tório e interferiria na extração.

Os problemas descritos até agora referem-se principalmente à fase aquosa. Os problemas relativos à fase orgânica referem-se à degradação do solvente devido à radiólise, ou hidrólise das moléculas de TBP.

4. A QUÍMICA ANALÍTICA DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

4.1 Aspectos Gerais

A química analítica do combustível nuclear é bastante complexa, devido à natureza e às especificações químicas do combustível. Existe uma grande variedade de combustíveis nucleares, sendo que cada tipo sofre, após a irradiação, um tratamento diferente para recuperação dos elementos físséis e férteis, e cada processo envolve um programa analítico distinto. Porém os métodos analíticos usados para o controle das operações de reprocessamento de um combustível irradiado são os mesmos utilizados no processamento de um combustível não irradiado. Os principais problemas associados com as análises do reprocessamento são o alto nível de radioatividade e a composição química. Esta é complexa devido aos produtos de fissão, que podem estar presentes em quantidades suficientes para interferir no método de análise empregado [17].

O objetivo do controle analítico no reprocessamento químico do combustível nuclear é fornecer informações sobre o desenvolvimento do processo em suas várias etapas, de forma a ser possível avaliá-lo e, se for o caso, atuar em tempo hábil sobre o mesmo. São importantes principalmente as análises das soluções de alimentação, de produtos e de rejeitos, análises a longo dos equipamentos de extração, determinações de fatores de separação e de descontaminação e, secundariamente, a obtenção de dados de distribuição, o acompanhamento de reações de

redução e de decomposição do solvente [18].

Para o controle analítico eficiente do processo, ocorre uma divisão das tarefas em medições "in line" e "off-line". Nas medidas "in line", os instrumentos de análise são inseridos nas linhas de fluxo em pontos "chave", obtendo-se assim, imediata e continuamente, as informações desejadas, embora com menor exatidão. As determinações "off-line" consistem de medidas em amostras representativas, retiradas das correntes do processo, com vazão limitada, porém oferecendo maior exatidão de medida [19].

Os diversos tipos de tarefas analíticas realizadas (amostragens, diluições, separações químicas e determinações dos elementos de interesse) exigem controle remoto e instalações adequadas para o manuseio das substâncias radioativas, como células com proteção biológica e caixas de luvas (ver Cap.6).

Os métodos analíticos escolhidos devem ser específicos, sensíveis, suficientemente precisos e de execução simples. Os equipamentos correspondentes devem poder analisar grande número de amostras e apresentar segurança operacional. A necessidade de adaptação destes aparelhos de análise, dentro de células com proteção biológica e caixas de luvas, torna ainda mais restrita sua possibilidade de escolha.

O grupo de química analítica é responsável pelas informações sobre a sequência qualitativa e quantitativa do processo (controle do processo), pelas quantidades de materiais envolvidos durante uma operação (balanço de materiais), pelo controle do fluxo de material físsil e pela especificação dos produtos finais.

Compete ao controle do processo a fiscalização, direção, segurança e, se necessário, a interrupção do mesmo. As técnicas analíticas aplicadas ao controle do processo devem ser suficientemente rápidas, para fornecer resultados a tempo de promover modificações no processo, mesmo que se perca na precisão dos resultados [20].

O balanço dos materiais é realizado pela declaração e o confronto de materiais pesados, na entrada e na saída da usina. Neste caso, empregam-se métodos mais precisos e menos rápidos do que aqueles utilizados no controle do processo [17].

A contabilidade controla o fluxo do material físsil, por isto exige métodos seguros e de alta precisão [17].

A última etapa a ser cumprida é a especificação dos produtos finais, cuja finalidade é garantir a recuperação do material físsil, material fértil e fosfato de tributila. Esta aplica métodos precisos e altamente específicos [17].

4.2 Controle Analítico de Processos de Extração por Solvente

Como visto em capítulos anteriores, o reprocessamento via úmida, e em especial, os processos de extração por solvente são os de maior desenvolvimento tecnológico.

Os processos de extração por solvente aqui enfatizados são os processos Furex e Thorex, respectivamente, para tratar combustíveis de urânio e de tório.

Antes de cada processo de extração por solvente elabora-se, através de um comum acordo entre a gerência do processo e o grupo de química analítica, um plano de análise que especifica a hora e o local de amostragem, bem como as análises a serem realizadas. Isto garante o fornecimento de todas as informações necessárias à operação da usina, em tempo de assegurar continuamente as modificações adequadas ao processo. Os principais pontos focalizados são as determinações de urânio, tório, plutônio, ácido nítrico, produtos de fissão, produtos de decomposição do TBP e agentes redutores, em soluções aquosas e orgânicas do processo.

No sistema analítico implantado para dar suporte à usina piloto JUPITER, de reprocessamento de combustíveis de óxidos mistos de urânio e tório, as amostras extraídas do processo são armazenadas temporariamente em depósitos de recepção [19]. Destes são distribuídas a locais de análise individuais, ou a depósitos intermediários inseridos em ramais individuais do sistema de distribuição de amostras [19].

Um exemplo referente a amostras de alta atividade serve para ilustrar o andamento do processamento analítico seguido para a usina JUPITER: as amostras registradas com um número de identificação chegam à célula analítica blindada com concreto, enviadas pelo sistema de transporte pneumático, procedendo-se então a seu registro após a medida do grau de atividade; conforme o tipo de análise a ser realizada, seguem-se operações de tomar alíquotas, diluições, separações químicas e, finalmente, as determinações dos elementos de interesse por controle remoto.

As determinações analíticas propriamente ditas são

executadas, em geral, dentro de caixas de luvas não blindadas, onde as condições de trabalho são mais favoráveis.

Este ítem apresenta os métodos adequados ao controle dos processos Purex e Thorex. Os métodos utilizados para o controle analítico destes processos em centros de pesquisas brasileiras, são apresentados no apêndice.

4.2.1 Controle analítico no reprocessamento de combustíveis de urânio

Para reprocessar urânio irradiado foi desenvolvido, e é hoje comumente usado, o processo Purex (ver 3.2). No controle analítico desse processo, as principais análises requeridas são as de urânio, plutônio, ácido nítrico, produtos de fissão, produtos de decomposição do TBP, e agentes redutores e oxidantes, em soluções aquosas e orgânicas do processo [18].

O fluxograma da Figura 4.1 mostra as correntes onde são efetuadas as análises responsáveis pelo controle analítico do processo Purex. Apresenta-se uma compilação dos tipos de análises efetuadas nos fluxos aquosos e orgânicos, em usinas de reprocessamento que adotam este processo. Devido ao grande intervalo de concentrações, diferentes técnicas são empregadas para análise de um único elemento.

Todas as soluções novas utilizadas no processo devem possuir alta pureza, acarretando o controle das soluções de lavagem, por análise de acidez livre, e do solvente novo (TBP), determinando sua composição e seus produtos de degradação. A determinação da acidez livre é efetuada em todos os pontos de

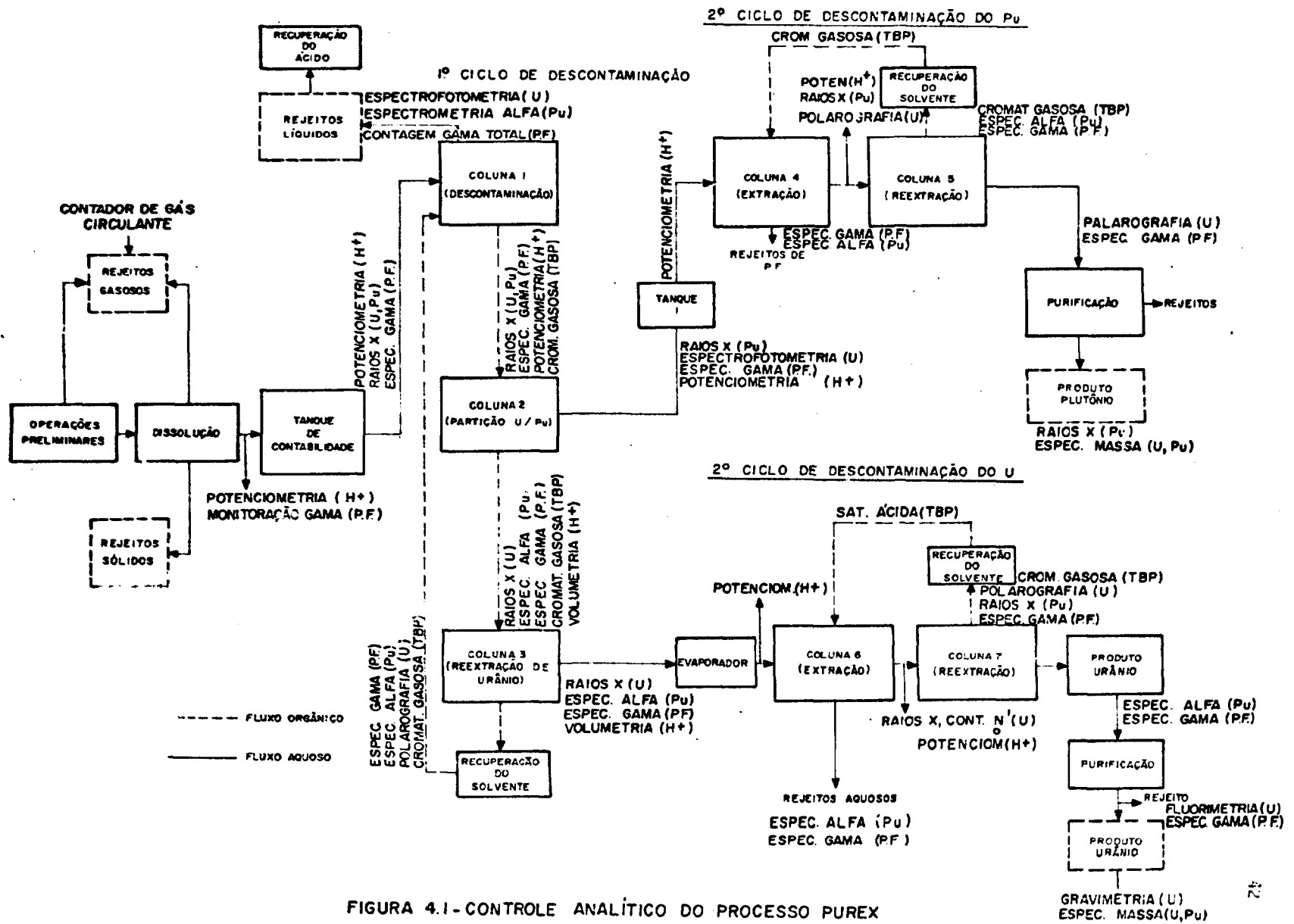


FIGURA 4.1-CONTROLE ANALÍTICO DO PROCESSO PUREX

alimentação dos contactores, assim como em seus produtos e rejeitos. Os métodos utilizados pelas diferentes usinas de reprocessamento são apresentados na Tabela 4.1.

4.2.1.1 Controle analítico na dissolução dos elementos combustíveis

Os combustíveis resfriados, após serem submetidos às operações mecânicas preliminares e ao desencapamento, são dissolvidos em ácido nítrico (ver 2.2). No dissolvedor processam-se medidas das concentrações de acidez livre, através de um dos métodos apresentados na Tabela 4.1 e dos produtos de fissão, com o auxílio de monitores gama, localizados em determinadas estações de amostragem [26]. Os rejeitos gasosos liberados nesta etapa são controlados para defesa do meio ambiente e os rejeitos sólidos são analisados e armazenados.

A solução proveniente do dissolvedor é filtrada para retirar partículas sólidas presentes em seu leito e ajustada às condições de extração no tanque de contabilidade. Neste são realizadas análises de [18,20,26]:

- urânio por fluorescência de raios X;
- plutônio por contagem de nêutrons ou fluorescência de raios X;
- produtos de fissão por espectrometria gama.

TABELA 4.1
MÉTODOS DE MEDIDA DE ACIDEZ LIVRE UTILIZADOS EM INSTALAÇÕES
DE REPROCESSAMENTO

USINA	MÉTODO ADOTADO
Bombay	Volumetria com oxalato de potássio e espectrofotometria [21]
Hanford	Medida da condutividade [22]
Marcoule	Medida da condutividade [23]
Milli	Volumetria com oxalato de amônio [18,20]
Windscale	Medida da condutividade e densidade [24]
Jupiter	Potenciometria [25]

4.2.1.2 Controle analítico do primeiro ciclo de descontaminação

O fluxo aquoso proveniente do tanque de contabilidade alimenta a coluna 1, onde ocorre a separação quantitativa de urânio e plutônio dos produtos de fissão. Esta depende decisivamente da acidez correta e da razão de fases, porque o TBP extrai menos eficientemente o plutônio do que o urânio, ocorrendo assim uma competitividade entre os dois elementos. O rejeito aquoso que deixa esta coluna é analisado para o controle regular de [18,20,26]:

- urânio, cuja perda é determinada por espectrofotometria ou polarografia;
- plutônio, cuja perda é determinada por espectrometria alfa;
- produtos de fissão, através do controle da atividade por contagem gama total.

O urânio e plutônio, extraídos pela corrente orgânica, são analisados por fluorescência de raios X e os produtos de fissão por espectrometria gama, para verificar o grau de descontaminação. No fluxo orgânico faz-se, também, determinação do agente oxidante e da concentração dos produtos de degradação do TBP (MBP e DBP) por cromatografia gasosa, para assegurar uma separação eficiente no contactor seguinte [20,26].

A separação entre o urânio e plutônio ocorre na coluna 2. A pureza do agente redutor adicionado é verificada antes deste entrar no contactor. O fluxo orgânico liberado, contendo

alta concentração de urânio, é examinado com relação à determinação de plutônio, urânio, acidez livre, produtos de fissão e TBP [18,20,27]. A concentração de urânio é analisada por fluorescência de raios X ou absorciometria gama, as perdas de plutônio são medidas por espectrometria alfa, a distribuição dos produtos de fissão determinada por espectrometria gama, o conteúdo de DBP e MBP no solvente por cromatografia gasosa [18,20,27].

A corrente orgânica liberada na coluna 2 é então contactada com uma solução levemente acidificada na coluna 3, promovendo a reextração do urânio. O controle realizado na corrente aquosa que deixa a coluna 3 é realizado através de [18,20]:

- análise de urânio por fluorescência de raios X, ou absorciometria gama;
- análise da perda de plutônio por espectrometria alfa;
- análise dos produtos de fissão por espectrometria gama.

O solvente liberado neste contactor é purificado e analisado por cromatografia gasosa, para nova utilização. Os resíduos de urânio e plutônio neste fluxo são verificados por medidas espectrofotométricas e polarográficas para o primeiro, e espectrometria alfa para o segundo. A atividade gama dos produtos de fissão são determinados por espectrometria gama [20,26,28].

A corrente aquosa, contendo o urânio reextraído, alimenta o 2º ciclo de descontaminação deste elemento.

No fluxo aquoso que deixa a coluna 2, contendo o plutônio e perdas de urânio, efetuam-se as seguintes análises [20,27]:

- de plutônio, por fluorescência de raios X, contagem de nêutrons ou absorciometria gama;

- dos produtos de fissão, cuja atividade é determinada por espectrometria gama;

- de urânio, por espectrofotometria.

O fluxo aquoso que deixa o contactor 2 alimenta o tanque 1, passando ao segundo ciclo de descontaminação de plutônio.

4.2,1.3 Controle analítico do segundo ciclo de descontaminação do plutônio

No tanque 1 ocorre a adição do agente oxidante e o ajuste da solução que alimentará a coluna 4. Realiza-se a análise espectrofotométrica, para especificar a adição do oxidante neste tanque. A determinação da acidez livre também é efetuada por um dos métodos apresentados na Tabela 4.1, para assegurar um ajuste eficiente.

A solução resultante alimenta a coluna 4, onde o plutônio é extraído para a fase orgânica. O fluxo aquoso que deixa esta coluna contém produtos de fissão residuais, que são analisados por espectrometria gama e uma pequena perda de plutônio, verificada por medida da atividade alfa.

O fluxo orgânico que deixa a coluna 4 contém macroconcentrações de plutônio (analisada por fluorescência de raios X) e resíduos de urânio, determinados por espectrofotometria ou polarografia. Esta corrente alimenta a coluna 5, onde o plutônio é reextraído pela fase aquosa [18].

O solvente que deixa este ciclo é analisado por cromatografia gasosa, através da qual se verifica a contaminação por seus produtos de degradação. Depois, é lavado e novamente analisado por cromatografia gasosa para reutilização. As perdas de plutônio são analisadas por espectrometria alfa e a atividade dos produtos de fissão por espectrometria gama.

O produto aquoso de plutônio passa então por etapas de purificação. A eficiência deste procedimento é verificada por análises de plutônio por espectrometria alfa nos rejeitos. O produto final resultante da purificação deve ser rigorosamente analisado, com vistas à especificação do produto final (item 4.4).

4.2.1.4 O controle analítico do 2º ciclo de descontaminação do urânio

O fluxo aquoso proveniente da coluna 3 é concentrado por evaporação. Adiciona-se, então, ácido nítrico à solução resultante, ajustando-se sua concentração por potenciometria. Após a verificação das condições necessárias à extração de urânio, esta é efetuada na coluna 6. O urânio arrastado pela corrente orgânica é analisado por fluorescência de raios X, ou contagem de nêutrons.

O plutônio e os produtos de fissão remanescentes são liberados no rejeito aquoso, e suas concentrações são determinadas por espectrometria alfa e espectrometria gama, respectivamente.

A corrente orgânica que deixa o contactor 6 alimenta a coluna 7, onde ocorre a reextração de urânio. A corrente de fosfato de tributílica que deixa este contactor é purificada, para reutilização do solvente. Nesta se realizam análises como [20,27,29]:

- determinação de urânio por espectrofotometria, ou polarografia;
- determinação de plutônio por espectrometria de raios X;
- determinação dos produtos de degradação do TBP por cromatografia gasosa, ou saturação ácida;
- determinação da atividade gama por espectrometria gama.

O produto aquoso de urânio, contendo plutônio residual (analisado por espectrometria alfa) e produtos de fissão (analisados por espectrometria gama), passa ainda por um processo de purificação [18,20].

No rejeito resultante da purificação analisa-se a perda de urânio por fluorimetria, assim como a atividade gama da solução, por medida da espectrometria gama [18,27]. No produto final de urânio fazem-se análises seguindo-se as especificações do produto final (item 4.5).

4.2.2 Controle analítico no reprocessamento de combustíveis de tório e urânio

O processo desenvolvido para o reprocessamento de

combustíveis de tório e urânio é o processo Thorex (ver Cap. 3).

No controle do processo Thorex, as principais análises realizadas são de tório, urânio, acidez livre, produtos de fissão e produtos de decomposição do TBP, em soluções aquosas e orgânicas do processo. Como no Processo Purex, todas as soluções novas devem possuir alto grau de pureza e a determinação da acidez livre é efetuada em todas as soluções de alimentação, produto e rejeito dos contactores.

O controle analítico do processo Thorex é exemplificado com o esquema implantado para a usina piloto de reprocessamento de Jülich (Alemanha), mostrado na Figura 4.2. Esta usina foi projetada para realizar o reprocessamento segundo vários esquemas do processo Thorex. Os combustíveis a serem tratados nesta instalação são óxidos mistos de urânio e tório, envolvidos por uma camada de carvão pirolítico.

Os combustíveis, após sofrerem o período adequado de resfriamento, são enviados a uma estação de entrega, onde passam por um mecanismo de contagem, para fiscalização do material físsil e fértil. Processam-se, então, as operações mecânicas preliminares, o desencapamento e a dissolução destes combustíveis.

Para a dissolução de óxidos mistos de tório e urânio, o reagente mais conveniente é o ácido nítrico. Ions fluoreto têm função catalítica nesta reação, sendo sua concentração medida na preparação do agente dissolvedor e no procedimento para recuperação de ácido nítrico [25]. Nesta etapa, rejeitos sólidos e gasosos deixam o processo. Os rejeitos gasosos, desprendidos

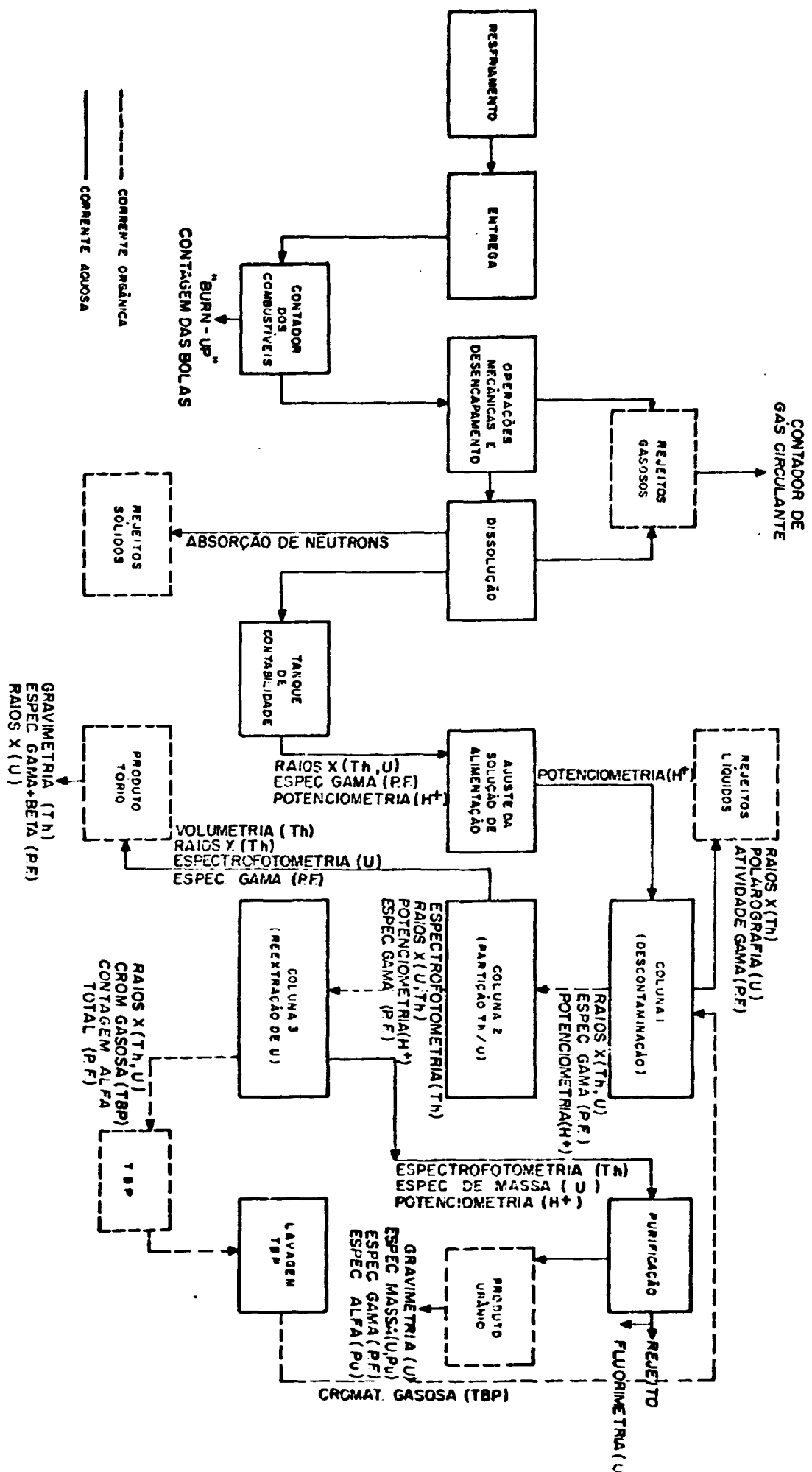


FIGURA 4.2- CONTROLE ANALITICO DO PROCESSO THOREX [17]

na dissolução, são fiscalizados como medida de proteção ao meio ambiente. Estes rejeitos passam por um sistema de filtros e depois por um contador de gás circulante, que registra os principais produtos de fissão gasosos.

