

CNEN / IEN	NOTA TÉCNICA. <u>DQI-DIQI-02/80</u>	PG. 1/10
------------	-------------------------------------	----------

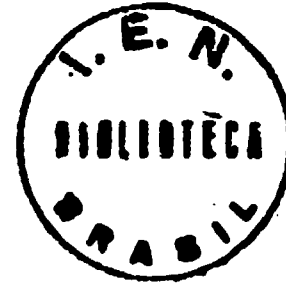
DEPARTAMENTO: DE QUÍMICA

DIVISÃO: DE QUÍMICA PURA E APLICADA

TÍTULO: Parte II - Mecanismo de Extração e Equilíbrio entre as espécies Monoméricas e Poliméricas de Zircônio em solução.

OBSERVAÇÕES: Tese MSc.  
Programa Nuclear  
COPPE/UFRJ-1979  
Estudo do comportamento do Z<sub>4</sub> de concentração 10<sup>-2</sup> M em meio nítrico na extração com TBP 30% v/v-Dodecano.

OBJETIVO: Obter informações sobre o mecanismo de extração e o equilíbrio entre as espécies químicas de zircônio em solução.



LISTA DE DISTRIBUIÇÃO:

DIRETORIA/IEN

BIBLIOTECA ✓

DQI

DIQI

DICOB

DIAPQ

DEAT

TOTAL CÓPIAS:

RESUMO E CONCLUSÕES: O estudo realizado mediante o método de extrações múltiplas mostrou que o zircônio passa para a fase orgânica sempre com o mesmo coeficiente de distribuição. Isto significa que a mesma espécie ou espécies químicas de zircônio são extraídas pelo TBP e que o equilíbrio entre as espécies extraíveis (monômeros) e não-extraíveis (polímeros) é alcançado rapidamente na fase aquosa. A natureza da espécie ou espécies extraídas não foi determinada.

SUMÁRIO:

I.	Introdução .....	1
II.	Método das extrações múltiplas .....	2
III.	Parte experimental .....	4
IV.	Resultados e Discussão .....	4
V.	Bibliografia .....	9

AUTOR (ES)	VISTO	DATA	APROVAÇÃO	VISTO	DATA
Haroldo L.P. de Azevedo	ARMA	07.06.80	✓	FOI	07.10.80
			DQI	ARMA	07.10.80
CLASSIFICAÇÃO:					



## I. INTRODUÇÃO

No reprocessamento do combustível nuclear irradiado pelo processo Purex, o Zr-95 aparece como contaminante nas correntes do urânio e do plutônio. Este comportamento não é o esperado, pois o zircônio em meio nítrico apresenta valores baixos para seus coeficientes de distribuição em relação ao TBP-Dodecano. O mecanismo pelo qual quantidades significativas de zircônio aparecem na fase orgânica do processo, não foi ainda estabelecido.

No reprocessamento de combustíveis de reatores a água leve geradores de energia elétrica, a alta taxa de queima (cerca de 30.000 MWd/ton) faz com que a intensa radiação proveniente dos produtos de fissão degrade a fase orgânica formando compostos que complexam fortemente com o Zr dando origem a compostos insolúveis. A formação deste precipitado causa graves distúrbios ao processo (1, 2, 3). A natureza destes compostos é também ainda objeto de discussão.

A química do íon zircônio em meio aquoso é bastante complexa, pois devido a sua alta carga e ao seu pequeno raio ele hidrolisa formando, sob certas condições, íons poliméricos.

Nas condições do reprocessamento de combustíveis de reatores geradores de energia elétrica (concentração de Zr entre  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$  M e concentração de HNO<sub>3</sub> entre 1 e 3 M) o zircônio na solução de alimentação ocorre tanto como íon monomérico quanto polimérico.

O presente trabalho se propõe estudar através do método de extrações múltiplas o número de espécies químicas de zircônio envolvidas no processo de extração assim como obter informações qualitativas sobre o equilíbrio, entre as espécies monoméricas e poliméricas na fase aquosa.

## II. MÉTODO DAS EXTRAÇÕES MÚLTIPLAS

Através deste método pode-se obter informações sobre se uma ou mais espécies químicas do zircônio de diferentes coeficientes de distribuição estão envolvidas no processo de extração assim como dados qualitativos sobre o equilíbrio entre as espécies químicas de zircônio na fase aquosa. Os fundamentos do método são descritos a seguir.

Seja  $D$  o coeficiente de distribuição do zircônio e  $C_{2n-1}$  e  $C_{2n}$  suas concentrações respectivamente na fase aquosa e na fase orgânica, após feitas  $n$  extrações na razão volumétrica entre as fases de 1:1. Se o coeficiente de distribuição das espécies de zircônio é o mesmo em cada extração então:

$$D = \frac{C_{2n}}{C_{2n-1}} \quad \text{II.1}$$

para qualquer valor de  $n$ .