A solução resultante da dissolução do combustível é recolhida em um tanque de contabilidade, onde se efetua novamente a contabilidade do material físsil e fértil (métodos de análise apresentadas no item 4.3). Neste tanque, o controle do processo pode ser efetuado pelas seguintes análises: análise de tório e de urânio por fluorescência de raios X, produtos de fissão por espectrometria gama e acidez livre por potenciometria. A densimetria constitui também mais um método importante para o controle de tório, de urânio, assim como de acidez livre, em soluções de dissolução do combustível [17,25,30]. A solução é ajustada às condições de extração, para depois alimentar a coluna 1, onde se efetua a separação quantitativa entre tório, urânio e produtos de fissão. O solvente orgânico, que abastece este contactor, é previamente analisado por cromatografia gasosa, com respeito à sua concentração e, especialmente, aos seus produtos de degradação. As análises dos ácidos monobutilfosfórico, dibutilfosfórico e fosfórico são de extrema importância. Estes compostos formam complexos com sais de urânio, de difícil reextração para a fase aquosa, diminuindo consideravelmente o rendimento do processo [18].

Nos rejeitos líquidos provenientes da coluna 1, as perdas de tório são determinadas por raios X e as de urânio por polarografia, ou diluição isotópica de ^{232}U . A espectrofotometria também é empregada para análise de tório e urânio neste

fluxo [31].

A corrente orgânica é analisada por fluorescência de raios X, para determinação de tório e urânio, e por espectrometria gama, com respeito aos produtos de fissão [17]. Também a complexometria com o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é utilizada para determinação de tório nesta etapa [31,32].

O fluxo orgânico que sai da coluna 1 alimenta o segundo contactor, onde o tório é reextraído. No produto aquoso de tório proveniente da coluna 2, fazem-se análises de [17,32]:

- tório, utilizando métodos como fluorescência de raios X e volumetria com EDTA;
- urânio, aplicando métodos como diluição isotópica de ^{232}U e espectrofotometria;
- acidez livre por medida da condutividade, ou volumetria;
- produtos de fissão por espectrometria gama.

O fluxo orgânico que alimenta a coluna 3 contém o urânio que será reextraído para a fase aquosa. Neste fluxo se processam análises como espectrofotometria, ou fluorescência de raios X para o tório, fluorescência de raios X para o urânio, volumetria ou potenciometria para acidez livre e espectrometria gama para os produtos de fissão [17,32].

A corrente de fosfato de tributílica que deixa o contactor 3 é purificada, para reutilização do solvente. Nesta se realizam as análises dos produtos de degradação do TBP, antes e depois de sua lavagem com carbonato de sódio, utilizando-se métodos como cromatografia gasosa, ou saturação ácida e as análises de actínídeos como ^{228}Th , ^{231}Pa , ^{232}U , ^{237}Np e ^{238}Pu .

são feitas por espectrometria alfa. Tório e urânio também são determinados por fluorescência de raios X [17,33].

O produto aquoso de urânio, proveniente da coluna 3, contém pequena concentração de tório, que pode ser determinada por espectrofotometria ou fluorescência de raios X e alta concentração de urânio, analisada por espectrometria de massa [17,31,32]. Este sofre um processo de purificação, para ser utilizado. A eficiência deste processo é averiguada pela análise espectrofotométrica ou fluorimétrica de urânio no rejeito resultante da purificação.

Os produtos aquosos do processo Thorex (tório e urânio), depois de purificados, são analisados com vistas aos requisitos de especificação dos produtos, o que será visto com detalhes no item 4.4.

4.3 Balanço e Contabilidade de Material Físsil e Fértil

O balanço de materiais é realizado pela declaração e confronto dos metais pesados na entrada e na saída da usina. Determina-se a concentração de urânio e de plutônio no processo Purex, e de urânio e de tório no Processo Thorex [17].

Embora os mesmos métodos analíticos sejam utilizados, tanto no balanço de materiais, como no controle do fluxo de materiais físsis, a finalidade destas duas tarefas é diferente. O balanço afirma o êxito do processo, que se caracteriza pelo grau de recuperação do material processado. O controle do fluxo dos materiais físsis realiza a contabilidade do material

físsil [17].

A contabilidade deve ser executada em usinas em operação, para acompanhar o fluxo através da instalação, evitar perdas, ou sabotagem de materiais físséis e férteis, e prevenir o acúmulo de material fissionável não detetável, que pode causar acidente de criticalidade. A salvaguarda do material nuclear se baseia em normas nacionais e internacionais, destacando-se o que diz respeito à qualidade, quantidade e tempo necessário à realização das análises. Os principais aspectos para o controle preciso do material nuclear são:

- caracterização do material, para determinar a intensidade de proteção necessária;
- rápida detecção e localização das perdas, para proteção física;
- meios efetivos para investigações e, se preciso, recuperação do material;
- testes frequentes para proteção e controle do sistema.

O balanço e a contabilidade dos materiais são realizados por regiões, para facilitar o controle destas tarefas. Estas regiões, mostradas na Figura 4.3, são as seguintes [25,35]:

- região de manuseio do elemento combustível, para onde o combustível irradiado que deixa o reator é transportado, sendo seu conteúdo aí documentado, e onde fica estocado por um período apropriado;
- região de pré-extração, na qual os combustíveis são contados e sua taxa de queima ("burn-up") determinada. Estes são dissolvidos e a solução transferida para o tanque de

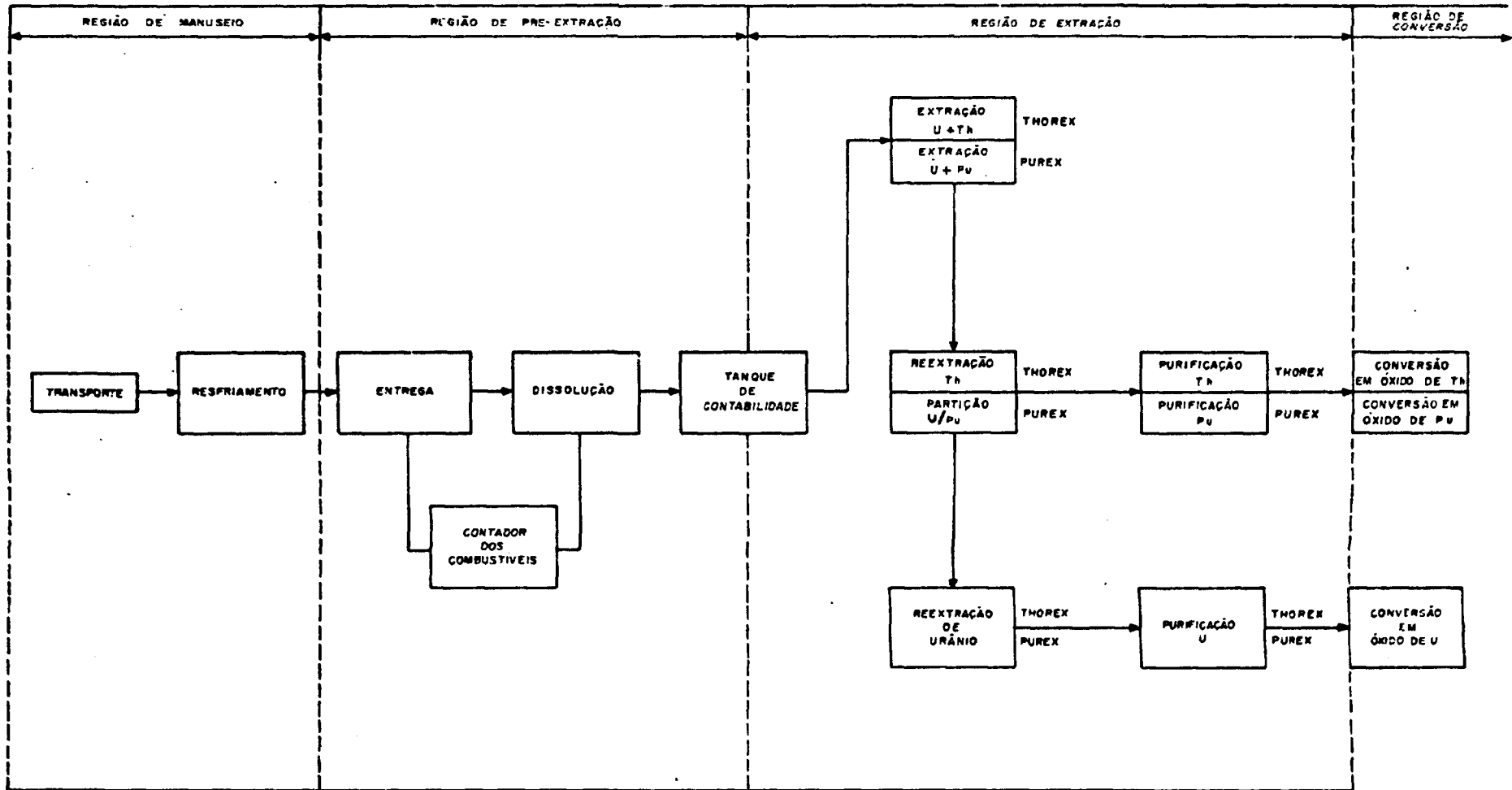


FIGURA 4.3- ÁREAS DE BALANÇO DO MATERIAL FÍSSIL E FÉRTIL

contabilidade, sofrendo estrito controle neste movimento. Na entrada do tanque a solução é amostrada, para se estabelecer a contabilidade do material físsil;

- região de extração, área em que todo o material físsil se encontra inteiramente sob a forma de solução. Na corrente de saída do tanque de contabilidade, assim como nos fluxos que deixam os contactores, contendo soluções-produto (U, Pu ou Th) e os refinados, são feitas análises de Th, U ou Pu;

- região de conversão do produto em óxido, na qual se requerem técnicas seguras e precisas de pesagem. Nesta região aplicam-se métodos adequados à análise de óxidos de urânio, plutônio e tório.

Estas regiões são definidas de acordo com o programa de análise desenvolvido para o acompanhamento do processo. Por exemplo, na usina piloto Jupiter, onde se desenvolve o estudo do processo Thorex, somente duas áreas de balanço e contabilidade são definidas [36]:

- primeira área englobando a região de manuseio do elemento combustível e de pré-extração. O urânio e tório são analisados principalmente pela combinação da contagem dos elementos combustíveis, determinação da taxa de queima de cada combustível por espectrometria gama e análises de soluções nítricas de tório e urânio, por fluorescência de raios X;

- segunda área, envolvendo as regiões de extração e de conversão do produto em óxido. As principais técnicas analíticas empregadas são a fluorescência de raios X, titulações potenciométricas, espectrometria alfa e espectrofotometria.

Para o combustível nuclear que entra em uma usina de reprocessamento, faz-se a verificação da identidade do elemento combustível, da integridade do material e da quantidade de material físsil e fértil. O conhecimento da abundância dos núcleos físsis proporciona a identificação individual do elemento combustível e a técnica de correlação isotópica deduz a "história" e a origem deste. Parâmetros como fluxo de nêutrons, tempo de resfriamento, tipo de reator e composição inicial do combustível são determinados por medidas de pós-irradiação, que fornecem as informações necessárias ao desenvolvimento do processo [35].

O controle do material nuclear é realizado por técnicas de análises não destrutivas e por métodos analíticos convencionais. Uma maior segurança na contabilidade dos elementos físsil e fértil está relacionada com um maior número de amostras e dos tipos de material a serem analisados. A necessidade de reduzir o limite de erros tem requerido um aperfeiçoamento na precisão e segurança dos métodos empregados [25].

Os métodos analíticos empregados para a contabilidade e o balanço do material físsil e fértil na usina de Mol são apresentados na Tabela 4.2. Nesta usina se realizam análises consistentes com o acompanhamento do processo Purex, verificando-se, as concentrações de urânio e plutônio nos diversos fluxos.

A técnica da espectrometria de massa é universalmente utilizada para a determinação de urânio e de plutônio em combustíveis nucleares. No reprocessamento do combustível nu-

TABELA 4.2

MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS PARA A CONTABILIDADE NA
USINA DE MOL [41]

ANÁLISES REALIZADAS	MÉTODO DE ANÁLISE ADOTADO
Pré-extração concentração - U concentração - Pu	espectrometria de massa espectrometria de massa
Extração e conversão - Entrada pesagem remota densidade remota diluição remota concentração - U concentração - Pu razão Pu/U - Saída densidade concentração - U concentração - Pu concentração - Pu composição isotópica de U e Pu - Rejeitos concentração - U concentração - U concentração - Pu	pesagem pesagem e pipetagem pesagem e controle de volume espectrometria de massa por diluição isotópica pesagem e pipetagem gravimetria amperometria (TiCl ₃ /Ce ⁴⁺) potenciometria (Ag ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /Cr ⁶⁺) espectrometria de massa potenciometria espectrofotometria contagem α e espectrometria α

clear, esta técnica é aplicada principalmente às análises de entrada do material, com finalidade de se processar o balanço e a contabilidade do material físsil. A espectrometria de massa, combinada com espectrometria alfa, determina a queima e os isótopos pesados contidos nos materiais nucleares. Entre as vantagens que esta técnica apresenta destaca-se o fato de que, além da determinação das quantidades absolutas de urânio e plutônio, combinando-se as técnicas de espectrometria de massa com diluição isotópica, pode-se determinar ao mesmo tempo as relações isotópicas. Outra vantagem importante é o fato de se necessitar apenas de alguns microgramas de urânio e plutônio e não requerer nenhuma separação química quantitativa. Basta apenas uma separação rápida, minimizando assim o trabalho em caixas blindadas com controle remoto [17,34].

O urânio em soluções relativamente puras (onde as impurezas metálicas totais não excedam 1000 ppm) pode ser analisado por gravimetria, isto é, por evaporação até a secura, seguida por calcinação a óxido (U_3O_8) e pesagem. Sendo um método simples e direto, o procedimento gravimétrico exige um controle rigoroso da temperatura, para maior precisão e segurança nos resultados. Este método não é aplicado à determinação de plutônio, devido aos problemas estequiométricos apresentados pelo PuO_2 , e pela dificuldade de controle do processo [37].

As determinações volumétricas de urânio por titulação com solução de dicromato de potássio, sulfato cérico ou sulfato férrico, utilizando potenciômetros ou indicadores do ponto final, possuem ampla aplicação na contabilidade do material físsil. Em geral, as vantagens de um método sobre o outro

são pequenas, e a escolha é baseada na composição da solução a ser analisada [37].

O plutônio, como o urânio, é facilmente determinado por titulação com sulfato cérico e dicromato de potássio, com detecção do ponto final por amperometria ou potenciometria. Problemas causados pela necessidade de se trabalhar em caixas de luvas e de obtenção de resultados precisos com pequeno volume de amostras, ocasionam modificações nos procedimentos normais [37].

Para soluções com concentrações diluídas de urânio e de plutônio, uma variedade de métodos menos precisos e de menor custo é empregado. Para o urânio, as técnicas de análise mais comumente utilizadas incluem espectrofotometria, fluorimetria e espectrometria gama. O plutônio pode ser determinado por espectrometria alfa ou espectrofotometria [25, 37].

Outro método analítico muito aplicado para o balanço e contabilidade de urânio e plutônio é a coulometria de potencial controlado. Apresentam-se como vantagens para aplicação deste procedimento: maior precisão e amostras de pequeno volume, sendo desnecessária a separação prévia entre os dois elementos [25, 37].

Como um método específico e altamente automatizado, a espectrometria de raios X é utilizada para determinação de tório e urânio em todas as entradas e saídas das regiões de balanço de material, em conexão com o controle do material físsil e salvaguarda do material nuclear [17, 36, 38].

O tório é geralmente analisado por complexometria com EDTA em correntes do produto, fornecendo resultados precisos e

seguros.

4.4 Especificação de Produtos Finais

Os produtos finais de urânio, plutônio e tório resultantes da etapa de purificação nos processos Purex e Thorex (Figuras 4.1 e 4.2) são basicamente diferentes do combustível inicial, devido à mudança da composição isotópica e à formação de nuclídeos diferentes dos iniciais. Conseqüentemente, os fatores, de descontaminação, os subseqüentes produtos de conversão e a aplicação destes produtos devem ser levados em conta na especificação de produtos finais [39].

As especificações dos produtos recuperados exigem um controle de qualidade de grande confiabilidade e alta precisão, incluindo análises de traços e composição isotópica.

A determinação analítica das impurezas requer a utilização de métodos simples, porém sensíveis, dentro da escala de parte por milhão (ppm) e em alguns casos, em níveis mais baixos. Alguns métodos químicos clássicos preenchem estas condições e são utilizados na determinação de produtos de corrosão em produtos de urânio e tório [17].

Para o cumprimento do programa analítico de determinações rotineiras de impurezas metálicas nos produtos finais de urânio e plutônio, o método de análise por espectroquímica de emissão é uma solução rápida, simples, suficientemente sensível e adequada ao controle da pureza dos materiais processados. Além destas vantagens, ainda permite a determinação simul

tânea de um número elevado de elementos, com um consumo diminuto de substâncias [17,25].

A análise por espectrometria de massa, empregando a técnica de diluição isotópica, é aplicada para a determinação simultânea da relação isotópica, e quantidades de urânio e plutônio em seus produtos finais.

Para a especificação de urânio no produto final do processo Thorex precisa-se da determinação do conteúdo de ^{232}U , que se desenvolve durante a estocagem. Esta análise é realizada por espectrometria gama mais beta [17].

A importância da determinação do ^{232}U se deve ao seu decaimento para ^{228}Th que, por sua vez, decai em uma série de filhos altamente radioativos que emitem radiações alfa e gama. A espectrometria gama também se constitui em uma excelente técnica para determinação da abundância isotópica do ^{235}U em produtos de urânio do processo Purex [25].

Impurezas metálicas nos produtos finais de urânio e tório são determinadas espectrograficamente [40].

A análise gravimétrica de tório e urânio em soluções resultantes de processos de purificação fornece a concentração destes elementos nos produtos finais.

5. ALGUNS PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA QUÍMICA ANALÍTICA DO REPROCESSAMENTO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO

5.1 Introdução

O Capítulo Quatro apresentou uma visão geral da química analítica do reprocessamento químico do combustível nuclear irradiado. Localizaram-se nos fluxogramas dos processos Purex e Thorex as análises requeridas para o controle do processo, para o balanço e a contabilidade do material físsil e fértil, e para a especificação dos produtos finais.

Neste Capítulo serão descritos alguns destes métodos de análise, usados para a determinação de urânio, plutônio, tório, acidez livre e fosfato de tributila em correntes aquosas e orgânicas. Especificam-se os princípios básicos, o intervalo de aplicação de cada método, os principais elementos interferentes e as usinas e laboratórios que utilizam estas técnicas.

Devido ao alto nível de radioatividade contido nas soluções, são exigidas instalações especiais para a realização e o acompanhamento das tarefas analíticas (amostragem, diluições, separações, realização das medidas, etc.). O Capítulo 6 descreve os laboratórios analíticos onde são efetuadas as análises e as características peculiares de cada um deles.

5.2 Métodos de Determinação de Urânio

5.2.1 Método gravimétrico [41,42,43]

Este método é utilizado na determinação do conteúdo de urânio em soluções aquosas puras, como os produtos finais resultantes da etapa de purificação de urânio, nos processos Purex e Thorex. É aplicado para contabilidade e especificação do produto final de urânio.

O nitrato de urânio a ser analisado é convertido por calcinação, a 900°C , em U_3O_8 e a concentração de urânio é então calculada por dados de conversão gravimétricos. Impurezas não voláteis são determinadas espectrograficamente e os resultados são corrigidos para concentrações de urânio em solução.

Concentrações de impurezas totalizando mais de 0,05% não permitem a obtenção de resultados precisos. Ânions de fósforo interferem na análise por formar pirofosfatos. Quando outros ânions de difícil decomposição estão presentes, a conversão em U_3O_8 deve ser programada com um considerável aumento de tempo.

Para a análise utilizam-se alíquotas contendo de 1,0 a 5,0 g de urânio, e segue-se o seguinte roteiro:

- colocar a amostra em um béquer;
- evaporar até a secura;
- transferir o conteúdo do béquer para um cadinho de platina tarado;
- evaporar a solução novamente até a secura;
- colocar o cadinho em forno, a temperatura de $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, até obtenção de um peso constante;
- determinar as impurezas metálicas por método espectrográfico;

- calcular a concentração de urânio através de dados de conversão gravimétricos.

5.2.2 Métodos volumétricos

5.2.2.1 Volumetria com dicromato de potássio após redução com sulfato ferroso

Este método é simples, rápido e preciso. Foi desenvolvido para determinar a concentração de urânio na entrada e saída das regiões de balanço e contabilidade do material fissil (Figura 4.3). Consiste basicamente na adição de um excesso de sulfato ferroso à solução aquosa de nitrato de urânio, para reduzir o U (VI) a U (IV), oxidação deste excesso por adição de ácido nítrico e titulação do U (IV) com solução padrão de dicromato de potássio [44].

Como principais vantagens para o seu emprego em correntes de material nuclear, pode-se citar [44,45]:

- serem desnecessárias etapas de separação prévia de ferro, plutônio, nitrato e muitos outros íons que comumente interferem em métodos convencionais de redox;
- requerer pequeno volume de amostra para análise, reduzindo assim as dificuldades de manuseio de radioatividade;
- geração de pequeno volume de rejeitos na realização da análise.

Devido à aplicabilidade de seu procedimento básico em análises no reprocessamento de combustível nuclear, o New Brunswick Laboratory conduziu extensas investigações sobre os poucos elementos interferentes e o meio de eliminar seus efeitos. O molibdênio, em presença de ácido nítrico, interfere por oxidar prematuramente o ferro (II), antes que a redução do urânio esteja completa. A evaporação do ácido nítrico, por aquecimento, antes da realização da análise, elimina este efeito. Vanádio e manganês, em grandes quantidades, proporcionam desvios positivo e negativo, respectivamente, nos resultados das análises [44]. Haletos prejudicam seriamente o decurso da análise, interferindo na detecção potenciométrica do ponto final. Neste caso, uma etapa preliminar de evaporação remove eficientemente os haletos [46]. Quantidades apreciáveis de fluoretos causam a oxidação de parte do urânio (IV), na primeira etapa do procedimento. Este distúrbio pode ser superado pela complexação do fluoreto com ácido bórico, alumínio ou zircônio [44].

Uma séria interferência é causada pela presença de mercúrio na solução, o que promove uma falsa detecção do ponto final potenciométrico [44]. Para o ponto final volumétrico, este elemento não provoca distúrbios apreciáveis. Prata, titânio, platina e paládio interferem seriamente no processo. Os erros causados por ósmio e rutênio são eliminados por etapa de volatilização adequada [44,46].

Um procedimento, para análise de urânio por volumetria mostrado por CHITNIS [45], é utilizado no Centro de Pesquisa de Ehabha. A faixa de aplicação é de 5 a 25 mg de urânio e o ponto final, de

terminado visualmente, consiste das seguintes etapas:

- redução de urânio (VI) a urânio (IV) em uma solução concentrada de ácido fosfórico, contendo os ácidos nítrico e sulfâmico, pela adição de excesso de sulfato ferroso;

- o excesso do íon ferroso é subsequenteamente oxidado pelo ácido nítrico, na presença de Mo (VI) como catalisador;

- determinação do urânio (IV) resultante, por titulação com solução padrão de dicromato de potássio, após diluição da amostra com água destilada e adição do indicador difenilamina-sulfonato de bário.

O procedimento mostrado por DAVIES e GRAY [46] é aplicado para alíquotas contendo no máximo 300 mg de urânio, 50 mmol de íon nitrato total e uma quantidade menor que 1 mg de molibdênio (VI). Utiliza também o ponto final visual e a difenilamina-sulfonato de bário como indicador.

A utilização deste método no New Brunswick Laboratory se restringe a concentrações de 15 a 150 mg de urânio e sofre as seguintes modificações [53]:

- adição de sulfato de vanádio à solução titulada, para determinação mais precisa do ponto final;

- detecção potenciométrica do ponto final.

5.2.2.2 Volumetria por redução com tricloreto de titânio e titulação com dicromato de potássio [47]

É aplicada para a contabilidade e salvaguarda de urânio em soluções aquosas e orgânicas, contendo de 10 a 250 mg de

urânio.

O urânio (VI) é reduzido por tricloreto de titânio , em presença de ácido sulfâmico e oxidado por titulação com solução padrão de dicromato de potássio.

O procedimento é empregado para soluções aquosas contendo até 250 mg de urânio, e dele constam as seguintes etapas:

- a amostra é diluída com solução de ácido sulfâmico, ácido sulfúrico e ácido nítrico;

- o urânio (VI) é reduzido por tricloreto de titânio ($TiCl_3$), em presença de ácido sulfâmico;

- adiciona-se à solução o indicador difenilamina-sulfonato de bário e gotas de cloreto férrico ($d = 1,26$) para catalisar a oxidação;

- titula-se com solução padrão de dicromato de potássio.

Para análise de soluções orgânicas, a amostra é extraída por uma solução composta de ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido sulfâmico, seguindo-se depois o procedimento para soluções aquosas. Deve-se observar a relação de volumes da fase orgânica/fase aquosa, para que o urânio (VI) seja totalmente reextraído.

5.2.3 Coulometria a potencial controlado

A análise coulométrica a potencial controlado é baseada na medida da quantidade de eletricidade requerida para oxidar ou reduzir, em uma célula eletrolítica, a substância a

determinar. Esta se processa com a manutenção do potencial do eletrodo em um valor fixo e com a diminuição exponencial da corrente até um valor mínimo, indicando que a reação está completa. A quantidade de eletricidade requerida para a eletrólise é avaliada e o peso da substância a determinar é computado pela lei de Faraday:

$$W = \frac{MQ}{nF} \quad (7)$$

onde:

W = massa de urânio (VI) eletrolisado, em gramas;

Q = quantidade de eletricidade requerida pela eletrólise, em coulombs;

M = peso molecular do urânio, em gramas;

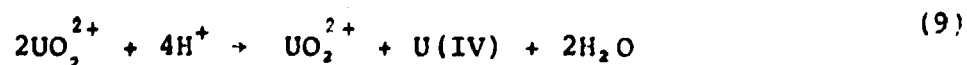
F = constante de Faraday = 96,487 C/equivalente;

n = 2 = número de equivalentes do urânio por mol.

A conversão eletrolítica de urânio (VI) para urânio (IV) geralmente se processa em duas etapas. Primeiro o urânio sofre uma reação reversível, com a redução de um elétron diretamente no eletrodo [48]:



Depois o urânio (V) se dissocia em UO_2^{2+} e urânio (IV):



Condições experimentais são estabelecidas, para efetuar a redução do urânio com uma eficiência de 100% na produção de corrente e para que a eletrólise esteja completa em um

curto período. Isto assegura que a quantidade de eletricidade requerida para a redução completa seja a medida da quantidade de urânio (VI) presente na amostra [48].

Este método é particularmente conveniente a análises em combustíveis irradiados, devido à simples manipulação requerida e à possibilidade de se localizar o controle elétrico fora do local blindado contendo o frasco de titulação. Esta se efetua com o manuseio de um pequeno volume de amostra, diminuindo o nível de atividade e proporcionando menores riscos de contaminação [49].

A utilização da técnica coulométrica se faz especialmente para análises de urânio na salvaguarda e contabilidade do material físsil. Características como precisão, segurança e seletividade oferecidas por este método de análise favorecem sua aplicação em várias usinas de reprocessamento, como Windscale e Mol [37,41].

A quantidade ótima para determinação é de 2 a 10 mg de urânio em soluções aquosas. O urânio deve ser reduzido a um potencial de $-0,325V$ utilizando eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e usando-se ácido sulfúrico como eletrólito.

A coulometria a potencial controlado é um método seletivo de análise. Pela escolha adequada do meio e do potencial do eletrodo, o urânio (VI) pode ser determinado na presença de muitas substâncias que interferem seriamente em outros métodos de determinação de urânio [42]. A interferência de oxidantes fortes como $Cr(VI)$, $Ce(IV)$, $Fe(III)$, $Pu(VI)$ e $Pu(IV)$, é eliminada pela redução eletrolítica preliminar a $+0,075V$ utili-

zando eletrodo de calomelano saturado (ECS), ou por redução química prévia com excesso de hidroxilamina ou hidrazina [48,49].

Íons que se reduzem a potenciais mais negativos do que $-0,325\text{ V}$ com ECS, como Cd(II) , Zn(II) e Ni(II) , podem estar presentes em grandes quantidades sem interferirem nos resultados. Maiores concentrações de Al(III) , Th(IV) , metais alcalinos e íons alcalino-terrosos também podem ser toleradas. O cobre (II) é reduzido concorrentemente com o urânio, por isto causa uma séria interferência [48,49].

Determinações podem ser realizadas em meio suporte contendo HNO_3 em concentrações de até 5 mol/l , contanto que quantidades adequadas de ácido sulfâmico, uréia ou hidrazina sejam adicionadas, para destruir todo nitrito que possa estar presente.

Grandes quantidades de fosfato não afetam a análise, mas requerem que o frasco de titulação seja lavado entre duas análises, para remover o precipitado formado pela interação do urânio (IV) com o fosfato [49].

Os efeitos da maioria dos produtos de fissão nos resultados obtidos por este método são pequenos, exceto o do molibdênio. Este exige a aplicação de um processo de separação, ou a utilização de um meio diferente do sulfúrico [48].

O oxigênio afeta seriamente a eletrólise coulométrica. É obrigatório que o meio suporte seja previamente livre do oxigênio e que um gás inerte seja adicionado continuamente, até o fim da eletrólise [49].

Do procedimento geral utilizado na usina de Mol constam duas partes, extração e análise. A primeira etapa pode ser

suspensa, caso seja desnecessária a eliminação de interferências.

A extração é feita segundo os seguintes itens [48]:

- colocar uma amostra contendo não mais do que 15 mg de urânio em um funil de separação;

- adicionar solução salina de nitrato de alumínio deficiente em ácido (nitrato de alumínio/hidróxido de tetrapropilamônio);

- retirar uma alíquota diretamente da fase orgânica e evaporar até a secura, utilizando corrente de ar quente;

- adicionar bissulfato de sódio monohidratado e ácido perclórico concentrado;

- colocar o tubo-teste em um forno elétrico;

- dissolver o fundido em água destilada, com ligeiro aquecimento;

- esfriar a solução até a temperatura ambiente.

Outro procedimento utilizado para separação envolve a extração de urânio da solução nítrica para uma solução de óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) em ciclohexano, e a reextração do urânio para uma solução de sulfato de amônio.

Segue-se então a determinação coulométrica do urânio (VI), conforme o seguinte roteiro [48]:

- introduzir mercúrio na célula eletrolítica;

- transferir a amostra resultante do processo de separação descrito acima para a célula eletrolítica, utilizando ácido sulfúrico;

- se a separação prévia não foi realizada, pipetar uma alíquota contendo aproximadamente 5 mg de urânio (VI) e colocar na célula;

- adicionar quantidade suficiente de ácido sulfúrico para se obter um volume total de 5 a 6 mL;

- ligar o agitador e desaerar a solução por alguns minutos, com um fluxo de gás inerte adaptado à superfície da solução. Continuar com este fluxo durante a eletrólise;

- reduzir previamente a solução a +0,075V utilizando eletrodo de calomelano saturado, até que a corrente decresça para o valor da radiação de fundo;

- zerar o integrador;

- reduzir o urânio (VI) a -0,325V utilizando eletrodo de calomelano saturado, até que a corrente decresça novamente para o valor da radiação de fundo;

- registrar a voltagem lida no integrador;

- calcular a concentração de urânio pela lei de Faraday.

SOBKOWSKA [49] apresenta como condição primordial para a aplicação da análise de urânio por coulometria a potencial controlado, em presença de ácido nítrico em concentrações acima de 0,5 mol/L a adição de hidrazina ou ácido sulfâmico, para evitar, a oxidação do urânio (IV) a urânio (VI) na célula eletrolítica. Nesta se realiza a eletrólise a -0,36 V com eletrólito suporte de H_2SO_4 , 0,5 mol/L e 10 mg de amostra.

5.2.4 Fluorimetria

Este método é aplicado para a determinação de nano -

gramas de urânio, em soluções aquosas e orgânicas envolvidas no reprocessamento do combustível nuclear irradiado [42].

As análises de urânio em rejeitos resultantes da etapa de purificação final dos elementos separados pelos processos de extração por solvente, como Purex [18,20] e Thorex [32], são realizadas por fluorimetria. STEPHENE [50] cita que o objetivo principal desta técnica, sensível a nível de traços, é averiguar a perda de urânio com vistas ao controle analítico do processo e à contabilidade do material físsil.

Neste método o urânio é separado de produtos de fissão, ativos, por procedimentos de extração líquido - líquido. Utiliza-se como agente salino nitrato de alumínio deficiente em ácido e como extrator hexona/nitrato de tetrapropilamônio (TPAN), que possibilita um grau de separação de 99% do urânio contido na solução. O urânio extraído é fundido com uma mistura de fluoreto de sódio 98% - fluoreto de lítio 2% e excitado por luz ultravioleta a 365 nm. A fluorescência específica do urânio é lida a 555 nm e os resultados são obtidos por comparação com uma curva de calibração.

Para amostras contendo Cr (VI), a interferência causada é eliminada pela adição de peróxido de hidrogênio. Do mesmo modo, efeitos negativos proporcionados pela presença de plutônio são evitados quando se adiciona sulfato ferroso à amostra [42].

Para o procedimento utilizado na MILLI, amostras de soluções aquosas devem conter de $2,5 \times 10^{-4}$ a 5×10^{-2} mg de urânio por 500 μ L. Este consta de duas etapas, extração e medida da fluorescência [18].

A extração é realizada pela adição do agente salino nitrato de alumínio deficiente em ácido e da solução extrato_{ra} hexona/nitrato de tetrapropilamônio, centrifugação e separação da fase orgânica.

A medida da fluorescência segue as seguintes etapas:

- colocar a pastilha formada pela fusão e pelotização de fluoreto de sódio 98% - fluoreto de lítio 2% em cadinho de platina;

- pipetar uma alíquota da fase de hexona (fase orgânica) sobre a pastilha de NaF/LiF;

- fundir a pastilha em forno elétrico a temperatura de 950°C, sob condições bem definidas;

- medir a fluorescência a 555 nm.

RODDEN [42] utiliza a separação dos elementos interferentes por extração com acetato de etila. Após esta etapa, o urânio é fundido com uma mistura de NaF-NaKCO₃, e a fluorescência da massa, fundida e resfriada, é excitada por luz ultravioleta em 555 nm.

5.2.5 Colorimetria com tiocianato de amônio

A determinação de urânio em rejeitos aquosos e orgânicos do processo Purex é um importante passo para minimizar a perda de urânio. Segundo BHARGAVA et alii [51], a colorimetria com tiocianato de amônio é um método seletivo e adequado a este fim.

Na usina de Savannah River, a medida colorimétrica

continua "in-line" de urânio é realizada para obtenção do controle deste elemento nos rejeitos aquosos e orgânicos do processo Purex [52].

KUMAR et alii [21] apontam este método como adequado à estimativa de urânio em refinados aquosos e orgânicos, resultantes das etapas de purificação deste elemento ("tail end").

O tiocianato forma uma série de complexos amarelados com urânio (VI), tais como: $UO_2(CNS)^+$, $UO_2(CSN)_3^-$. O método apresentado utiliza a extração de urânio de uma solução de nitrato de alumínio deficiente em ácido para uma solução de metil-isobutil cetona (hexona). O desenvolvimento da cor se dá na fase orgânica, pela adição de tiocianato de amônio em solução de "butil-cellosolve" e água destilada. Para análise de 2,0 a 30 g U/L, a absorvância é medida a 375 nm [51].

Íons como Fe(II), Fe(III), Ni(II) e Co(II) interferem na análise, fornecendo erros menores do que 5%, quando presentes em quantidades de até 10% em relação à concentração de urânio. A interferência dos produtos de fissão Ru(III), Rh(III) e Ce(IV) é tolerável até 0,5% da concentração de urânio. O Cr(VI) produz erro significativo, devido à alta absorção na região de 350-450 nm. Para amostras contendo apreciáveis quantidades de tório, é necessária uma separação prévia do urânio [51].

O procedimento descrito a seguir é utilizado para a análise em soluções aquosas, contendo concentrações de urânio na faixa de 2,0 g/L a 10 g/L:

- ajustar o pH da solução para 0-3, com solução de ácido nítrico ou hidróxido de sódio;
- adicionar solução salina de nitrato de alumínio de

ficiente em ácido, para obter extração quantitativa de urânio;

- extrair o urânio para a fase orgânica, utilizando metil-isobutil cetona (hexona);

- adicionar a solução provedora da cor, que é formada por tiocianato de amônio, "butil-cellosolve" e água;

- medir a absorvância em 375 nm de uma prova em branco dos reagentes;

- determinar a concentração de urânio através da curva de calibração.

BHARGAVA et alii [51] desenvolveram um método para estimar quantidades de 2 g/L a 30 g/L de urânio em soluções aquosas. Para maiores concentrações, utilizaram colorimetria diferencial, que envolve a medida da transmitância relativa a uma solução de concentração conhecida. A determinação tem como base a estimativa da cor produzida com tiocianato e íons urânio, em soluções aquosas e orgânicas (30% de TBP em "shell-sol T"). A absorvância lida em 416 nm varia linearmente com a concentração de urânio.

5.2.6 Espectrofotometria com dibenzoil metano

Aplica-se à determinação quantitativa em soluções aquosas que contêm de 20 a 75 µg de urânio por mililitro de amostra.

Este método é baseado na medida da absorvância do complexo urânio-dibenzoil metano em 415 nm. Todo o urânio contido na amostra deve primeiramente estar no estado de oxida -

ção (VI). Uma solução de nitrato de alumínio e nitrato de tetrapropilamônio deficiente em ácido serve como agente salino para se obter extração quantitativa de urânio para o solvente hexona (metil-isobutil cetona). A lavagem do extrato orgânico com uma solução alcalina de nitrato de alumínio, contendo tartarato, oxalato, ácido etilenodinitrilo tetraacético e sulfamato ferroso, remove a maioria dos íons interferentes. O desenvolvimento da cor é realizado na fase orgânica (hexona), com adição de dibenzoilmetano a uma solução de etanol-piridina. Uma porção da solução é colocada em uma célula de absorção e a absorbância é medida.

Os efeitos causados pelos íons metálicos tório e cério (IV), quando presentes em concentrações molares iguais ou maiores que a do urânio, são eliminados pela adição de agente salino especial e lavagens com acetato de amônio e nitrato de alumínio [48,51]. O cério (IV) como produto de fissão não interfere, porque sua concentração molar é muito baixa, quando comparada com a do urânio. O limite de tolerância, expresso em razão molar de impureza para o urânio, é maior do que 1000 para prata, bismuto, cálcio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, mercúrio, sódio, níquel, chumbo, estrôncio e zinco. O limite de tolerância é maior do que 100 para o bário, berílio, potássio, magnésio e zircônio [42,48].

A análise espectrofotométrica de urânio é realizada para o controle dos processos Thorex e Purex, sendo um passo importante para minimizar as perdas deste elemento nos rejeitos aquoso e orgânico [20].

Segundo ERTEL [18], quando a concentração de urânio

é excessivamente baixa para determinação por raios X, utiliza-se na usina piloto Milli o método espectrofotométrico com dibenzoil metano na presença de piridina, para as análises de urânio necessárias ao controle do processo Purex (ver 4.2.1).

Para o controle do processo Thorex, tanto o programa de pesquisa indiano [32], como a usina piloto Jupiter [17], apresenta este método como o mais indicado para a análise de microquantidades de urânio, em soluções aquosas e orgânicas.

Como mostra o item 4.3, este método também é apontado para análise de urânio em soluções diluídas (até ppm), para contabilidade e salvaguarda do material nuclear, sendo utilizado para este mesmo fim na determinação de urânio em rejeitos resultantes da aplicação do processo Purex na usina de reprocessamento de Mol [41].

Soluções contendo de 10 a 75 μg de urânio e não mais do que 500 μg de tório são analisadas pelo procedimento descrito abaixo:

- pipetar uma alíquota contendo de 30 a 75 μg de urânio e não mais que 16 meq de ácido em um tubo de ensaio;
- adicionar solução de nitrato de alumínio - nitrato de tetrapropilamônio (TPAN);
- pipetar hexona para o tubo de ensaio;
- centrifugar;
- transferir a fase hexona para um tubo-teste contendo solução de lavagem de nitrato de alumínio - ácido tartárico-ácido oxálico-ácido etilenodinitrilo tetraacético-hidrôxido de amônio;
- adicionar sulfamato ferroso e extrair a fase orgâ-

nica;

- transferir a fase orgânica para um tubo contendo solução de dibenzoil metano-piridina-etanol;

- ler a absorbância em 415 nm de uma prova em branco dos reagentes;

- utilizar a curva de calibração construída com soluções padrão de urânio, para determinar a concentração de urânio na amostra.

Para amostras contendo maiores quantidades de tório, o nitrato de tetrapropilamônio é omitido da solução salina e a fase hexona é lavada, primeiro com uma solução de acetato de amônio e dietilditiocarbamato de sódio e depois com uma solução de nitrato de mercúrio e nitrato de alumínio.

5.2.7 Volumetria de urânio e plutônio com sulfato cérico

É utilizada para a determinação de 2 a 80 mg de urânio e plutônio em meio aquoso nítrico. Não possui especificidade em relação a algumas amostras do processo Purex, já que é igualmente aplicável a análises de urânio e plutônio. Sua aplicação se restringe a amostras de urânio que não contenham plutônio ou vice-versa, ou exige prévia separação entre estes dois elementos.

O emprego deste método pela usina de Mol em produtos de plutônio e urânio se faz para contabilidade e salva-

guarda destes elementos [41].

CORPEL & REGNAUD [54] apresentam a volumetria de urânio e plutônio com sulfato cérico como um método de análise utilizado para a contabilidade no processo Furex em Fontenay-aux-Roses. Segundo estes autores o tempo necessário para efetuar uma dosagem não excede 10 minutos, havendo simplicidade nas manipulações para dosagem do teor de urânio em soluções radioativas.

O urânio (ou plutônio) é reduzido com solução de titânio (III) em presença de ácido sulfâmico e titulado com solução de cério (IV). Arsênio (III), cobre (II), molibdênio (VI), vanádio e ferro interferem seriamente na aplicação do método. Relações de peso de 3 para o potássio, 0,2 para o urânio, 0,12 para a prata, 0,1 para Ce (III), cobalto, cobre, chumbo, molibdênio, nióbio, ródio, rutênio, tálio e titânio, 0,08 para zircônio, 0,075 para bismuto e 0,05 para estrôncio e magnésio causam interferência desprezível na análise.

O procedimento utilizado pelo Centro de Estudos Nucleares de Fontenay-aux-Roses, para determinação de 2 a 80 mg de plutônio ou urânio em soluções aquosas do combustível nuclear irradiado constitui-se, em linhas gerais, das seguintes etapas [54]:

- diluição da amostra com uma solução de ácido nítrico - ácido sulfúrico;
- adição de ácido sulfâmico e solução de cloreto de titânio;
- destruição do excesso de titânio (III) por agitação;
- adição do indicador orto-fenantrolina Fe-II (ferro

ina e algumas gotas de cloreto férrico);

- dosagem com solução de sulfato cérico até viragem do indicador;

- determinação da prova em branco dos reagentes;

Na usina de Windscale, a amostra é tratada com excesso de Ti(III), o Pu(IV) oxidado com excesso de Ce(IV) e realizada uma titulação de retorno com Fe(II), utilizando o ponto final potenciométrico [41].

WATERBURY [55] utiliza este método para análise de plutônio em soluções nítricas. O plutônio é oxidado quantitativamente com ácido perclórico a Pu(VI), que é reduzido a Pu(IV) pela adição de excesso de Fe(II), sendo este excesso titulado potenciometricamente com Ce(IV).

5.2.8 Fluorescência de raios X para urânio e plutônio

A fluorescência de raios X é uma técnica onde raios X primários, de comprimentos de onda suficientemente curtos, incidem na amostra e excitam os raios X de energia suficiente para excitar o elétron do elemento a ser analisado. A desexcitação dos átomos, com o preenchimento das orbitais mais próximas do núcleo, traz a liberação de energia em forma de radiação característica dos elementos, independente de suas características químicas, ou do seu estado de oxidação.