A fração de zircônio que permanece na fase aquosa após a primeira extração é dada por:

$$F_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} = \frac{1}{1 + \frac{C_2}{C_1}} = \frac{1}{1 + D} \quad \text{II.2}$$

e após a segunda extração por :

$$F_2 = \frac{C_3}{C_3 + C_4} = \frac{1}{1 + \frac{C_4}{C_3}} \cdot \frac{C_3}{C_1} = \frac{1}{1 + D} \cdot \frac{C_3}{C_1} \quad \text{II.3}$$

como  $C_1 = C_3 + C_4$ , substituindo-se em II.3, temos :

$$F_2 = \frac{1}{1 + D} \cdot \frac{C_3}{C_3 + C_4} = \frac{1}{1 + D} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_4}{C_3}} = \frac{1}{(1 + D)^2} \quad \text{II.4}$$

Generalizando-se para n extrações :

$$F_n = \frac{1}{(1 + D)^n} \quad \text{II.5}$$

A fração de zircônio na fase aquosa após cada extração pode ser obtida usando-se o Zr-95 como radiotraçador, a través da relação entre a atividade após a extração e a atividade inicial.

$$F_n = \frac{A_n}{A_o} \quad \text{II.6}$$

Substituindo-se II.6 em II.5 tem-se:

$$\frac{A_n}{A_o} = \frac{1}{(1 + D)^n} \quad \text{II.7}$$

O decréscimo da atividade do Zr na fase aquosa devido as extrações é proporcional a atividade inicial:

$$-\frac{dA}{dn} = kA \quad A_n = A_o e^{-kn} \quad \frac{A_n}{A_o} = F_n = e^{-kn} \quad \text{II.8}$$

Substituindo-se II.8 em II.7 tem-se:

$$e^{-kn} = (1 + D)^{-n} \quad D = e^k - 1 \quad \text{II.9}$$

que dá a relação entre a constante de extração e o coeficiente de distribuição do zircônio.

Se somente uma espécie de zircônio é extraída plotando-se a equação II.8 num gráfico semilogarítmico obter-se-á uma reta de coeficiente angular -k. No caso de duas ou mais espécies serem extraídas com diferentes coeficientes de distribuição, obter-se-á uma curva que poderá ser resolvida em duas ou mais retas, cada uma representando uma espécie, desde que o tempo de equilíbrio entre as espécies seja grande em relação ao tempo de contato entre as fases (4).

### III. PARTE EXPERIMENTAL

Na extração do zircônio de solução de ácido nítrico com TBP-Dodecano são co-extraídos o ácido e água. Como o coeficiente de distribuição do zircônio varia com a acidez da fase aquosa é necessário, para mantê-lo constante durante as extrações múltiplas se fazer o pré-equilíbrio do TBP-Dodecano com uma solução de ácido nítrico de mesma concentração daquela de onde o zircônio seria extraído. Deste modo, com a fase orgânica saturada de ácido se evita a variação do coeficiente de distribuição do zircônio que seria provocado pelo decréscimo da concentração do  $\text{HNO}_3$ , ao longo das extrações.

Outro fator que poderia fazer variar o coeficiente de distribuição seria a diminuição da concentração de zircônio ao longo das extrações. No caso do zircônio este fator não influencia de maneira mensurável devido aos baixos valores de seus coeficientes de distribuição.

Nas medidas realizadas a solução de zircônio na acidez desejada era colocada em contato por 10 minutos com TBP-Dodecano pré-equilibrado com  $\text{HNO}_3$ , por quatro vezes. Após cada extração a atividade do Zr-95 na fase aquosa era medida, afim de se calcular a fração não extraída do metal.

Para solução de zircônio em ácido nítrico 4M foram feitas também extrações com o tempo de 1 minuto de contato entre as fases sem que houvesse nenhuma alteração significativa nos resultados.

### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método das extrações múltiplas foi aplicado a soluções de zircônio de concentração  $1,3 \times 10^{-2} \text{M}$  em ácido nítrico 2,3 e 4M, cujos resultados são dados nas tabelas II.1, II.2 e II.3 e representados na figura II.1. O método não pode ser aplicado a solução de zircônio em ácido nítrico 1M pois devido ao baixo valor do coeficiente de distribuição não foi possível a medida do decréscimo da atividade de Zr-95 na fase aquosa.