No método de fluorescência de raios X, o espectro de raios X característico de um elemento contido na amostra é

produzido mediante irradiação do material com um feixe de raios X primário, suficientemente energético para liberar o elétron do nível de energia desejado. Quando isso se verifica, há emissão de radiação de determinado nível, que é característica do elemento envolvido. Esta radiação incide sobre a superfície de um cristal analisador, que atua como rede de difração. Mediante apropriada disposição do cristal, cada uma das radiações individuais é refletida a um ângulo específico. A radiação refletida alcança o detetor, que converte os quanta de raios X em impulsos elétricos. Estes são amplificados e registrados em um painel eletrônico. A intensidade dos impulsos elétricos por unidade de tempo, da qual é subtraído o valor do "background", é relacionada à concentração do elemento, por meio de uma curva de calibração preparada com padrões [56].

A espectrometria de fluorescência de raios X é aplicada para monitoração de urânio e plutônio, para o controle analítico do processo Purex. Como mostrado anteriormente (item 4.2.1), este tipo de análise é empregado para determinação destes elementos em soluções altamente radioativas, resultantes da dissolução do elemento combustível, e nas correntes de produtos orgânicos e aquosos envolvidas na etapa de extração por solvente [59].

A análise contínua de urânio e plutônio em fluxos do processo Purex é usada para o controle analítico em instalações de reprocessamento, como Mol, Milli [20, 38, 58], Windscale [41], Centro de Pesquisas Atômicas de Bhabha [56, 57].

A determinação de urânio e plutônio por fluorescên

cia de raios X se aplica também ao balanço de material físsil, especialmente na contabilidade e salvaguarda do combustível nuclear em diversas usinas de reprocessamento, como em Karlsruhe [38] e em Savannah River [60], nas entradas e saídas das regiões de balanço de material (Figura 4.3).

O efeito da concentração de urânio na determinação de plutônio e vice-versa foi estudado por DIAS et alii [57], em intervalos de concentração de 0,5 a 18 mg de urânio/g de solução e 0,6 - 1,2 mg de plutônio/g de solução. Soluções contendo grandes quantidades de plutônio em relação ao urânio (razão, U/Pu até 300) apresentam desvios padrões de 1 a 3% maiores que para soluções puras.

A maioria das interferências causadas por brometos, iodetos, molibdatos, sulfatos e fosfatos pode ser eliminada por processos químicos de separação. A escolha do método de separação depende da natureza e quantidade do elemento contaminante e das concentrações de U e/ou Pu presentes [43].

PELLA e BAECKMANN [38] descrevem a análise de urânio e plutônio em soluções aquosas, por fluorescência de raios X. É utilizada para soluções do combustível nuclear irradiado, em Karlsruhe, onde concentrações de urânio de 0,05 a 18 mg/g de solução e concentrações de plutônio de 0,6 a 1,2 mg/g de solução são medidas utilizando tório como padrão interno. Segue-se então o seguinte roteiro:

- num frasco de polietileno contendo quantidades conhecidas de soluções-padrão de urânio e tório, ou soluções-padrão de plutônio e tório adiciona-se alíquota da solução do combustível, em quantidade suficiente para se obter a concentra

ção final desejada;

- pesar a solução e transferi-la para um cilindro de amostra;

- medir a intensidade das linhas L_{α} utilizando ângulos (2θ) de $35,54^{\circ}$ para o plutônio, $37,37^{\circ}$ para o urânio e $39,28^{\circ}$ para o tório, com espectrômetro multicanal;

- medir a intensidade da radiação de fundo usando ângulos de $35,40^{\circ}$, $36,54^{\circ}$, $38,87^{\circ}$, $39,03^{\circ}$ e $40,08^{\circ}$;

- computar as taxas de intensidades I_U/I_{Th} e I_{Pu}/I_{Th} ;

- comparar com as intensidades medidas com as soluções padrão utilizadas no primeiro item, adicionando-se ácido nítrico no lugar da solução do combustível.

ANDREW e TAYLOR [61] descrevem a determinação da concentração de urânio e plutônio por fluorescência de raios X por medida da intensidade das linhas K_{α} . Apresentam como principal motivo para esta modificação, a profundidade da solução que contribui para o sinal ser pequeno, o que acarreta o aparecimento de um erro sistemático significativo. Este erro é introduzido pelo depósito de material pesado na janela do cilindro de amostra, quando são utilizadas as linhas L_{α} . As linhas K_{α} , de maior energia, permitem a utilização de janelas mais robustas, o aumento na profundidade da solução e do sinal emitido.

5.3 Métodos de Determinação de Plutônio

5.3.1 Volumetria com dicromato de potássio

Segundo CHITNIS [62], a determinação de plutônio em soluções resultantes da dissolução do elemento combustível é de grande importância para a contabilidade deste elemento na alimentação dos misturadores-decantadores, ou seja, no começo da etapa de extração por solvente. A maioria dos métodos utilizados para este fim, como coulometria e espectrometria de massa, envolve a utilização de instrumentos sofisticados. A aplicação da dosagem volumétrica possibilitou o desenvolvimento de um método simples, embora de precisão menor que aqueles mencionados acima. Pode ser considerado como um método alternativo utilizado em ocasiões de grande demanda.

O método envolve a separação inicial entre plutônio, urânio e produtos de fissão, por troca iônica. A oxidação do plutônio para Pu (VI) é realizada por aquecimento com ácido perclórico e a titulação do Pu(VI) é efetuada com dicromato de potássio, depois da adição de sulfato ferroso amoniacal. Como indicador, utiliza-se difenilamina-sulfonato de sódio.

O procedimento apresentado por CHITNIS [62] constitui uma das técnicas utilizadas para análise de plutônio em Trombay e apresenta basicamente as etapas que se seguem:

a) Separação do plutônio por passagem da solução em coluna de troca iônica, utilizando alíquotas de 200 a 300 μg de plutônio;

- todo o plutônio é levado ao estado de oxidação (IV), pela adição de NaNO_2 ;

- a solução é então aquecida por algum tempo com luz

infravermelha e depois de resfriada, ajusta-se a acidez com ácido nítrico;

- escoamento da solução através de uma coluna de troca iônica;

- o urânio e produtos de fissão são primeiramente e eliminados por lavagem com ácido nítrico, e o plutônio finalmente eluido com uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico.

b) Titulação com dicromato de potássio:

- oxidação do plutônio a Pu(VI), por adição de ácido perclórico e aquecimento sob lâmpada infravermelha;

- adição de sulfatos ferroso e de amônio, e do indicador difenilamina-sulfonato de sódio;

- titulação com solução-padrão de dicromato de potássio.

A titulação da prova em branco dos reagentes é efetuada seguindo-se o mesmo procedimento acima, exceto a adição da solução de plutônio ao béquer.

Outro método que utiliza como titulante o dicromato de potássio é proposto por CORPEL e REGNAUD [63], para determinação de 20 a 80 mg de plutônio em PuO_2 . Em análises de rotina, o método fornece uma precisão de 0,5%. Sua aplicação está ligada também à determinação precisa de plutônio, para salvaguarda de material nuclear [41]. O procedimento de CORPEL e REGNAUD é um dos métodos rotineiros utilizados nos laboratórios da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), para a salvaguarda de plutônio. A determinação de plutônio em fluxos de produtos aquosos é realizada também para contabilidade e

salvaguarda deste elemento nas usinas de Mol e Windscale [41].

No método de CORPEL e REGNAUD [63] o plutônio é oxidado por peróxido de prata e o excesso de oxidante destruído por aquecimento. Um excesso de solução de Fe(II) é adicionado e este determinado por titulação potenciométrica utilizando eletrodo de tungstênio-platina e como solução titulante o dicromato de potássio.

Em outro método utilizado na usina de Windscale, o plutônio é oxidado ao estado hexavalente por óxido de prata(II), em solução de ácido nítrico, e o excesso de oxidante é destruído por reação com ácido sulfâmico. Um excesso de solução de ferro (II) adicionado é titulado potenciometricamente com solução-padrão de dicromato de potássio, utilizando eletrodo indicador de ouro [64].

5.3.2 Coulometria a potencial controlado

De acordo com CHITNIS [62], o método coulométrico é essencial para a contabilidade de plutônio em soluções resultantes da dissolução do combustível irradiado, devido à sua alta precisão e segurança.

O controle referente à salvaguarda e contabilidade do plutônio em usinas de reprocessamento, como as de Mol e Windscale, é realizado basicamente por este método, quando se trata de soluções mais concentradas de plutônio.

O conceito do método coulométrico já foi apresentado (ver 5.2.3). Na análise de plutônio por coulometria a potencial

controlado realiza-se inicialmente a separação quantitativa do elemento, em uma coluna de troca iônica, para obter uma solução livre de produtos de fissão e de outros elementos interferentes.

No método apresentado por RODDEN [42] o plutônio (IV) é reduzido para Pu(III), a um potencial de +0,500V utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS). O plutônio (III) é então quantitativamente oxidado a Pu(IV), em um potencial de +0,86V utilizando ECS. Calcula-se o conteúdo de plutônio pelo valor da corrente integrada obtida durante a oxidação.

As interferências são causadas por íons eletricamente ativos a potenciais de oxidação-redução utilizados na reação, ou por espécies que impedem a eficiência de 100% na produção de corrente.

O plutônio (VI) é reduzido parcialmente para plutônio (III), em soluções com eletrólito suporte de HClO_4 , HNO_3 , ou HCl , podendo acarretar resultados imprecisos, quando presente em frações apreciáveis do plutônio total. Neste caso, o H_2SO_4 0,5 mol/L torna-se o eletrólito suporte preferido para a redução quantitativa eletrolítica do plutônio.

Em eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, o ferro é quantitativamente oxidado e reduzido, essencialmente no potencial de redox convencional do par Pu(III) - Pu(IV). Em HNO_3 1 mol/l, não ocorre interferência, apenas ácido sulfâmico é adicionado para destruir algum nitrito que pode causar problema [43].

O oxigênio afeta seriamente a análise coulométrica, sendo necessário sua eliminação e adição contínua de um gás

inerte durante a eletrólise [49].

O procedimento utilizado na usina de Hanford é realizado por controle remoto e com blindagem apropriada à atividade da amostra manuseada. A concentração de plutônio na alíquota deve ser cerca de 1 mg, seguindo-se duas etapas, uma de separação do plutônio e a outra da análise propriamente [42].

A separação de plutônio por passagem da solução em coluna de troca iônica segue a marcha:

- depois de ajustada a acidez, com água destilada ou ácido nítrico, todo o plutônio é levado ao estado de oxidação (IV), pela adição de NaNO_2 ;

- a acidez é novamente ajustada e a solução transferida para a coluna de troca iônica;

- a solução escoia através da coluna de troca iônica, sendo lavada com HNO_3 , para retirada de urânio e produtos de fissão;

- o plutônio é eluído da coluna por uma solução levemente acidificada, sendo coletada diretamente na célula coulométrica.

Para a análise coulométrica do plutônio são necessários os seguintes itens:

- introduzir durante 5 minutos o fluxo de gás inerte, para remover o oxigênio;

- adicionar solução saturada de ácido sulfâmico, para eliminar a interferência de nitritos;

- efetuar a redução a +0,500 V utilizando eletrodo de calomelano saturado, até que a corrente decresça a 5 μA ;

- depois de zerar o integrador, promover a oxidação

a +0,86V utilizando ECS até se obter o valor de 5 μ A para a corrente.

O método apresentado por STOKELY e SHULTZ [65] envolve a oxidação do plutônio ao estado hexavalente, com óxido de prata (II) e destruição do excesso de oxidante, por adição de ácido sulfâmico. O plutônio é depois reduzido por titulação coulométrica do Pu(VI) a Pu(IV), com Fe(II). O excesso de Fe(II) é avaliado por titulação com cério (IV), gerado eletroliticamente com uma corrente de cerca de 100 μ A. O potencial do eletrodo indicador é função da corrente integrada e seu valor máximo indica o ponto final da titulação. O resultado é computado pela conversão em peso, da diferença de voltagem correspondente ao ponto final da oxidação e redução, de acordo com a lei de Faraday.

5.3.3 Contagem alfa

Em soluções com baixo teor de plutônio, este é determinado por espectrometria alfa na usina piloto Milli [18] e no Centro de Pesquisas de Bombay [21], no controle analítico do processo Purex.

STEPHENE [50] apresenta a extração com tenoiltrifluoracetona (TTA) e contagem alfa como o método indicado para a determinação da concentração de plutônio em rejeitos, para propósitos de contabilidade em usinas de reprocessamento, como por exemplo em Mol [50].

CHABERT [66] informa que, para soluções diluídas, a

medida da emissão alfa é a única técnica utilizada para análise de plutônio em Marcoule.

Como este método é aplicado para determinações de plutônio em soluções contendo alto nível de radioatividade, requer equipamentos de controle remoto e blindagem adequados. Uma dificuldade fundamental apresentada por este método é o fato de ser impossível a determinação discriminada de todos os isótopos de plutônio, normalmente presentes em solução. Para se avaliar o espectro da radiação alfa, torna-se, portanto, necessário conhecer a composição isotópica do plutônio. Esta premissa, porém, nem sempre é satisfeita. Um recurso existe na admissão de uma composição isotópica fictícia, o que inclui obviamente a desvantagem de um erro sistemático de análise [18].

Estados de oxidação mais elevados do plutônio são reduzidos para Pu(III), seguindo-se conversão quantitativa a Pu(IV). O Pu(IV) é extraído quantitativamente com tenciltrifluoracetona (TTA), enquanto amerício, cúrio e Np(V) permanecem quantitativamente na fase aquosa. A maioria do urânio e tório também continua na fase aquosa. A atividade da fase TTA é determinada por contagem alfa ou o plutônio é reextraído por uma solução nítrica, sendo sua atividade determinada da mesma forma (contagem alfa).

O método radiométrico, proposto por KRTIL [67], para determinação de plutônio em combustíveis irradiados, segue os seguintes itens:

- ajuste do plutônio ao estado tetravalente, por adição de NaNO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- extração do Pu(IV) com TTA;

- medida da atividade e do espectro alfa;
- determinação da taxa de queima;
- determinação gráfica da atividade específica ^{239}Pu
+ ^{240}Pu ;
- cálculo do conteúdo de plutônio.

5.3.4 Espectrofotometria com arsenazo (III)

É utilizada em Idaho-Falls, na análise de plutônio em correntes de rejeitos aquosos do processo Purex, para determinar sua perda. Segundo MAECK [68], o método é rápido e fornece excelente descontaminação em relação aos produtos de fissão, tendo precisão comparável à determinação coulométrica para concentrações de até 250 μg de plutônio.

Segundo YAMAMOTO [69], o arsenazo (III) é o reagente mais sensível para a determinação espectrofotométrica de plutônio. Mas, como o urânio interfere na análise, este deve ser removido antes do desenvolvimento da cor do complexo plutônio-arsenazo (III).

O zircônio é também um dos mais importantes elementos interferentes na determinação de Pu(IV). Ele pode ser eliminado por processo de separação, ou pelo mascaramento com um agente complexante semelhante ao ácido fosfórico, ou oxálico. O plutônio deve ser também separado do netúnio, antes da realização da análise [70]. Cério e tório em nível de 1,0 mg mostram a mesma absorção da solução final, mas podem ser mascarados por adição de fluoreto de sódio [69].

No método descrito abaixo, o plutônio é reduzido ao estado de oxidação (III), por adição de sulfamato ferroso e então extraído dos elementos interferentes, por tencoiltrifluoracetona (TTA). O plutônio (IV) contido em solução nítrica, após extração com TTA, é determinado espectrofotometricamente por formação de complexo com arsenazo (III). A densidade ótica é medida a 665 nm, em relação a uma prova em branco dos reagentes.

O procedimento apresentado por IAO [70] é utilizado no Centro de Pesquisas de Bombay, em soluções contendo até 250 µg de plutônio e 20 mg de urânio. Este segue as etapas básicas:

- adição de sulfamato ferroso à amostra, em quantidade suficiente para reduzir o plutônio ao estado de oxidação (III);
- adição de NaNO_2 , em quantidade suficiente para oxidar Pu(III) a Pu(IV) ;
- extração de plutônio (IV) com solução de TTA;
- reextração do plutônio (IV) com HNO_3 ;
- adição de ácido sulfâmico e arsenazo (III) a uma alíquota retirada;
- medida da absorbância a 665 nm, em relação a uma prova em branco dos reagentes;
- cálculo da concentração de plutônio através de curva de calibração preparada com soluções padrão de plutônio e seguindo o mesmo procedimento apresentado acima.

YAMAMOTO [69] descreve a análise espectrofotométrica

de plutônio (IV), em meio de ácido perclórico com arsenazo(III). A medida da absorvância é realizada na fase aquosa a 660 nm e em faixa de concentração de 2-15 µg de plutônio.

WOLF e REINHARDT [71] utilizam HDEHP [di (2-etil-hexil) ácido fosfórico], para extração de plutônio e determinação subsequente deste elemento, por complexação com arsenazo(III) em meio orgânico.

5.4 Métodos de Determinação de Tório

5.4.1 Complexometria com EDTA

A análise de tório pelo método complexométrico com EDTA tem sido estudado e aplicado na usina piloto de Trombay e no Savannah River Laboratory, para a contabilidade e o controle analítico do processo Thorex em soluções produto de tório [31,72].

O tório, em soluções aquosas, forma um complexo solúvel com o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), segundo a reação:



Pode então ser determinado quantitativamente por titulação direta de seus íons com EDTA, ou por titulação de retorno, do excesso de reagente, com solução-padrão de nitrato de tório [73].

O ponto final da titulação pode ser determinado por métodos físicoquímicos, ou por métodos químicos empregando certos compostos orgânicos que formam complexos coloridos com o tório. Estes complexos sempre são menos estáveis que o complexo tório - EDTA. No ponto final o indicador é liberado quantitativamente, ocorrendo mudança de cor da solução. A titulação é realizada em meio ácido, para minimizar a interferência de cátions [73].

Os indicadores mais usados na titulação do tório com EDTA são a alizarina S, xilenol orange, thoron, violeta de pirocatecol, purpurato de amônia [75].

A precisão do método depende consideravelmente do pH. Em soluções ácidas até pH 2,5, a dissociação deste complexo pode ser desprezada.

As interferências causadas na determinação complexométrica de tório com EDTA dependem do indicador utilizado para obtenção do ponto final.

Usando alizarina S os íons Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Cr, Mn, Co, Ag, Zn, Cd e UO₂, não interferem, mas os íons titânica, zirconila, Ce³⁺, vanadila, Fe³⁺, Ni, Cu²⁺, S²⁺, Sn⁴⁺, Pb e Bi interferem, devido à formação de complexos estáveis com EDTA, ou por reagirem com o indicador [75].

Com cromoazurol S como indicador, a titulação pode ser feita satisfatoriamente na presença de K, Sr, Cr³⁺, Cr⁶⁺ e Ag. Se urânio estiver presente, a solução deve ser diluída antes da titulação. O alumínio não interfere em concentrações até 0,01 mol/L. O zircônio obscurece o ponto final, mas não afeta o resultado da titulação [74].

Utilizando-se violeta de pirocatecol, muitos cátions não interferem: UO_2 , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag , Co , Ni , Al , M^{2+} , Zn , Ca , Sr , Ba , Mg , NH_4 , K , Na , Nd , etc. O tório pode ser determinado na presença de urânio, em quantidades correspondentes à razão Th:U de até 1:500 [75].

O ânions que formam precipitados ou complexos com o tório (fosfatos, fluoretos, oxalatos, sulfatos e ânions do ácido mandélico) devem ser removidos da solução, antes da titulação do tório com EDTA.

Se a solução contiver impurezas interferentes, o tório deve ser separado primeiramente com óxido de mesitila; isto resulta na sua separação de uma série de elementos acompanhantes, incluindo terras raras e grandes quantidades de fluoretos e fosfatos, permanecendo Zr, V, U e pequenas quantidades de Al, sendo que o U e Al não interferem, mas o Zr e V devem ser separados antes da extração do tório por qualquer outro método convencional [73].

O procedimento apresentado abaixo é utilizado no Centro de Pesquisas de Trombay, onde se desenvolve a aplicação do processo Thorex. O tório em concentrações de 10-40 mg em soluções aquosas e orgânicas é determinado volumetricamente, utilizando o método EDTA-xilenol orange. Este método é similar ao dado pelo manual analítico do Oak Ridge National Laboratory, exceto pela utilização de xilenol orange em lugar da alizarina S, como indicador.

O procedimento para soluções aquosas segue as seguintes etapas [32]:

- adição de EDTA à amostra e ajuste do pH para 2,8 com solução de hidróxido de sódio;

- adição de solução tampão de ácido acético e acetato de sódio de pH = 2,8 e do indicador xilenol orange;

- titulação do excesso de EDTA com solução-padrão de nitrato de tório;

- realização da leitura da prova em branco dos reagentes utilizando a mesma quantidade de EDTA;

O mesmo procedimento é seguido para a análise de tório em soluções orgânicas (amostras de fosfato de tributílica), porém o volume máximo da alíquota de amostragem é de 0,5 ml.

O procedimento apresentado por FRITZ e FORD [74], que utiliza alizarina S como indicador, também é aplicado a soluções aquosas do combustível de tório irradiado.

BRILL et alii [77] descrevem um método para determinação visual de tório por EDTA. Utiliza como indicador uma mistura de alizarina S e azul de metileno. A adição do azul de metileno melhora a visualização do ponto final.

MALMSTADT & GOHRBRANT [78] apresentam a titulação fotométrica automática, para detecção do ponto final. Consiste em acompanhar a variação da absorvância, utilizando células de titulação com janelas de quartzo. O complexo Cu(II) - EDTA é utilizado como indicador e a leitura realizada a 290 nm. Resultados precisos são obtidos para concentrações entre 20 e 70 mg de tório.

O ponto final potenciométrico para titulação de tório tem sido pesquisado por vários laboratórios. Esta técnica não requer acesso visual e por isto pode ser usada para amostras radioativas contidas em blindagens. No método potenciométrico apresentado pelo Savannah River Laboratory, o tório é u-

utilizado com EDTA em presença do complexo Cu(II) - EDTA e de tiocianato de amônio. O eletrodo indicador é de platina.

5.4.2 Espectrofotometria com Thoron

O método espectrofotométrico de tório com thoron [ácido (2-2-hidroxi-3,6 disulfo-1 naftalazo)benzeno-arsônico] é aplicado na determinação de microquantidades de tório, em soluções aquosas e orgânicas do reprocessamento do combustível nuclear irradiado [79].

É empregado para análise de tório em rejeitos aquosos e orgânicos do processo Thorex, tendo em vista o controle do processo e a contabilidade de materiais, na usina piloto Jupiter e no Centro de Pesquisas de Trombay.

O tório forma com o ácido [2-2-hidroxi-3,6 disulfo-1-naftalazo) benzeno-arsônico] (thoron) um complexo estável em faixas de pH entre 0,5 e 1,5. A absorvância desta solução é então medida no comprimento de onda de 545 nm em relação a solução de referência contendo os reagentes [80].

Segundo RYABCHIKOV [75], as proporções limites nas quais o tório pode ser detectado por thoron na presença de vários elementos, são as seguintes:

Th: Al = 1 : 5000

Th: U = 1 : 2000

Th: Ti = 1 : 100-200

Th: Zr = 1 : 10-20

Th: Fe(II) = 1 : 5000

Th: Fe(III) = 1 : 100-200

A interferência do U(IV) pode ser eliminada pela adição de ácido perclórico e oxidação ao estado de valência +6. Os efeitos causados pela presença de Ti e Zr devem ser eliminados através da separação dos mesmos. Quando Ti, Zr e Fe estão presentes na mesma solução, a determinação de tório pode ser realizada após adição de ácido salicílico e cloreto de hidroxilamina. Ânions como fluoreto, oxalato e citrato formam complexos com o tório e, por isto, devem ser removidos previamente à análise por evaporação com ácido nítrico e perclórico [80].

Sulfatos e fosfatos interferem na absorbância do complexo tório-thoron. O efeito causado por nitratos e cloretos é praticamente desprezível. Ácidos orgânicos presentes em grandes quantidades devem ser removidos, antes de se iniciar a análise, por evaporação com ácido nítrico [75].

O método desenvolvido por SRINIVASAN et alii [32] no Centro de Pesquisas Atômicas de Bhabha se aplica à determinação de 20 a 250 µg de tório em soluções aquosas e orgânicas. Amostras contendo concentrações maiores são analisadas por diluição da solução concentrada.

O procedimento deste método é apresentado no Capítulo 7, onde uma aplicação prática dele é descrita.

5.5 Métodos de Determinação de Acidez Livre

5.5.1 Volumetria

5.5.1.1 Complexação de íons hidrolisáveis com oxalato e titulação com NaOH [48, 76, 81]:

Esse método envolve a formação de um complexo solúvel dos íons hidrolisáveis presentes na solução com $K_2C_2O_4$. O método requer um ajuste inicial do agente complexante a um pH definido. O valor de pH igual a 7,2 é o conveniente para dosagens de tório de 10 a 350 g/L e um conteúdo de ácido de 0,002 a 1,0 meq, independente da concentração de íon hidrolisável.

Cobre a determinação de acidez livre em soluções de nitrato de urânio contendo uma razão de até 5 moles de ácido para 1 mol de urânio. Para uma solução diluída de nitrato de urânio, oxalato de potássio sólido é adicionado até que o valor do pH alcançado seja 4,7. Efetua-se então a titulação potenciométrica com solução-padrão de NaOH. O método segue as seguintes etapas:

- transferir uma alíquota da amostra para um béquer;
- adicionar água destilada até se obter uma concentração de urânio entre 7 e 50 g/litro e de tório entre 10 e 350 g/L;
- adicionar lentamente e com agitação constante $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ pulverizado, até que o pH fique entre 4,7 e 4,9 para o urânio e 7,2 para o tório;
- titular com solução padrão de NaOH 0,3 meq/L até obtenção do ponto de inflexão.

5.5.1.2 Titulação de acidez livre em meio orgânico [82]

O método descrito é aplicado para dosagem de acidez livre na presença de plutônio, urânio e tório. Devido à característica dos actinídeos de serem altamente hidrolisáveis, a titulação é efetuada em sistema não-aquoso (2-propanol). Os cátions de plutônio, urânio e tório são precipitados, mediante a adição de cloreto de cézio, como sais duplos em 2-propanol. O etilato de sódio é usado como agente de titulação.

A indicação do ponto de equivalência é obtida por meio de fenolftaleína, ou por titulação fotométrica.

O procedimento para soluções aquosas segue os itens abaixo:

- retirar uma alíquota da amostra (quantidade de metal ≤ 60 mg, volume ≤ 1 mL) e introduzir na bureta de titulação;
- recobrir com uma camada de cloreto de cézio triturado;
- adicionar 30 ml de 2-propanol e 2 a 3 gotas de solução de fenolftaleína;
- titular com solução-padrão de etilato de sódio;
- empregar agitador magnético para verificação visual da mudança de cor da fenolftaleína, ou na utilização do eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado (ECS);
- cuidar para que se obtenha uma suspensão tão homogênea quanto possível, que impeça a aderência de crostas nas paredes do frasco de titulação;
- mergulhar a ponta do titulador na solução, efetuando

do-se a titulação até mudança nítida de incolor para vermelho.

A dosagem direta do ácido livre em fosfato de tributila não pode ser efetuada por este método. A indicação do ponto final por meio da fenolftaleína sofre perturbações pela presença do TBP. Os resultados são demasiadamente elevados. Efetuam-se análises de acidez em soluções orgânicas através de reextrações repetidas, com uma solução aquosa de cloreto de céσιο saturada. O teor de ácido livre nas amostras são então determinadas seguindo-se o procedimento para soluções aquosas.

5.5.1.3 Precipitação de íons hidrolisáveis com iodeto de potássio e titulação com NaOH [83].

Este método de dosagem de acidez livre pode ser aplicado em soluções de cloreto, nitrato ou sulfato de urânio. É aplicado para soluções com acidez livre superior a 0,5 meq/L.

Baseia-se na precipitação de urânio por adição de iodato de potássio, com posterior titulação do sobrenadante pela soda. O precipitado formado é amarelo e trata-se do $UO_2(IO_3)_2$.

O procedimento consta das seguintes etapas:

- colocar solução aquosa de iodato de potássio em tubo de centrifugação;
- adicionar uma alíquota da amostra com acidez superior a 0,5 meq/L;
- centrifugar durante 5 minutos;
- colocar uma porção da solução sobrenadante em um

béquer;

- titular com solução-padrão de NaOH em presença da solução de indicadores (solução alcoólica de bromocresol e solução alcoólica de vermelho de metila);

- calcular a acidez através da titulação da prova em branco dos reagentes.

5.5.2 Potenciometria

5.5.2.1 Titulação potenciométrica de acidez livre e urânio com NaOH [84]

O método apresentado por MOTOJIMA e IZAWA [84] analisa acidez livre e urânio em soluções aquosas e orgânicas por titulações potenciométricas sucessivas com solução de álcali. Esta determinação simultânea em uma solução possui grande valor em usinas de reprocessamento, devido ao interesse na determinação destes para o controle do processo Purex.

Neste método, a acidez livre é titulada por uma solução de hidróxido de sódio, após o mascaramento do urânio com sulfato de amônio. Seguindo o aparecimento do ponto de equivalência da acidez livre, adiciona-se peróxido de hidrogênio à solução, que libera uma quantidade de ácido equivalente à concentração de urânio. Este é titulado com a mesma solução - padrão de álcali, até a obtenção do segundo ponto de inflexão.

Alumínio e níquel presentes em quantidades comparáveis à de urânio não afetam o procedimento, mas um pequeno au-

mento na concentração destes metais reduz a inclinação da curva de titulação nas vizinhanças do ponto de equivalência, dificultando a determinação exata deste.

Ferro e cromo interferem na determinação da acidez livre e de urânio. Estes elementos são facilmente hidrolisáveis e nenhum agente mascarador foi encontrado para eliminar este efeito. Quando a acidez da solução é baixa, ferro e/ou cromo deformam a curva de titulação, e dificultam a obtenção de resultados reprodutíveis. Na prática, entretanto, o efeito destes metais é desprezível, quando presentes em quantidades menores do que poucos por cento da concentração de urânio.

Zircônio forma um complexo em solução ácida, que não afeta a determinação da acidez livre.

O procedimento descrito abaixo foi desenvolvido no Instituto de Pesquisas de Energia Atômica do Japão, para determinação de 25 mg a 2 g de urânio e 0,05 a 30 meq de acidez livre, em soluções aquosas e orgânicas do processo Purex [84]. As etapas da análise são as seguintes:

- pipetar uma alíquota contendo até 2 meq de ácido e de 20 a 300 mg de urânio em um bēquer;
- adicionar solução de sulfato de amônio ao bēquer ;
- titular com solução-padrão de hidróxido de sódio , utilizando titulador potenciométrico;
- agitar até o aparecimento do primeiro ponto de inflexão na curva de titulação;
- adicionar 2 mL de peróxido de hidrogênio 30% à solução;
- continuar a titulação com a mesma solução-padrão, a

té que o segundo ponto de inflexão seja reconhecido.

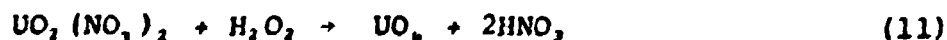
A quantidade de solução-padrão adicionada até o primeiro ponto de inflexão da curva de titulação corresponde à concentração de acidez livre. Do mesmo modo, a solução-padrão adicionada do primeiro ao segundo ponto de inflexão está relacionada à concentração de urânio nesta solução.

Para amostras contendo grandes concentrações de urânio, correspondentes quantidades de sulfato de amônio e peróxido de hidrogênio devem ser adicionadas. Neste caso, proporcionalmente, maior concentração da solução-padrão é desejada.

Soluções orgânicas contendo de 25 mg a 2g de urânio e 0,05 a 30 meq de acidez livre são tratadas com sulfato de amônio e o volume da fase aquosa é conduzido para 4 (quatro) vezes o da fase orgânica. A titulação é realizada com solução-padrão de hidróxido de sódio, como no procedimento para solução aquosa. Durante a titulação, ácido e urânio contidos em TBP - querosene são quantitativamente extraídos para a fase aquosa e uma curva de titulação similar à da solução aquosa é obtida.

5.5.2.2 Potenciometria com peróxido de hidrogênio em soluções de nitrato de urânio [17,51,85]

Utiliza-se peróxido de hidrogênio para precipitar quantitativamente o urânio como peróxido e uma quantidade equivalente de ácido nítrico é formado segundo a equação:



Entre pH 2,0 e 5,0 esta reação é quantitativa, na ausência de substâncias interferentes. A acidez livre e o ácido formado segundo a reação acima são titulados potenciométricamente a um pH de 4,5, com solução-padrão de hidróxido de sódio.

A quantidade de nitrato de urânio é determinada na porção titulada ou em uma porção separada, realizando-se a correção pela quantidade de hidróxido de sódio requerida para reagir com o nitrato de urânio. O fator estequiométrico de 2 moles de hidróxido de sódio por mol de nitrato de urânio é utilizado.

O procedimento é o seguinte:

- tomar uma alíquota cuja acidez livre e ácido gerado pela reação de peróxido de hidrogênio com nitrato de urânio não consumam mais de 50 ml de hidróxido de sódio 0,1meq/L;
- diluir a amostra com água destilada;
- adicionar H_2O ;
- titular potenciométricamente até pH 4,5 com solução de hidróxido de sódio (sem filtrar o precipitado);
- para determinar a acidez livre é necessário também determinar a concentração de urânio por um dos métodos de análise apresentados neste Capítulo.

5.5.3 Espectrofotometria em soluções de nitrato de urânio [51,86]

A absorvância da solução de nitrato de urânio amen

ta linearmente com a concentração do ácido, quando se realiza a leitura da absorbância a 426 nm. Com base nesta observação, um método espectrofotométrico rápido foi proposto para a determinação de acidez livre em soluções contendo íons urânio. O método é aplicado para determinação de ácido nítrico em concentrações de 0,5 - 4,0 mol/L e requer o conhecimento prévio da concentração de urânio.

A interferência de alguns produtos de fissão e de corrosão, que fazem parte do fluxo do processo Purex, foi estudada. A maioria dos cátions interferentes são: Co(II), Ni(II), Fe(II), Ru(III), Rh(III), Cr(VI) e Ce(IV). Os dois últimos íons têm grande força de absorção na região 350 - 450 nm, podendo introduzir um erro de $\pm 0,1$ mol/L na determinação da acidez livre quando em quantidade acima de 0,1% com relação ao urânio. Produtos de fissão coloridos como rutênio (III) e rádio (III), quando presentes em proporções acima de 0,25% com relação ao urânio, não causam erro significativo. Proporções maiores que Th: U = 2,5% provocam efeitos maléficos à análise.

O procedimento descrito abaixo é utilizado no Centro de Pesquisas de Bombay, e consiste dos seguintes itens:

- preparar uma série de soluções tendo a mesma concentração de urânio, C_1 , mas com concentrações de ácido nítrico variando de 0,5 a 4,0 mol/L;
- medir as absorbâncias a 426 nm;
- plotar a curva de calibração;
- extrapolar a reta obtida na curva de calibração da acidez livre para 0,0 mol/L de ácido nítrico;
- obter, assim, o valor da absorbância d_0 , que repre

senda a solução de nitrato de urânio de concentração C_1 , livre de ácido nítrico;

- fazer a curva de calibração típica a 426 nm, dada pelo valor da absorvância em percentagem $[(d_1-d_0) 100/d_0]$ versus a concentração de ácido nítrico, sendo que d_1 representa a absorvância da solução de urânio à concentração C_1 ;

- para obter o valor da acidez livre em uma solução de urânio de concentração C_2 , medir a absorvância d_2 desta solução. Pela fórmula:

$$d_1 = \frac{d_2 C_1}{C_2} \quad (12)$$

a absorvância correspondente à concentração C_1 e o valor da absorvância em percentagem são calculados;

- fazer a leitura na curva de calibração e obter a acidez livre desta solução de concentração de urânio C_2 .

Segundo BHARGAVA [51] este método foi experimentado para a determinação de acidez livre em soluções de nitrato de tório, tendo em vista sua aplicação no processo Thorex. Entretanto não houve sucesso, devido ao fato da absorvância não aumentar linearmente com o acréscimo da concentração da acidez livre.

5.6. Métodos de Determinação de Fosfato de Tributíla

5.6.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia compreende uma variedade de técnicas de separação, onde os componentes da mistura são obrigados a se distribuir entre duas fases, uma das quais permanece estacionária, enquanto a outra se movimenta em contato com a primeira. O resultado é uma migração diferencial dos componentes da mistura. Na cromatografia em fase gasosa, os componentes gasosos ou vaporizados se distribuem entre uma fase estacionária, sólida ou líquida, com grande superfície e uma fase gasosa móvel.

Através da coluna flui uma corrente de gás inerte, que serve para arrastar a amostra. Os componentes da mistura se movimentam na coluna com velocidades variáveis, que dependem das respectivas pressões de vapor, das interações com a fase não volátil e da razão de fluxo do gás transportador. Deste modo, cada componente emerge da coluna como uma mistura binária com o gás transportador. Um detetor, colocado na saída da coluna, produz um sinal proporcional à concentração do componente na mistura gasosa.

No método apresentado por BRODDA [87], mono e dibutilfosfato são transformados em seus ésteres por reação de esterificação com diazometano e cromatografados em seguida para fins de análise. O método do padrão interno, com utilização de n-pentadecano, é empregado para a análise quantitativa do monobutilfosfato (MBP) e dibutilfosfato (DBP). O procedimento apresentado por este autor será aplicado para a usina piloto Júpiter, onde se desenvolvem estudos sobre o processo Thorex.

Os dois produtos importantes mono e dibutilfosfato ,

não são voláteis em estado molecular e não podem, portanto, ser cromatografados nesse estado. Por isto eles serão transformados em ésteres metílicos, por reação de esterificação com diazometano.

Quantidades de 0,5 a 1 mL de uma mistura de TBP, diluente orgânico e n-pentadecano 2% contendo DBP e MBP são misturadas gota a gota, a temperatura ambiente, com uma solução de diazometano em éter em uma proveta. A seguir liberar, em banho-maria e a temperatura de cerca de 50°C, o diazometano excedente e a maior parte do éter.

A amostra a ser analisada é colocada em cápsulas de alumínio. As cápsulas são fechadas por soldagem a frio e são encaminhadas, com controle programado, para o bloco injetor.

As curvas de calibração para MBP e DBP são preparadas através de soluções contendo de 25 a 250 ppm por componente.

O método constitui um marcante progresso sobre métodos descritos no passado, tais como a titulação potenciométrica com metilato de potássio segundo CANVA [88], ou a separação cromatográfica de papel apresentada por HARDY [89]. Todos estes métodos são muito lentos, pelo menos no que diz respeito ao controle do processo.

5.6.2 Determinação de fosfato de tributíla por medida de saturação ácida [90]

O método de saturação ácida se baseia no equilíbrio

do solvente com uma solução padrão de HNO_3 , e na titulação do ácido extraído com solução padrão de NaOH .

A reação:



está efetivamente 95% completa quando a fase orgânica se encontra em equilíbrio com HNO_3 (8 mol/L). Sob estas condições, a quantidade de ácido nítrico extraída é aproximadamente igual à concentração molar de TBP na fase orgânica.

O procedimento analítico é:

- transferir uma alíquota da amostra para um funil de separação;
- se a amostra contém urânio ou outro constituinte inorgânico, extrair com solução de carbonato de sódio;
- descartar a fase de carbonato;
- adicionar ácido nítrico ao funil de separação;
- contactar e escoar a fase aquosa;
- transferir uma alíquota da fase orgânica para um béquer;
- adicionar água destilada e gotas da solução indicadora de azul de bromotimol 0,1% (P/V);
- titular com solução padrão de NaOH , até viragem do indicador;
- utilizando um fator determinado pelo tratamento similar da solução-padrão com o mesmo ácido, calcular a concen - tração de TBP.

6. TIPOS DE INSTALAÇÕES

6.1 Aspectos Gerais da Usina de Reprocessamento [91,92]

Os trabalhos que envolvem o manuseio de materiais radioativos com diferentes níveis de atividade necessitam de instalações especiais. Estas instalações devem permitir aos operadores a realização das atividades, sem prejuízo de sua saúde.

O projeto e a construção de instalações para o tratamento de combustíveis nucleares irradiados, onde ocorre o manuseio de material altamente ativo e tóxico, devem reunir condições seguras para o acompanhamento de todo o processo. O planejamento de uma instalação envolve sempre a disposição de salas por níveis de atividade, ou seja, uma separação por áreas de nível alto, nível intermediário e nenhuma radioatividade. Quatro regiões são comumente identificadas:

- região onde se localizam escritórios, biblioteca, lanchonetes, vestiários, etc., de concepção clássica;
- corredores e salas ligadas aos laboratórios, ou salas de processo;
- salas onde transcorre o processo e laboratórios analíticos para o controle deste;
- área contaminada, como interior de células quentes e caixas de luvas. Exceto para manutenção, não é permitido acesso de pessoal a esta região. A entrada nesta área requer completa proteção, incluindo vestuário e respiradores.

A ventilação nas diversas áreas é projetada para mi-

nimizar a contaminação transportada pelo ar. O principal objetivo da ventilação é criar um gradiente de pressão, em que a pressão estática em áreas onde se manuseiam materiais radioativos seja conservada abaixo da pressão atmosférica, ocasionando sempre fluxos de ar para dentro das áreas "quentes". O ar das áreas de operação é retirado sem filtrar, por meio de condicionadores de ar e nos recintos especiais este é aspirado através de filtros.

O projeto se baseia no acesso direto das pessoas à região sem nível algum de atividade (escritórios, biblioteca, lapchonete, etc.), eliminando o perigo de contaminação. O movimento do material radioativo é realizado sem passar através desta área e utilizando técnicas especiais de transporte e manipulação.

As operações de monitoração são estabelecidas de acordo com a previsão do grau de contaminação. Incluem contadores para monitorar mãos e pés, e para detetar contaminação nas roupas de laboratório. A sala de monitoração é intencionalmente localizada próxima à área quente, sendo necessário que os operadores passem através dela antes de chegar à área fria.

Sistemas de rejeitos são projetados para receber os rejeitos resultantes de operações de descontaminação e dos processos químicos, que envolvem material radioativo. Podem-se constituir de um sistema de canalização com drenos, ou recipientes individuais blindados, dependendo do tipo de operação e do volume de rejeito. Uma disposição das tubulações econômica e conveniente emprega dois ramos distintos: um para rejeitos "frios" comuns, que não requerem tratamento especial e outro

para rejeitos radioativos.

A usina piloto de Marcoule será descrita abaixo, para exemplificar e mostrar com maiores detalhes as áreas e laboratórios, onde se desenvolve o processo Purex e seu controle analítico. Ela se compõe de dois edifícios. No edifício menor são realizadas a estocagem e a preparação de reagentes, encontrando-se lá transformadores, compressores de ar, etc. Embora não possua características especiais, apóia e permite o bom andamento do processo. No edifício principal se situam os laboratórios que contêm as células necessárias ao reprocessamento e toda a aparelhagem de controle e comando.

O edifício principal é constituído de dois níveis (Figura 6.1). No nível térreo estão:

- laboratórios providos de proteção adequada às radiações alfa, beta e gama, onde se desenvolvem as etapas do processo Purex;

- laboratórios responsáveis pelo controle analítico do processo;

- um corredor, dito "corredor ativo", que serve às células do processo.

No primeiro andar estão os vestiários e os escritórios, de concepção clássica e a galeria de ventilação que abriga filtros e ventiladores de insuflamento e de aspiração.

No sub-solo encontram-se 2 compartimentos com dispositivos especiais para alimentação das células. O primeiro, dito "inativo", distribui: água industrial, água desmineralizada, ar comprimido, vapor, reagentes, solventes, esgoto inativo e circuitos elétricos. O outro, chamado "ativo", permite o transporte entre as células ou destas para o compartimento de estocagem ,

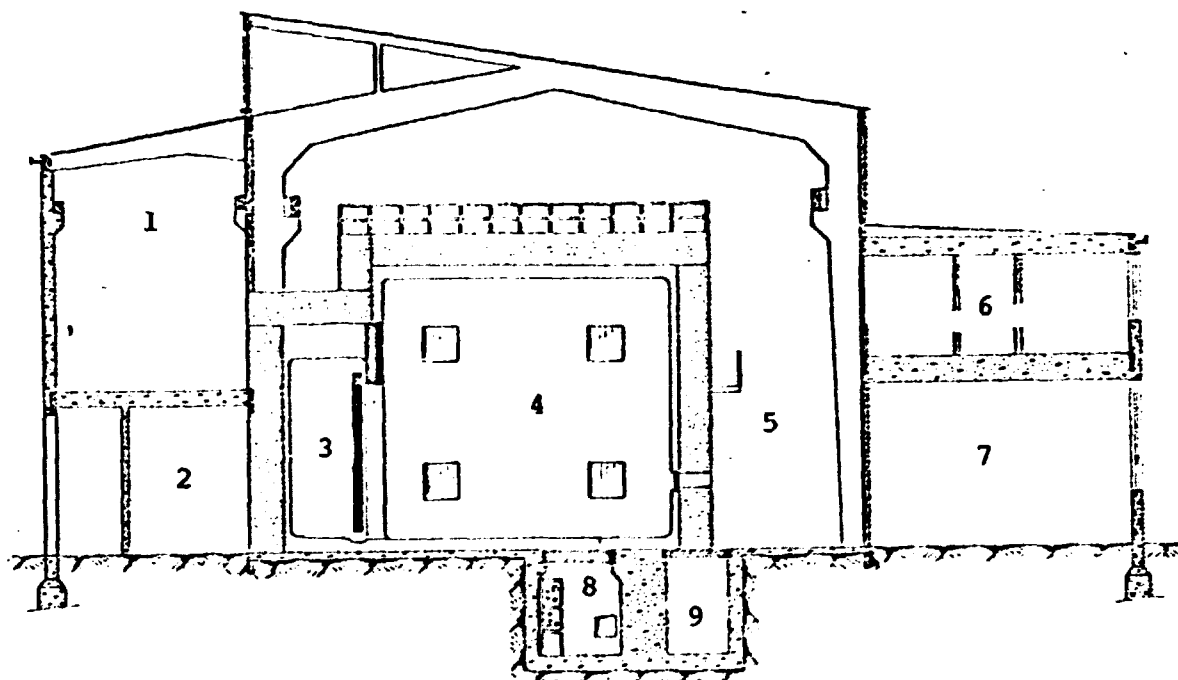


Figura 6.1 - Edifício Principal da Usina Piloto de Marcoule

Legenda

1. Galeria de Ventilação
2. Corredor Ativo
3. Corredor das Células
4. Células
5. Hall
6. Escritórios
7. Laboratórios
8. Compartimento Ativo
9. Compartimento Inativo

promovendo evacuação dos efluentes e das soluções dos produtos de fissão.

6.2 Instrumentação [9,18]

Como uma usina de reprocessamento emprega operações unitárias comumente utilizadas em outras indústrias químicas, o controle do processo é similar ao efetuado em indústrias convencionais. Entretanto, a radioatividade existente ocasiona diferenças importantes na instrumentação e manipulação das soluções envolvidas. Devido aos riscos associados ao processamento dos combustíveis irradiados, o operador não possui acesso direto aos equipamentos do processo, sendo o controle operacional feito através de informações fornecidas por instrumentação apropriada, localizada no interior da área de processo.

Os instrumentos são instalados para fornecer informações contínuas do processo ao pessoal da operação, para controlar as variáveis do processo e para atuar como aparelho de segurança ou alarme, quando surgirem condições de perigo.

Em uma usina de reprocessamento, todas as informações são apresentadas em um painel localizado em uma sala de controle centralizada. Este painel gráfico assiste o operador em seu trabalho, sendo um arranjo ordenado dos registros, controles, indicadores dos instrumentos e chaves. Todos os equipamentos e tubulações são apresentados em um fluxograma facilmente seguido do princípio ao fim, onde pontos de controle, válvulas, símbolos, indicadores e registradores são localizados

tão próximo quanto possível do processo atual.

Para localização dos sensores existem três opções:

- o sensor é colocado dentro do tanque ou na tubulação ligada ao fluido do processo;

- o sensor é colocado do lado de fora do tanque e da tubulação;

- o instrumento se localiza em uma célula blindada separada e a medida é realizada com amostras retiradas do processo.

A retirada de amostras possui como aspecto positivo a facilidade de manutenção dos instrumentos, por estes se localizarem em células com proteção radiológica. LONG [9] apresenta como desvantagens o aumento do tempo necessário para a realização das análises, a possibilidade de espalhar a contaminação e a retirada de amostras que não são verdadeiramente representativas. A localização do sensor deve ser decidida para cada aplicação, tendo como base a natureza do fluido do processo, as características do instrumento e a importância da operação contínua, sem o desligamento para manutenção do instrumento. A instrumentação colocada dentro das células de processo (em contato com o fluido) pode ter sua sensibilidade prejudicada por materiais radioativos adsorvidos no sensor, chegando a fornecer sinais de radiação de fundo de intensidade maior que os valores a serem medidos.

Quando o sensor é instalado no interior da blindagem biológica, meios adequados e seguros de transmissão de sinal são requeridos, para evitar a propagação da contaminação radioativa da linha dos instrumentos para a área de operação. Os dois

principais métodos são a transmissão pneumática e transmissão elétrica. O sistema de transmissão pneumática é extremamente seguro, a prova de explosão e de menor custo, quando comparado ao sistema elétrico, mas apresenta-se como um caminho em potencial para a propagação de gases ou partículas radioativas. Os sinais elétricos gerados dentro da área blindada são transmitidos por meio de fios condutores. Os sinais pneumáticos são frequentemente convertidos em sinais elétricos, por transmissores localizados do lado externo da blindagem.

As medidas são efetuadas por instrumentos fabricados convencionalmente, por instrumentos comerciais modificados e por aparelhos especialmente desenvolvidos para manusear materiais radioativos. Um grande número de aparelhos é utilizado para realizar todas as análises necessárias ao controle de processos de extração por solvente. De modo geral, as principais características a serem consideradas são:

- fácil operação;
- longo tempo de vida útil;
- fácil desmontagem e substituição;
- grande estabilidade;
- segurança operacional;
- material resistente às radiações;
- fácil calibração;
- alta precisão e sensibilidade;
- pequeno tempo de resposta;
- capacidade de automatização.

6.3 Laboratórios Analíticos

No âmbito do processo químico são realizadas medidas "in-line", caracterizadas por breves tempos de realização e menor exatidão. Fazem parte destas análises as determinações convencionais de densidade, nível, temperatura e, eventualmente, da concentração de um componente contido nas células quentes do processo [9].

A química analítica operada "off-line" consiste de medidas em amostras representativas, tiradas das correntes do processo, com vazão limitada, porém oferecendo maior exatidão dos resultados. Entre os métodos de medida mais importantes destacam-se titulação potenciométrica, polarografia, análise por fluorescência de raios X, cromatografia gasosa, espectrometria de massa e espectrometria alfa, beta e gama [9]. Amostras vindas das várias células são agrupadas em uma blindagem maciça de chumbo, para que um único sistema de manuseio e transporte de amostras seja utilizado. É possível retirar amostras aquosas e orgânicas de todos os recipientes da instalação. Para maior agilidade e facilidade, utiliza-se um sistema com as seguintes características [91]:

- a amostra é retirada por agulhas hipodérmicas e se dirige ao frasco de amostragem sob vácuo;

- a transferência da amostra para o sistema de análise é realizado através de transporte pneumático, empregando frascos de amostragem normalizados. As amostras, munidas de número identificador, são levadas aos laboratórios analíticos, onde são realizadas as determinações dos componentes de inte -

resse [9].

Para a execução das análises, são realizadas inúmeras tarefas radioquímicas, que requerem a utilização de equipamentos adequados para manipular as substâncias com atividades alfa, beta e gama. De modo geral, os laboratórios analíticos contêm células quentes e caixas de luvas para o trabalho com as substâncias radioativas.

As células quentes providas de blindagem de chumbo ou de concreto, se destinam ao trabalho com soluções de média e alta atividade gama, possuindo blindagens apropriadas e grande estanqueidade, para permitir o manuseio seguro e com proteção aos operadores (ver Figura 6.2). Uma janela de vidro de chumbo, no meio da parede, separa a área de operação da célula quente. De ambos os lados, a janela é coberta com placas de plexiglás, para proteger o vidro de danos mecânicos. As células são operadas por telemanipuladores, que transmitem as ordens dos operadores através de magnetos inseridos em cavidades que atravessam a parede da célula. Na área de operação são montadas entradas elétricas com painéis, monitores de radiação para indicar a presença de atividade na célula e na área de operação, válvulas para controle de ar comprimido, suprimento de água fria e quente para as células, e válvula ligada à linha de vácuo. A ventilação normal das células assegura uma depressão controlada de cerca de 70 mm de água, com 15 renovações por hora. No seu interior são colocados equipamentos e dispositivos estritamente necessários à realização das análises. Os instrumentos de medição, frascos de reagentes, buretas medidoras, etc. se encontram fora da blindagem e facilmente acessíveis. Em ge



Figura 6.2 - Células Quentes

ral, as soluções de reagente são conduzidas através de conexões de mangueira para dentro das células [93,94].

As caixas de luvas (Figura 6.3) são câmaras utilizadas para o trabalho com emissores alfa e emissores beta e gama pouco energéticos. Estas são hermeticamente fechadas, isolando o ambiente dos operadores e evitando difusão da contaminação. Contêm um certo número de faces transparentes e uma delas possui um par de luvas ligado à parede da caixa. As luvas isolam o operador do contato direto com os materiais de trabalho, permitindo fácil manipulação e boa sensibilidade de tato, com uma visão direta do trabalho. A introdução e retirada de materiais e equipamentos são realizados através de uma antecâmara, que possui porta do lado interior da caixa e outra do lado do laboratório, ou por recipientes de polivinila fixados à parede de modo semelhante às luvas. Dentro das caixas de luvas é mantida uma depressão de 25 mm de H_2O , para impedir que gases ou partículas contaminadas do seu interior, se difundam para o ambiente do operador, no caso de algum acidente. Filtros de ar de alta eficiência são utilizados, visando a proteção da atmosfera dos aerossóis radioativos presentes no ar. Quanto ao equipamento das caixas de luvas, prevalecem concepções similares às daquelas das células. Porém, devido à ausência das blindagens, existe a possibilidade de se adaptar diretamente, instrumentos de análise ou partes dos mesmos, ou incluí-los no espaço das caixas [94,95].

Todos os laboratórios são geralmente interligados por um sistema de telefonia de circuito fechado. Em casos especiais, é também possível realizar uma monitoração ótica do lugar de trabalho, mediante a instalação de um circuito de televisão. A-

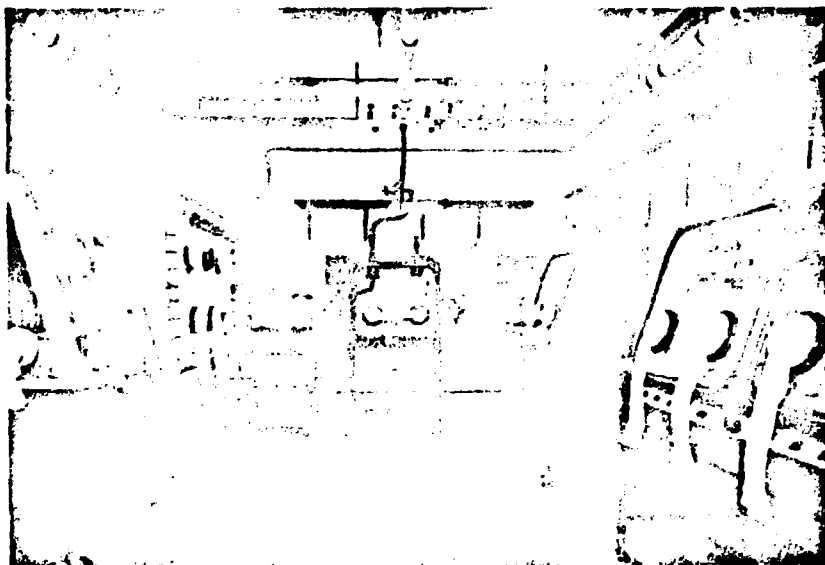


Figura 6.3 - Caixas de Luvas

lém disso, encontra-se em cada lugar de trabalho um alarme de contaminação, com auxílio do qual pode ser convocado, a qualquer momento, o pessoal da proteção radiológica [18].

Para o controle eficiente do processo, é elaborado um plano de análises que especifica a hora, o local de amostragem, os elementos a serem analisados e as técnicas de análise a serem utilizadas nas determinações [18].

A sequência de análise na usina piloto Milli, em Karlsruhe, é resumida num exemplo referente a amostras de atividade elevada. Pelo sistema de transporte pneumático, as amostras, identificadas por um número, chegam inicialmente em uma célula de análise, construída de concreto. Conforme o objetivo da análise, seguem operações de tirar alíquotas, diluições, separações e, eventualmente, determinações realizadas por controle remoto. Com poucas exceções, são realizados nestas células somente aqueles trabalhos que resultem em redução da atividade beta-gama das amostras. São, então, encaminhadas alíquotas através dos sistemas especiais de transporte para as caixas de luvas, onde são executadas as determinações analíticas propriamente ditas [18].

Amostras com menor nível de atividade, como aquelas vindas das células de reextração e de purificação de urânio e plutônio, são encaminhadas diretamente às caixas de luvas, onde são efetuadas as análises necessárias.

O número de laboratórios analíticos e as suas especificações se baseiam no número requerido de amostras por processo, no grau de radiação e no tipo de análise a ser efetuada. A usina piloto de Marcoule, onde se desenvolvem estudos do pro

cesso Purex, possui 6 (seis) laboratórios distintos, cada um com um papel específico [95,96]:

- um laboratório α - β - γ que abriga uma cadeia de análises constituída de 11 células blindadas;

- dois laboratórios alfa, equipados com caixas de luvas. No primeiro são realizadas análises volumétricas, espectrofotométricas, contagem alfa, separações, etc. No segundo se efetuam todas as análises especiais do desenvolvimento analítico e a fluorescência de raios X;

- dois laboratórios de medidas físicas onde é efetuada a maioria das análises instrumentais. O primeiro é equipado com caixas de luvas destinadas à preparação de fontes para espectrometria alfa e gama, contagem α e β , e filamentos para a espectrometria de massa. Algumas caixas são reservadas a diversas operações químicas associadas, como separações por solvente e separações através de resinas. A absorção atômica é igualmente instalada neste laboratório. O outro laboratório contém os aparelhos de espectrometria alfa, gama e de massa, e o contador proporcional α - β ;

- laboratório inativo, onde são efetuadas todas as análises inativas, e também a preparação de reagentes e soluções.

Os trabalhos analíticos realizados na usina piloto Milli (Processo Purex) são efetuados em [18]:

- três células de concreto para substâncias altamente ativas;

- uma célula de chumbo para análises de material com atividade média;

- um laboratório de caixas de luvas, com lugares de trabalho para a fotometria, potenciometria e separações;
- um laboratório de dosimetria nuclear;
- um laboratório para química analítica de elementos-traço (absorção atômica, fluorimetria).

7. PARTE EXPERIMENTAL - ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TÓRIO COM THORON

7.1 Introdução

Os estudos atuais de reprocessamento no CDTN/NUCLEBRÁS têm como objetivo a aquisição de competência na área de tecnologia do reprocessamento de combustíveis contendo tório, visando fornecer subsídios para se avaliar a utilização de tório em reatores a água pressurizada (PWR) [97]. Toma-se como referência o combustível constituído de pastilhas de $(Th, 5\%U)O_2$, contidas em varetas de Zircaloy-4. Neste contexto, em laboratório e "a frio" (com materiais não irradiados), a Divisão de Reprocessamento do CDTN realizou uma série de testes de extração por solvente, para se avaliar a aplicação do processo Thorex-Hoechst (ver 3.3.2) ao reprocessamento do combustível de referência [4].

Para complementar este estudo bibliográfico referente às análises químicas em reprocessamento, considerou-se oportuno acompanhar o controle analítico adotado nestas experiências e executar em paralelo algum tipo de análise.

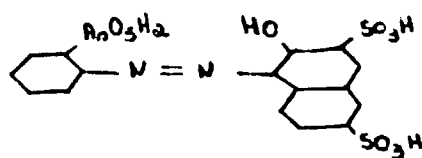
O principal objetivo dos testes era a verificação da recuperação de tório e de urânio em determinadas condições da quele fluxograma (Figura 3.2). Para isso e para acompanhar o desenvolvimento do processo, determinações de tório, urânio e acidez livre foram realizadas. A acidez livre foi determinada por titulação com NaOH, após a complexação do tório e/ou urânio com $K_2C_2O_4$. As análises de urânio foram feitas por titula-

ção com sulfato cérico, usando ferroína como indicador. Análises por ativação neutrônica foram adotadas para determinações de tório e urânio. O tório era também determinado por volumetria com EDTA, usando-se alizarina-S como indicador [4].

Ao lado das análises por ativação neutrônica, aplicou-se também o método espectrofotométrico com thoron, para o controle analítico do tório em correntes aquosas e orgânicas, contendo-o em baixo teor. Ou seja, verificou-se a perda de tório no refinado aquoso da etapa de extração e na corrente orgânica de saída (produto de urânio) da etapa de partição (ver 7.2.3). Compararam-se as medidas espectrofotométricas com aquelas feitas pelo método de nêutron-ativação, que estava sendo usado para o controle de baixos teores de tório até traços.

7.2 Análises de Tório Realizadas

Como apresentado no item 5.4.2, o método espectrofotométrico de tório com thoron ácido (2 - (2 - hidroxí - 3,6 di sulfó-1 naftalazo)benzeno arsônico)) é aplicado na determinação de microquantidades de tório, em soluções aquosas e orgânicas envolvidas no reprocessamento do combustível nuclear irradiado. O tório forma um complexo vermelho com o thoron, também conhecido como Thorin, Thorolon, Naftarsone e APANS [79], cuja fórmula é:



(13) .

Inicialmente realizou-se um estudo da estabilidade da cor do complexo em função do tempo. Verificou-se que a absorção de luz pelo complexo tório-thoron permanece estável por várias horas, diminuindo muito lentamente sua tonalidade. É recomendável a realização da medida espectrofométrica até duas horas após o preparo de amostras. Para amostras orgânicas, o tempo ótimo para leitura da absorbância se relaciona com a limpidez da solução, após a extração do tório com o acetato de etila, podendo ser de até 24 horas após o desenvolvimento da cor.

Para verificação do efeito do pH, uma série de soluções contendo a mesma concentração de tório e diferentes valores de pH (obtidos pela adição de ácido clorídrico) foi estudada. Para o limite de segurança da acidez entre pH 0,5 e 1,5, a absorção permanece constante. Valores fora deste intervalo causam considerável e típica diminuição da cor.

No preparo da curva de calibração de soluções aquosas e orgânicas, verificou-se que o volume máximo para alíquota de amostras orgânicas é de 2,0 mL, pois acima deste valor a turbidez da solução provocaria leituras irregulares.

O método espectrofotométrico com thoron foi aplicado para teores no intervalo de 20 a 250 μg de tório. Utilizou-se um espectrofotômetro Perkin Elmer - modelo 139. Os reagentes e soluções usados foram os seguintes:

-solução aquosa de thoron 0,2%, preparada pela dissolução de 0,2 g de thoron em 100 ml de água destilada. De acordo com WILSON [79] este reagente é indefinidamente estável;

-solução alcoólica de thoron 0,2%, preparada pela dissolução de 0,2 g de thoron em 100 ml de álcool etílico 75% v/v;

-ácido clorídrico concentrado;

-solução aquosa de nitrato de tório 1,0 g/L, preparada a partir do nitrato de tório p.a. dissolvido em solução de HNO₃;

-padronização por gravimetria;

-solução TBP/dodecano 30% v/v;

-acetato de etila.

Após deixar ligado o aparelho durante cerca de 2 horas, para que se estabilizasse de maneira adequada para o período de leituras, fez-se o ajuste às condições de operação. O comprimento de onda foi fixado em 545 nm e a abertura da fenda ajustada ao menor valor admissível. Utilizaram-se cubetas de quartzo de 1 cm³ de espessura e lâmpada de tungstênio.

7.2.1 Procedimento analítico para soluções aquosas

A partir de informações da literatura e de testes em laboratório para o estabelecimento exato das condições de aplicação do método, o procedimento para soluções aquosas ficou assim definido:

- pipetar alíquotas contendo de 20 a 250 µg de tório para balão volumétrico de 25 mL;

- adicionar 10 gotas de ácido clorídrico concentrado, para se obter a faixa de pH adequada à análise;

- adicionar 1,5 mL de solução aquosa de thoron 0,2%;

- completar o volume com água destilada;
- agitar vigorosamente o frasco;
- deixar a solução em repouso por cerca de 5 minutos;
- ler a absorvância da solução a 545 m μ com uma prova em branco dos reagentes;

- obter a concentração de tório na solução através da curva de calibração.

Uma curva de calibração foi preparada utilizando - se soluções-padrão de nitrato de tório com concentrações de 20 a 250 μ g de tório. Seguindo o procedimento apresentado acima, realizaram-se leituras de absorvâncias em função das concentrações de tório nas soluções. A curva de calibração é apresentada na Figura 7.1 e os dados que relacionam absorvância com concentração de tório na solução são mostrados na Tabela 7.1.

7.2.2 Procedimento analítico para soluções orgânicas

Da mesma forma que para soluções aquosas, após verificação em testes preliminares para o estabelecimento das condições de aplicação do método, o procedimento ficou definido como:

- adicionar 5 mL de acetato de etila em balão volumétrico de 25 mL;
- transferir alíquotas contendo de 20 a 250 μ g de tório, com volumes menores de 2,0 mL, para o balão volumétrico;
- adicionar 10 gotas de ácido clorídrico concentrado e 1,5 mL da solução alcoólica de thoron 0,2%;

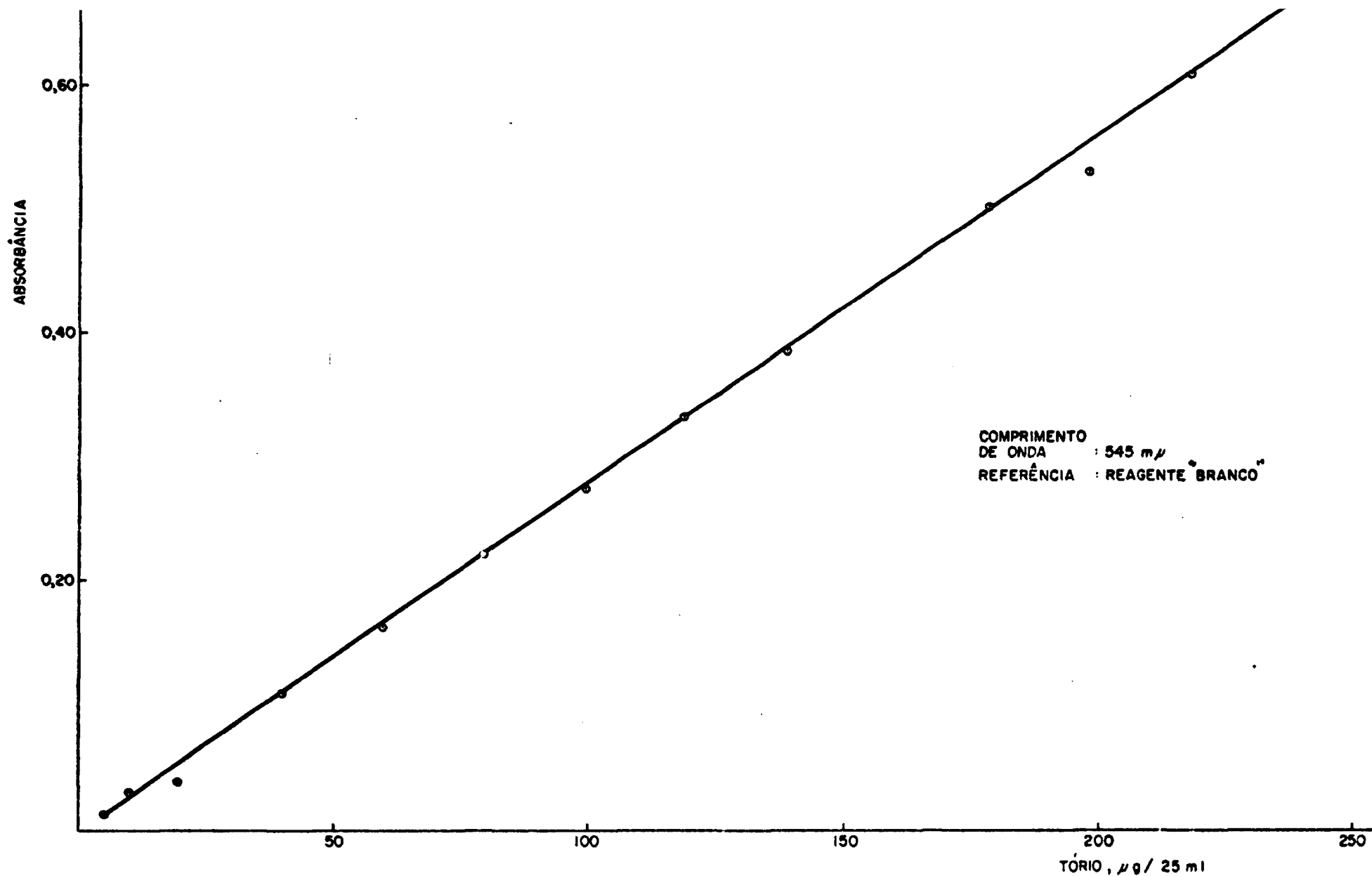


FIGURA 7.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE Th POR ESPECTROFOTOMETRIA COM THORON EM SOLUÇÕES AQUOSAS

TABELA 7.1
DADOS REFERENTES À CURVA DE CALIBRAÇÃO AQUOSA

Massa de Th adicionada (μg)	Absorbância média *	Desvio Padrão σ
20	0,054	$1,0 \times 10^{-3}$
40	0,109	1×10^{-3}
60	0,163	3×10^{-3}
79	0,220	1×10^{-3}
99	0,275	2×10^{-3}
119	0,329	6×10^{-3}
139	0,384	3×10^{-3}
159	0,445	3×10^{-3}
178	0,503	2×10^{-3}
198	0,558	$1,0 \times 10^{-3}$
218	0,615	5×10^{-3}
248	0,685	$1,0 \times 10^{-3}$

* A absorbância média foi calculada segundo a média aritmética realizada por leituras da absorbância de 5 alíquotas diferentes para cada valor de concentração de tório.

- completar o volume com álcool etílico 75% v/v;
- agitar vigorosamente por 5 minutos;
- deixar a solução em repouso até obter uma solução sem qualquer turbidez;
- ler a absorbância a 545 nm com uma prova em branco contendo as mesmas quantidades de acetato de etila, HCl, TBP/dodecano, thoron e completando-se o volume com etanol 75 % v/v;
- calcular a concentração de tório através da curva de calibração.

Para se obter a curva de calibração para soluções orgânicas, colocou-se uma solução-padrão de nitrato de tório de 1,0 g de Th/L em um funil de separação, contendo o mesmo volume da solução TBP/dodecano 30% v/v. Após 10 minutos de agitação, as fases orgânica e aquosa foram separadas. Para verificar a eficiência da extração do tório e sua concentração na fase orgânica, determinou-se a concentração de tório na fase aquosa segundo o procedimento descrito em 7.2.1. A massa de tório contida na solução orgânica foi calculada pela seguinte fórmula:

$$M_{Th_o} = M_{Th_T} - M_{Th_a} \quad (14)$$

onde:

M_{Th_T} = massa de tório contida na solução-padrão de nitrato de tório, antes de se efetuar a extração;

M_{Th_a} = massa de tório contida na solução aquosa, após extração;

M_{Th_o} = massa de tório contida na solução orgânica, a

pós extração.

A curva de calibração foi traçada utilizando-se alíquotas de soluções orgânicas obtidas por extrações com soluções aquosas de várias concentrações, como antes citado e com volume máximo de 2,0 mL. Estas alíquotas seguiram o procedimento apresentado para soluções orgânicas. A Tabela 7.2 mostra as absorvâncias médias obtidas para cada valor de concentração e a Figura 7.2 apresenta a curva de calibração plotada.

7.2.3 Aplicação do método

A aplicação do método foi realizada em soluções aquosas e orgânicas, para acompanhamento da eficiência de extrações e reextrações de tório em testes a "frio" do processo Thorex, como já mencionado. Os testes foram realizados em misturadores-decantadores contínuos de 16 estágios, escala de laboratório.

Verificou-se a concentração de tório no rejeito aquoso da etapa de extração (ver Figura 7.3) e no extrato orgânico da etapa de partição (ver Figura 7.4). Na etapa de extração se efetua a separação quantitativa entre tório, urânio e produtos de fissão e a etapa de partição processa a separação entre tório e urânio.

As alíquotas retiradas durante o processo foram analisadas seguindo-se os procedimentos apresentados anteriormente e os resultados obtidos através das curvas de calibração das Figuras 7.1 e 7.2. As Tabelas 7.3 e 7.4 mostram os resultados das análises realizadas pelo método espectrofotométrico com

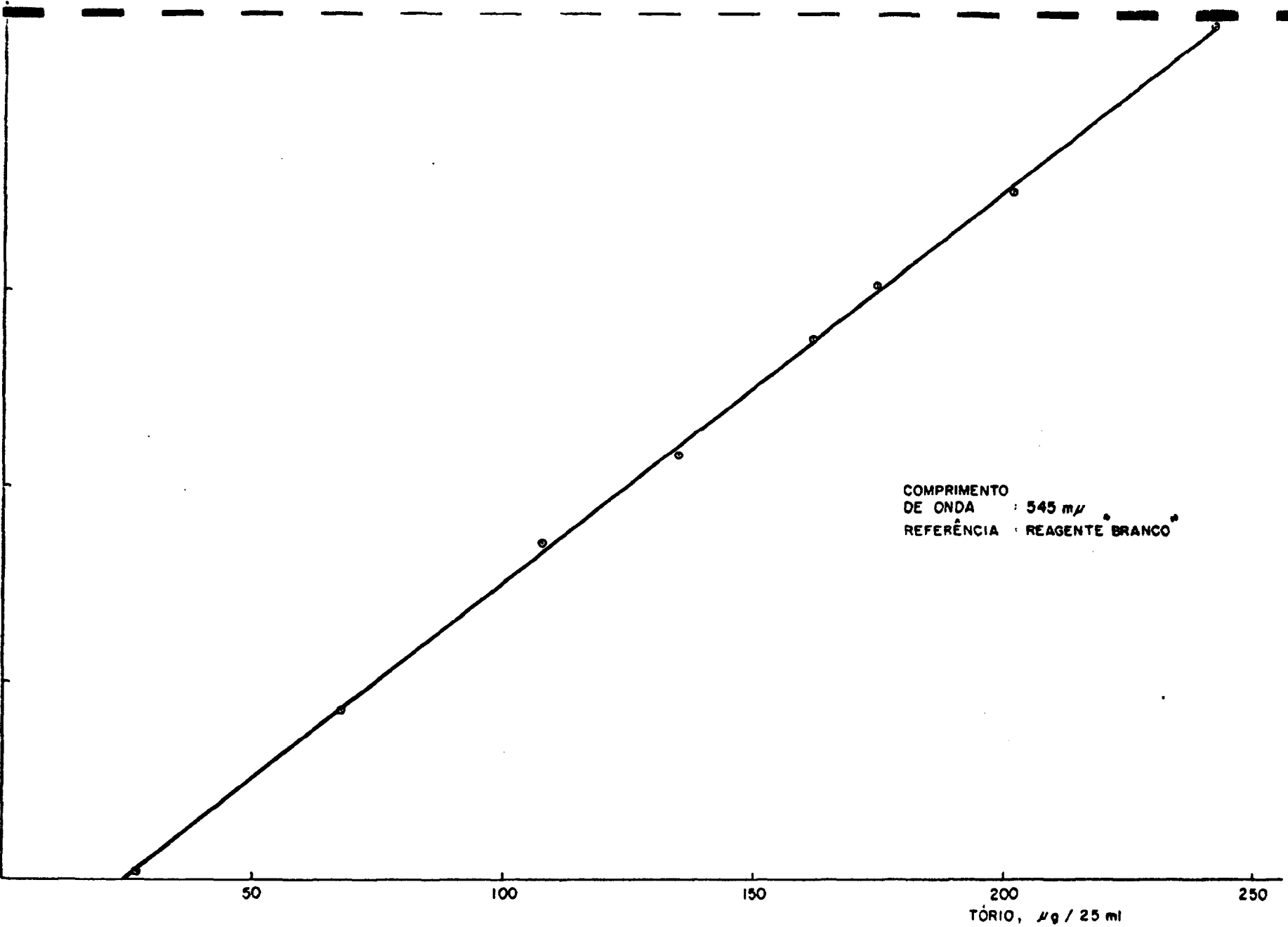
TABELA 7.2

DADOS REFERENTES À CURVA DE CALIBRAÇÃO ORGÂNICA

Massa de Th adicionada (μg)	Absorbância média *	Desvio Padrão σ
27	0,108	1×10^{-2}
67,5	0,269	6×10^{-3}
108	0,439	8×10^{-3}
135	0,529	2×10^{-3}
162	0,649	7×10^{-3}
175	0,705	2×10^{-3}
202,5	0,799	2×10^{-3}
243	0,970	8×10^{-3}

* Absorbância média foi calculada segundo a média aritmética realizada por leituras da absorbância de 5 alíquotas diferentes, para cada valor de concentração de tório.

0,900
ABSORBÂNCIA
0,70
0,50
0,30
0,10



COMPRIMENTO
DE ONDA : 545 m μ
REFERÊNCIA : REAGENTE BRANCO

FIGURA 7.2-CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO

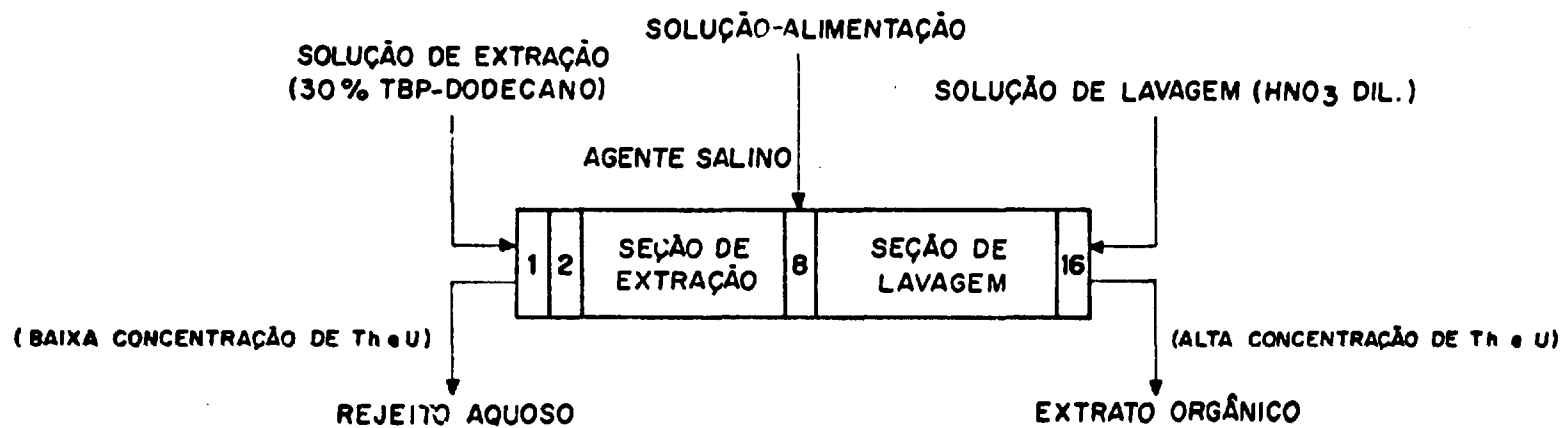


FIGURA 7.3-ETAPA DE CO-EXTRAÇÃO DE TÓRIO E URÂNIO NO PROCESSO THOREX.

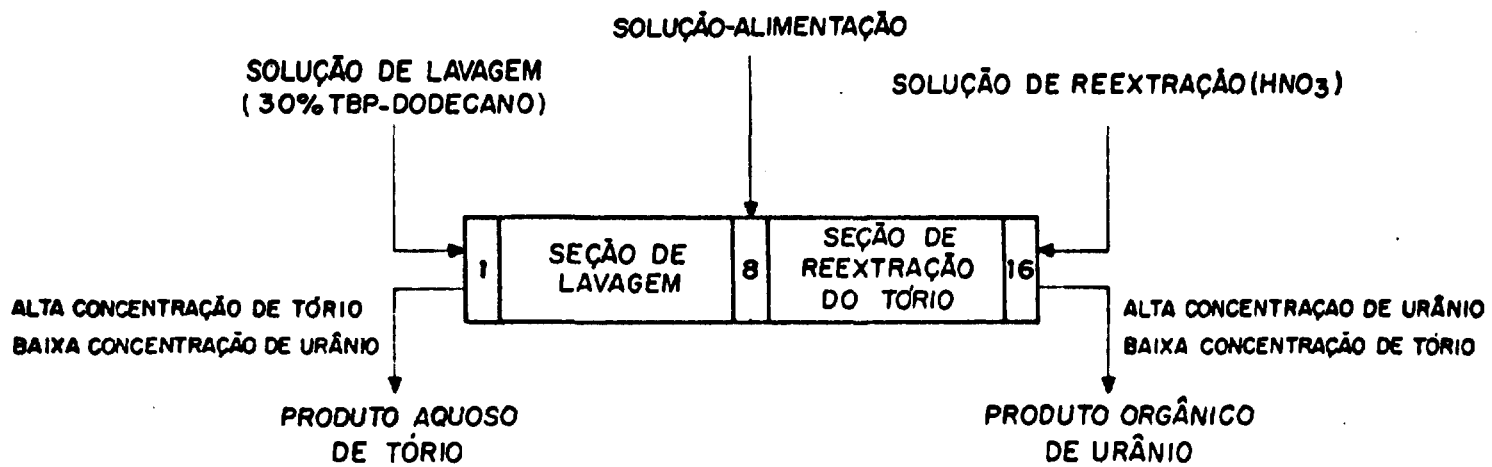


FIGURA 7.4 - ETAPA DE PARTIÇÃO TÓRIO/URÂNIO NO PROCESSO THOREX

TABELA 7.3

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE ANÁLISES DE TÓRIO PELO
MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO E NÊUTRON-ATIVACÃO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS (ETAPA DE EXTRAÇÃO)

Amostra	Concentração de Th pe lo método espectro fotométrico ($\mu\text{g/ml}$)	Concentração de Th por nêutron-ativação ($\mu\text{g/ml}$)
1	0,99	0,93
2	0,70	0,78
3	0,48	0,47
4	0,32	0,35
5	0,28	0,34
6	0,10	0,19

TABELA 7.4

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE ANÁLISE DE TÓRIO PELO
MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM THORON E NÊUTRON-
ATIVACÃO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS (ETAPA DE PARTIÇÃO)

Amostra	Concentração de Th pelo método <u>es</u> pectrofotométrico ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Concentração de Th por nêutron-ativação ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	0,02	<0,1
2	0,03	0,019
3	0,21	0,21
4	0,41	0,42
5	0,68	0,62
6	2,10	2,12

thoron em soluções aquosas e orgânicas, respectivamente, em comparação com o método de nêutron-ativação.

Este método também foi aplicado em diversas soluções-padrão para se testar a precisão das curvas de calibração aquosa e orgânica. Os dados obtidos, assim como os desvios em relação à curva de calibração, são apresentados nas Tabelas 7.5 e 7.6.

TABELA 7.5
RESULTADOS DAS ANÁLISES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE
TÓRIO EM SOLUÇÕES PADRÃO AQUOSAS

Absorbância	Massa de Th adicionada (μg)	Massa de Th encontrada (μg)	Erro percentual
0,109	40	38	5
0,171	60	61	2
0,220	80	79	1
0,284	100	101	1
0,341	120	122	2
0,458	160	163	2

TABELA 7.6
RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE TÓRIO EM PADRÕES
ORGÂNICOS PELO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Absorbância	Massa de Th adicionada (µg)	Massa de Th encontrada (µg)	Erro percentual
0,215	53,0	53,0	0
0,322	79,5	80,0	0
0,450	106	112	5
0,528	132	132	0
0,667	159	166	4
0,847	212	212	0

8. CONCLUSÃO

Apresentou-se uma visão geral da química analítica envolvida no reprocessamento químico de combustíveis de urânio e tório.

Após uma revisão das diversas etapas do reprocessamento por via úmida, procurou-se reunir os fundamentos teóricos dos processos de extração por solvente, mais desenvolvidos tecnologicamente. Neste caso, apresentaram-se os fluxogramas gerais dos processos Purex e Thorex e as considerações químicas de cada processo.

Para o controle analítico dos processos Purex e Thorex, realizou-se uma ampla pesquisa bibliográfica sobre as análises químicas realizadas para o controle do processo, a contabilidade do material fissil, o balanço do material fissil e fértil, e a especificação dos produtos finais. Estas análises são efetuadas no decorrer do processo, através de medidas "in-line" e "off-line". As medidas "in-line" são realizadas através de instrumentos inseridos diretamente nas linhas do processo, fornecendo informações imediatas sobre o seu desenrolar. As determinações "off-line" consistem em analisar amostras representativas, retiradas das correntes do processo. Estas análises requerem um maior tempo para obtenção dos resultados, mas proporcionam medidas de maior exatidão.

Compete ao controle do processo a fiscalização, direção, segurança e, se necessário, a interrupção do mesmo. As técnicas analíticas aplicadas devem ser rápidas, para fornecer resultados a tempo de promover as modificações necessárias, mesmo que se perca na sensibilidade dos resultados. São importan -

tes, principalmente, as análises das soluções de alimentação, de produtos e de rejeitos, análises ao longo dos equipamentos de extração e determinações de fatores de separação e descontaminação. As determinações mais comuns são as de urânio, plutônio, tório, acidez livre, produtos de fissão e fosfato de tributila, em soluções aquosas e orgânicas do processo.

Certos métodos básicos de análise são aplicados em usinas de reprocessamento para o controle do processo e são definidos de acordo com o teor do elemento, ou substância, cuja dosagem é de interesse.

Pode-se resumir em duas seções principais os métodos de análise empregados no controle dos processos Purex e Thorex:

- métodos analíticos, incluindo química clássica e fluorescência de raios X;
- métodos nucleares, incluindo espectrometria alfa e gama, e nêutron-ativação.

Conforme a concentração, as análises de urânio são realizadas por fluorescência de raios X (faixas macro e micro), espectrofotometria e polarografia (faixa micro), fluorimetria' (faixa sub-micro).

As soluções com teor relativamente elevado de plutônio são analisadas em geral pelo método de espectrometria de raios X. Aquelas com baixo teor de plutônio são analisadas pelo método de espectrometria alfa.

Soluções com maiores concentrações de tório são analisadas por fluorescência de raios X, ou por complexação com EDTA. Menores concentrações são determinadas por espectrofotometria e nêutron-ativação.

A análise da acidez livre se realiza por titulação de neutralização, complexando os cátions hidrolisáveis com uma solução de fluoreto de sódio e oxalato de amônio. Também são empregados métodos como medida de densidade-condutividade, para determinação de acidez livre, urânio e plutônio, e potenciometria para análise de urânio e acidez livre, na ausência de plutônio.

Análises por espectrometria gama mostram o nível de atividade e a contaminação em produtos de fissão, fatores de grande interesse no desenvolvimento do processo Purex. Os métodos de cromatografia gasosa e saturação ácida avaliam o grau de pureza do solvente orgânico.

Embora os mesmos métodos analíticos sejam utilizados no balanço de materiais e no controle do fluxo de elementos físeis, a finalidade destas tarefas é diferente. O balanço é realizado pela declaração e o confronto de elementos pesados, na entrada e na saída da usina, e vai indicar o grau de recuperação do material processado, proporcionado pelo processo adotado. O controle do fluxo de materiais físeis realiza a contabilidade e o controle do material físsil. Neste caso, empregam-se métodos mais sensíveis e menos rápidos do que aqueles utilizados no controle do processo. Com esse objetivo, no processo Purex são então realizadas análises de urânio principalmente por: fluorescência de raios X, coulometria a potencial controlado, espectrometria de massa, gravimetria, espectrofotometria, potenciometria ou volumetria com dicromato de potássio. As análises de plutônio são feitas por espectrometria de massa, coulometria a potencial controlado, volumetria com tricloreto de titânio ou óxi

do de prata e contagem alfa, seguindo-se as faixas de concentração adequadas para aplicação destes métodos.

Para o balanço e contabilidade de material fissil e fértil do processo Thorex, as principais técnicas analíticas empregadas são: fluorescência de raios X, titulações potenciométricas, espectrometria alfa e de massa.

A última etapa a ser cumprida é a especificação dos produtos finais. Como os produtos finais de urânio, tório e plutônio, resultantes da etapa de purificação, são basicamente diferentes do material fresco, devido à mudança da composição isotópica e à formação de nuclídeos, sua especificação exige um controle de qualidade de grande confiabilidade e fidelidade, incluindo análises de traços e de composição isotópica.

Aplicam-se por isso, nesta etapa, métodos sensíveis e altamente específicos como: espectroquímica de emissão e espectrometria de massa, empregando a técnica de diluição isotópica para urânio e plutônio, análise gravimétrica de Th e U, e de terminação de impurezas metálicas espectrograficamente em tório e urânio.

Devido à alta atividade do combustível irradiado e a inúmeros trabalhos radioquímicos envolvidos no reprocessamento, torna-se necessária a utilização de equipamentos e dispositivos adequados para a manipulação das substâncias com atividade alfa, beta e gama. Os laboratórios analíticos, onde são efetuadas as análises "off-line", contêm lugares de trabalho especiais, como: células de chumbo ou de concreto, empregadas para a manipulação de soluções emissoras de radiações gama de alta energia e caixas de luvas, utilizadas para o trabalho com emissão

res alfa e pequenas quantidades de emissores beta e gama. Estas instalações exigem operações telemanipuladas e sistemas de amostragem por controle remoto.

Como parte final deste trabalho apresenta-se a aplicação de um dos métodos analíticos adotados para o controle do tório no processo Thorex. Comprovou-se que o método espectrofotométrico com thoron é adequado a análises de tório em rejeitos aquosos e orgânicos, com concentração de 20 a 250 μg .

As dosagens de tório realizadas em testes a frio das etapas de extração e partição apresentaram resultados precisos e que concordam com aqueles obtidos pelo método de nêutron-ativação, como mostrado no Capítulo 7.

A exatidão da curva de calibração foi verificada através de análises de diversas soluções padrão aquosas e orgânicas de tório, com acidez livre variada.

Pelos resultados obtidos, em termos de precisão e reprodutibilidade, ao lado do fato de que o tempo necessário a realização da análise é compatível com o acompanhamento do processo, pôde-se concluir que o método espectrofotométrico pode ser aplicado no acompanhamento de testes do processo Thorex.

Concluindo, é importante ressaltar que a maioria dos métodos analíticos usados no reprocessamento são os mesmos adotados em outras etapas dos ciclos do combustível, sendo que vários têm ampla aplicação fora da área nuclear. A complexidade das técnicas de execução das análises, imposta pelo alto nível de radioatividade envolvido, especialmente nos primeiros ciclos dos processos de extração por solvente Purex e Thorex, por exemplo, é que caracteriza o controle analítico em repro -

cessamento. Ele vai requerer instalações especiais e um treinamento rigoroso do pessoal encarregado.

APÊNDICE

Os estudos atuais de reprocessamento no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/NUCLEBRÁS) em Belo Horizonte, têm como objetivo a capacitação na tecnologia do reprocessamento de combustíveis contendo tório, para se avaliar a utilização deste elemento em reatores a água pressurizada (PWR). Neste contexto, a Divisão de Reprocessamento do CDTN/NUCLEBRÁS realiza testes do processo Thorex em escala de laboratório e utilizando materiais não irradiados (4). Para acompanhar o desenvolvimento do processo são efetuadas análises de tório, urânio, acidez livre e fosfato de tributila utilizando os seguintes métodos:

- . tório: - volumetria com EDTA usando alizarina-s como indicador, para soluções contendo de 0,6 a 200 mg de ThO_2 (ver item 5.4.1);
- . urânio: - volumetria com dicromato de potássio após redução com sulfato ferroso, para soluções contendo de 0 - 300 mg de urânio (ver item 5.2.2.1);
 - volumetria com sulfato cérico, usando ferroína como indicador, para 1 a 10 mg de urânio (ver item 5.2.7)
- . acidez livre: - complexação de íons hidrolisáveis com oxalato de potássio e titulação com hidróxido de sódio, para concentrações de 0,002 a 10 meq de ácido (ver item 5.5.1.1)
- . fosfato de tri-n-butila: - saturação ácida (ver item 5.6.2)

Uma grande variedade de métodos analíticos são aplicados pela Divisão de Química do CDTN, para fornecer apoio técnico aos diversos setores do Centro. Assim, dá suporte aos

trabalhos da Divisão de Reprocessamento através da aplicação dos seguintes métodos analíticos:

- a fluorimetria para análise de baixos teores de urânio;
- as análises por ativação neutrônica para determinações de urânio e tório;
- a colorimetria com tiocianato de amônio, para determinação de urânio.

A espectrometria de alta precisão com EDTA, para análise de tório e a fluorescência de raios-X para determinações de tório e urânio são métodos já desenvolvidos no CDTN e poderão também ser aplicadas no acompanhamento do processo Thorex.

A análise de produtos de degradação do TBP por cromatografia gasosa se encontra em fase de estudos.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo, também se desenvolvem estudos sobre o reprocessamento de combustíveis nucleares irradiados. É assim aplicada uma grande variedade de métodos para determinação de urânio, plutônio, acidez livre e fosfato de tributíla, dentre outros elementos. Ao lado das análises volumétricas clássicas outras técnicas como: métodos radiométricos incluindo principalmente espectrometria alfa e gama, métodos instrumentais como espectrometria de raios-X fluorescentes, espectrometria de massa, etc, são utilizadas para o controle das diversas etapas do processo.

A Tabela abaixo apresenta alguns dos métodos aplicados pelo IPEN para o controle das operações de reprocessamento de combustíveis nucleares.

ELEMENTO/SUBSTÂNCIA	MÉTODO
URÂNIO	<ul style="list-style-type: none"> . Potenciometria por acidimetria; . Espectrofotometria com di-benzoil metano; . Fluorimetria; . Espectrofotometria direta; . Fluorescência de raios X.
PLUTÔNIO	<ul style="list-style-type: none"> . Espectrofotometria com arsenazo III; . Volumetria com sulfato cérico; . Espectrometria alfa; . Espectrometria de fluorescência de raios X.
ACIDEZ LIVRE	<ul style="list-style-type: none"> . Potenciometria com oxalato de potássio.
DBP, MBP e H ₃ PO ₄	<ul style="list-style-type: none"> . Cromatografia gasosa.
TBP	<ul style="list-style-type: none"> . Densimetria de precisão; . Cromatografia gasosa.

TABELA - MÉTODOS APLICADOS NO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PRADO, M.A.S. Resfriamento do combustível irradiado. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1974 (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [2] LOPES, M.J.O. Reator químico para uma usina de reprocessamento de 200 kgU/dia pelo processo Purex. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1974. (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [3] FILGUEIRAS, S.A.C. Dissolução de óxido misto de tório e urânio em solução de ácido nítrico - ácido fluorídrico. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1984 (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [4] OLIVEIRA, E.F. A separação de tório e urânio no reprocessamento químico do combustível irradiado de óxidos mistos de tório e urânio. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1984. (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [5] SOARES, M.L.L. Cálculo de coluna de extração com fosfato de tributílica. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1973. (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [6] LEROY, L.M.J. Evaporador para uma usina de reprocessamento de 200 kgU/d pelo processo Purex. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1975. (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [7] GLASSTONE, Samuel & SESONSKE, Alexander. Nuclear reactor engineering. 3.ed. Princeton, D.Van Nostrand, 1981.

- [8] FLAGG, J.F. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961.
- [9] LONG, Justin T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1978.
- [10] BENEDICT, M.; PIGFORD, T.; LEVI, H. Nuclear chemical engineering. New York, McGraw-Hill Book, 1981.
- [11] STEUNENBERG, R.K. Pyrometallurgical processing of fast breeder fuel. In: Reprocessing of fuel from present and future power reactors. Kjeller, Institut for Atomenergi, 1967. p.452-67 (KR-126).
- [12] CHAYES, A. & LEWIS, W.B. O ciclo de combustível nuclear. Rio de Janeiro, Atlântida, 1978.
- [13] PREPARATION for fuel processing. Reactor fuel processing. 4(3):8-14, July, 1961.
- [14] NUCLEBRÁS. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Departamento de Tecnologia Química. Aspectos do ciclo do combustível nuclear; notas de aula para o CETN. Belo Horizonte, 1979. (NUCLEBRÁS/CDTN-418).
- [15] MCCABE, W.L. & SMITH, J.C. Unit operations of chemical engineering. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1976.
- [16] TREYBAL, R.E. Mass transfer operations. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1968.
- [17] COMPANHIA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA NUCLEAR. Diretoria de Tecnologia e Desenvolvimento. Reprocessamento do combustível nuclear. Rio de Janeiro, 1974.
- [18] ERTEL, D. et alii. Prozessanalytik beim Purex - Verfahren. Journal of Radioanalytical Chemistry, 32:297-314, 1976.

- [19] WATZLAWIK, K.H. & BRODDA, B.G. "RADAR"-um sistema de automatização de laboratório, com apoio de computador, para usinas de reprocessamento. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1983. (NUCLEBRÁS/CDTN: Tradução DETQ/DIREP.PD-007/83).
- [20] BAUMGÄRTNER, F. & ERTEL, D. The modern Purex process and its analytical requirements. Journal of Radio-analytical chemistry, 58: 11-28, 1980.
- [21] KUMAR, S.V. et alii. Studies on the tail-end purification of uranium in the Purex process. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1974. (BARC-728).
- [22] BOYLE, J.G. et alii. Operating experience with the United Kingdom Fuel Reprocessing Plants at Windscale and Dounreay. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 4., Geneva, 6-16 Sept. 1971. Proceedings... New York, United Nations, 1972, v.8, p.525-34.
- [23] PEREZ, J.J. L'automatisation des controles et analyses du traitement chimique des combustibles irradiés. Bulletin d'information scientifiques et techniques (185):73-8, Oct., 1973.
- [24] CORNS, H. et alii. The new separation plant Windscale: design of plant and plant control methods. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 3., Geneva, 31 Aug.-9 Sept. 1964. Proceedings... New York, United Nations, 1965. V.10, p.233-41.
- [25] LYON, W.S. ed. Analytical chemistry in nuclear fuel reprocessing. In: CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY IN ENERGY TECHNOLOGY, 21., Gatlinburg, Tenn., 4-6 Oct. 1977. Proceedings... Princeton, Science Press, 1978.

- [26] UNGER, W.E. et alii. On site fuel processing and recycle plant; design study. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1967 (ORNL-3959).
- [27] ALKIRE, G.J. Continuous analyzers for processing irradiated uranium. Industrial and Engineering Chemistry, 52 (6): 481-3, June, 1960.
- [28] SCHÜLLER, W. Start-up experience with the Karlsruhe reprocessing plant and long-range fuel reprocessing development objectives in the Federal Republic of Germany. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 4., Geneva, 6-16 Sept.1971. Proceedings..., New York, Vienna, United Nations, IAEA, 1972. V.8, p.483-97.
- [29] JONES, H.M. & LYON, R.Y. Use of in-line monitors for process control of the Hanford Purex Plant. Richland, Wash., Atlantic Richfield Hanford Company, 1972. (ARH-SA-116).
- [30] SABOL, W.W. & RIDER, B.F. Selected methods of chemical analysis for Thorex process control. Schenectady, N.Y., Knolls Atomic Power Laboratory, 1956. (KAPL-1477).
- [31] SRINIVASAN, M.N. et alii. Pilot plant for the separation of U-233 at Trombay. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1972. (BARC-643).
- [32] SRINIVASAN, M.N. et alii. Laboratory studies an acid Thorex process. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1979. (BARC-671).
- [33] WENZEL, U. & HERZ, D. Alpha spectrometry in nuclear fuel analysis. Journal of Radioanalytical chemistry, 21(2): 473-83, 1974.
- [34] LUCAS, M. Dosage l'uranium par dilution isotopique. Analisis, 6(2):47-53, 1978.

- [35] DAVIES, W. et alii. A statistical examination of the practical problems of measurements in accountability. In: SYMPOSIUM ON NUCLEAR MATERIAL SAFEGUARDS, Vienna, 2-6 Oct. 1978. Proceedings... Vienna, IAEA, 1979, v.2, p. 593-627.
- [36] BRODDA, B.G. et alii. Materialbilanzierung an der Jülicher Wiederaufarbeitungs-versuchsanlage Jupiter. Z. Anal. Chem., 267: 281-6, 1973.
- [37] LOVETT, J.E. Nuclear materials: accountability management safeguards. Hinsdale, American Nuclear Society, 1974.
- [38] PELLA, P.A. & BAECKMANN, A.V. The X-ray espectral determination of uranium and plutonium in solutions of spent nuclear fuels. Anal.Chim.Acta, 47:431-8, 1969.
- [39] FORUM ATOMIQUE EUROPEEN. The future of reprocessing in Europe. London, 1970.
- [40] GRAMPUROHIT, S.V. et alii. Spectrographic analysis of thorium and its compounds. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1980. (BARC-1079).
- [41] PANEL ON ANALYTICAL CHEMISTRY OF NUCLEAR FUELS, Vienna, 13-17 July 1970. Proceedings... Vienna, 1972.
- [42] RODDEN, C.J. ed. Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle. 2.ed. Washington, D.C., Atomic Energy Commission, 1972. (TID-7029).
- [43] PALEI, P.N. Analytical chemistry of uranium. London. Ann Arbor, 1970.

- [44] BINGHAM, C.D. Uranium assay requirements of nuclear accountability and safeguards. Nuclear Technology, 23(2):106-11, Aug., 1974.
- [45] CHITNIS, R.T. et alii. Volumetric method for the determination of uranium in the active process solutions. Journal of Radioanalytical Chemistry, 45(2):331-9, 1978.
- [46] DAVIES, W. & GRAY, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant. Talanta, 11:1203-11, 1964.
- [47] FRANÇA. Commissariat a l'Energie Atomique. Dosage volumetrique de l'uranium. In: _____. Méthodes d'analyse CETAMA. Recueil 1. s.l., 1962 (nº 90).
- [48] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Nuclear standards. In: _____. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1981. Pt.45.
- [49] SOBKOWSKA, A. Controlled-potential determination of uranium (VI) in the presence of nitrate. Radiochem. Radioanal. Letters, 8(6):357-362, 1971.
- [50] STEPHENE, F.B. et alii. Methods for the accountability of reprocessing plant dissolver and waste solutions. Livermore, California University, Lawrence Livermore Laboratory, 1978 (NUREG/CR-0515).
- [51] BHARGAVA, V.K. et alii. In-line analytical methods for fuel reprocessing streams. Part I. Direct colorimetry for uranium and free acid. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1979.

- [52] KELLY, M.J. et alii. In-line applications of gamma monitoring and uranium colorimetry. IRE Transactions on Nuclear Science; NS-8(4):89-93, Oct. 1961.
- [53] MORAN, B.W. An automated gravimetric titrator for the determination of uranium in safeguards materials. Nuclear Technology, 46(1):98-104, Nov.1979.
- [54] CORPEL, J. & REGNAUD, F. Cerimétrie en milieu nitrique. Application au dosage du fer, de l'uranium et du plutonium. Anal. Chim. Acta, 27:36-9, 1962.
- [55] WATERBURY, G. & METZ, C.F. Precise determination of plutonium by potentiometric titration. Anal.Chem., 31(7):1144-8, Jul.1959.
- [56] DIAS, R.M.A. et alii. X-ray fluorescence analysis of actinide elements in solution. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1977. (BARC-570).
- [57] DIAS, R.M.A. & CHACKRABURTTY, D.M. X-ray fluorescence analysis of nuclear fuels: a review. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971. (BARC/I-144).
- [58] ERTEL, D. Simultaneous determination of uranium and plutonium in inactive Purex process solutions by X-ray fluorescence. Journal of Radioanalytical Chemistry, 2(1-2):205-9, Jan.1969.
- [59] BAUMGÄRTEL, G. & FINSTERWALDER, L. In-line instrumentation in the reprocessing of irradiated nuclear fuels. Kerntechnik, 12, Jahrgang(8):347-355, 1970.
- [60] GUNNINK, R. & PICKLES, W.L. A computerized system for NDA of nuclear fuels by X-ray fluorescence and gamma spectroscopy. Transactions of the American Nuclear Society, 17:11-5, Nov.1973.

- [61] ANDREW, G. & TAYLOR, B.L. The measurement of Pu and U in reprocessing plant solutions by tube excited K X-ray fluorescence. Journal of Radioanalytical Chemistry, 62 (1-2):135-142, 1981.
- [62] CHITNIS, R.T. et alii. Volumetric determination of plutonium in the dissolver solution. Radiochem. Radioanal. Letters, 45(1):61-72, 1980.
- [63] CORPEL, J. & REGNAUD, F. Dosage par potentiometrie a intensité constante. Anal.Chim.Acta, 35:508-13, 1966.
- [64] DRUMMOND, J.L. & GRANT, R.A. Potentiometric determination of plutonium by argentic oxidation, ferrous reduction and dichromate titration. Talanta, 13:477-88, 1965.
- [65] STOKELY, J.R. & SCHUTZ, R. Determination of plutonium by controlled-current coulometry. Anal.Chim. Acta, 45: 528-32, 1969.
- [66] CHABERT, J. In-line alpha counters. Nuclear Applications, 6(1):56-62, Jan., 1969.
- [67] KRTIL, J. et alii. A modified radiometric method for plutonium determination in irradiated fuel. Journal of Radioanalytical Chemistry, 58(1-2):83-8, 1980.
- [68] MAECK, W. et alii. Spectrophotometric extraction method specific for plutonium. Anal. Chem., 33 :998-1001. July, 1961.
- [69] YAMAMOTO, T. et alii. Spectrophotometric determination of microamounts of plutonium in the presence of uranium. Anal.Chim. Acta, 56:191-6, 1971.

- [70] RAO, P.R.V. & PATIL, S.K. A spectrophotometric method for the determination of neptunium and plutonium in process solutions. J.Radioan.Chem, 42:399-411, 1978.
- [71] WOLF, P., REINHARDT, J. Radiochim.Acta, 11:128-32, 1969.
- [72] BAUMANN, E.W. Complexometric titration of thorium with potentiometric end- point indication. Anal. Chim.Acta, 138:391-6, June, 1982.
- [73] PALMIERI, H.E.L. Análise espectrofotométrica de tório com alta precisão. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1983. (Tese de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais).
- [74] FRITZ, J. & FORD, J.J. Titrimetric determination of thorium. Analytical Chem., 25(11):1640-2, 1953.
- [75] RYABCHIKOV, D.I. & GOLBRAIKH, E.K. Chemical and physico-chemical methods for the determination of thorium. In: _____. Analytical Chemistry of Thorium. New York, Halsted, 1969. Cap.2, p.16-76.
- [76] MENEZES, N.A. Métodos analíticos em uso na DIREP.PD. Belo Horizonte, 1982. (NUCLEBRÁS/CDTN-DETO, DIPRE.PD-006/82).
- [77] BRILL, K. et alii. Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. Relatório parcial. São Paulo, Laboratório de Pesquisas da Orquima, 1959. (L.P.O.-2).
- [78] MALMSTADT, H.V. & GOHRBANDT, E.C. Determination of milligram quantities of thorium. Anal. Chem., 26(3), Mar. 1954.

- [79] WILSON, G.R. Thorium spectrophotometric thoron method. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. ORNL master analytical manual. Oak Ridge, s.d. (TID-7015 Method n^os. 1218710-900718710).
- [80] CLINCH, J. The colorimetric determination of thorium using I-(o-arsonophenylazo) 2-naphthol -3-6-disulphonic acid. Anal. Chem. acta, 14:162-71, 1956.
- [81] BOOMAN, G.L. et alii. Determination of free acid in the presence of hydrolyzable ions. Anal. Chem., 30(2):284-7, 1958.
- [82] SCHMIEDER, H. & KUHN, E. Bestimmung der freien Säure in Plutonium, Uran-und-Thorium-Lösungen. Talanta, 16: 691-700, 1969.
- [83] FRANÇA. Commissariat a L'Energie Atomique. Analyse des solutions radioactives de sels d'uranyle. Dosage de l'acidite libre. In: _____. Méthodes d'analyse CETAMA. Paris, Presses universitaires de France, 1961.
- [84] MOTOJIMA, K.; IZAWA, K. Potentiometric titration of free acid and uranium (VI) solutions with alkali. Anal.Chem., 36 (4):733-5, 1964.
- [85] JENSEN, K.J. & MUNDY, R.J. Nitrogen. In: RODDEN, C.J.ed. Analytical chemistry of the Manhattan Project. New York, McGraw-Hill, 1950. v.1, Cap.3, p.208-17.
- [86] BHARGAVA, V.K. et alii. Rapid spectrophotometric method for free acid determination in uranyl nitrate and chloride solutions. Anal.Chim.Acta, 53:210-13, 1971.
- [87] BRODDA, B.G. & MERZ, E. Gas-chromatographische Überwachung des Extraktionsmittels bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen. Z.Anal.Chem., 273:113-6, 1975.

- [88] CANVA, J. & PAGES, M. Effects of ionizing radiations on tributyl phosphate. Bull. Soc.Chim. France, (5):909-11, May 1964.
- [89] HARDY, C.J. & SARGILL, D. Studies on mono-and di-n-butylphosphoric acids. Pt.1. The separation of mono and di-n-butylphoric acids by solvent extraction and gas chromatography. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 10:323-7, 1959.
- [90] ALLEN, R.J. & SESA, M.A. New and improved analyses for tri-n-butylphosphate. Nucleonics, 15 (10):88-98, 1957.
- [91] PROBLEMS connessi con la progettazione e la costruzione di impianti pilota di ritrattamento di combustibili nucleari. In: SIMPOSIO NUCLEARE INTERNAZIONALE DI IMPIANTI PILOTA DI RITRATTAMENTO DI COMBUSTIBILI NUCLEARI. Torino, 23-24 sett. 1965. Proceedings... Roma, Comitato Nazionale Energia Nucleare, 1967.
- [92] GUILLET, H. L'atelier-pilote de traitement des combustibles irradiés. Energie Nucléaire, 5:323-5, 1963.
- [93] LHEUREUX, G. et alii. "Carmen" chaine de sorbonnes de radiochimie alpha, beta, gamma. BIST, (68):29-36, jan. 1963.
- [94] UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Chemical processing and equipment. McGraw-Hill Book Company Inc., 1955.
- [95] VIE, R. Le controle analytique. BIST, (68):75-8, jan. 1963.
- [96] NIEZBORALA, F. Les ateliers pilotes de marcoule. BIST, (188):17-26, jan., 1974.

- [97] SOARES, M.L.L. Estudos de reprocessamento realizados no CDTN em 1984. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1985. (Relatório de Progresso DETQ.PD-002/85).
- [98] FLOH, B.; ARAUJO, A.; MATSUDA, H.T. Introdução ao estudo do tratamento de combustíveis nucleares irradiados. São Paulo. Instituto de Energia Atômica, Jan. 1975 (IEA-Pub-41)
- [99] MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F.; ARAUJO, J.A. Determinação de fosfato de tri-N-butila (TbP) por densimetria de precisão: sistema TBP-varsol - HNO₃. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981. (IPEN-Pub-23).
- [100] ARAUJO, T.C.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., ARAUJO, J.A. Determinação espectrofométrica de nitrato em soluções simuladas do processo Purex. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUIMICA, 24, São Paulo, 1983. Anais ... Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Química, 1983.
- [101] COHEN, H.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F.; ARAUJO, J.A. Determinação potenciométrica de urânio em soluções simuladas do processo Purex por acidimetria. In: /Ibidem 4/.
- [102] ALEM, C.M.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, J.A. Determinação de urânio em sistema UO₂ (NO₃)₂ HNO₃ - H₂O por densimetria de precisão. In: /Ibidem 4/.
- [103] KUJADA, T.A.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F.; ARAUJO, J.A. Produtos de degradação de TBP. Separação e determinação por cromatografia gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUIMICA, 26., Fortaleza 6-11 Out.1985. Anais ... Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Química, 1985.
- [104] ARAUJO, J.A., MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., ARAUJO, J.A. Separação de microquantidades de urânio de efluentes radioativos e sua determinação espectrofotométrica com DBM. In: /Ibidem 8/.

- [105] COHEN, Z.H.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., ARAUJO, J.A. Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X à determinação de urânio. In: /Ibidem 8/.