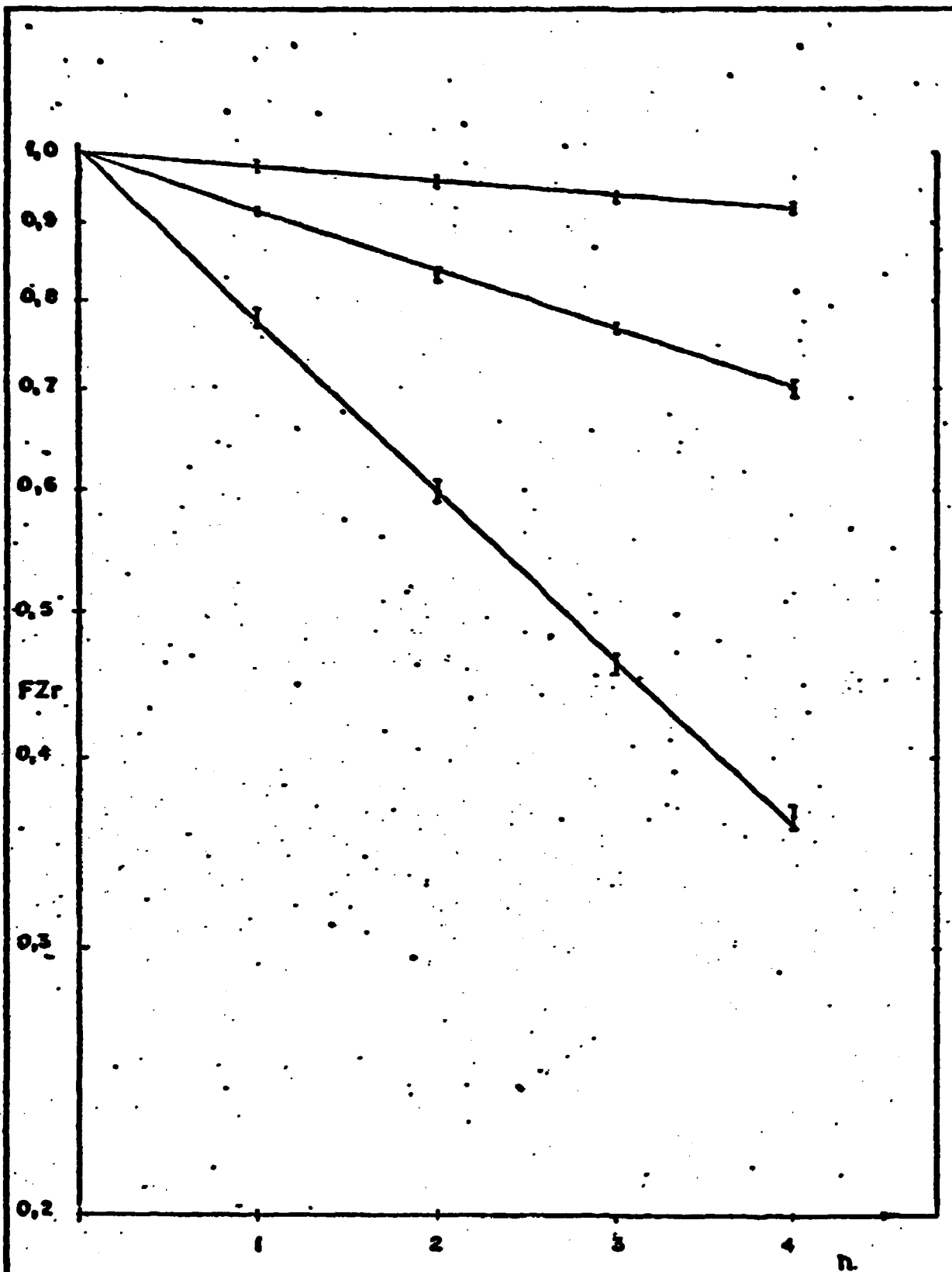


FIG. IV. 1- FRAÇÃO DE ZIRCÔNIO NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO Nº DE EXTRAÇÕES EM. A  $\text{HNO}_3$  2,03M; B.  $\text{HNO}_3$  3,06M E C.  $\text{HNO}_3$  4,07 M.

Tabela IV.1. - Extração do Zr em HNO<sub>3</sub> 2,03M

NÚMERO DA EXTRAÇÃO	FRAÇÃO DE ZIRCÔNIO NA FASE AQUOSA
1	0,982 ± 0,005
2	0,957 ± 0,006
3	0,937 ± 0,007
4	0,921 ± 0,006

Tabela IV.2. - Extração do Zr em HNO<sub>3</sub> 3,06M

NÚMERO DA EXTRAÇÃO	FRAÇÃO DE ZIRCÔNIO NA FASE AQUOSA
1	0,918 ± 0,001
2	0,833 ± 0,009
3	0,770 ± 0,002
4	0,702 ± 0,009

Tabela IV.3. - Extração do Zr em HNO<sub>3</sub> 4,07M

NÚMERO DA EXTRAÇÃO	FRAÇÃO DE ZIRCÔNIO NA FASE AQUOSA
1	0,78 ± 0,01
2	0,60 ± 0,01
3	0,462 ± 0,004
4	0,366 ± 0,008

Nas soluções de zircônio de concentração  $10^{-2}$  M coexistem íons monoméricos e poliméricos deste elemento (5, 6, 7, 8). O equilíbrio entre estas espécies está representado na figura IV.2. As espécies monoméricas estão em equilíbrio com os

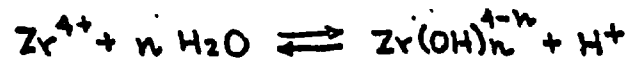
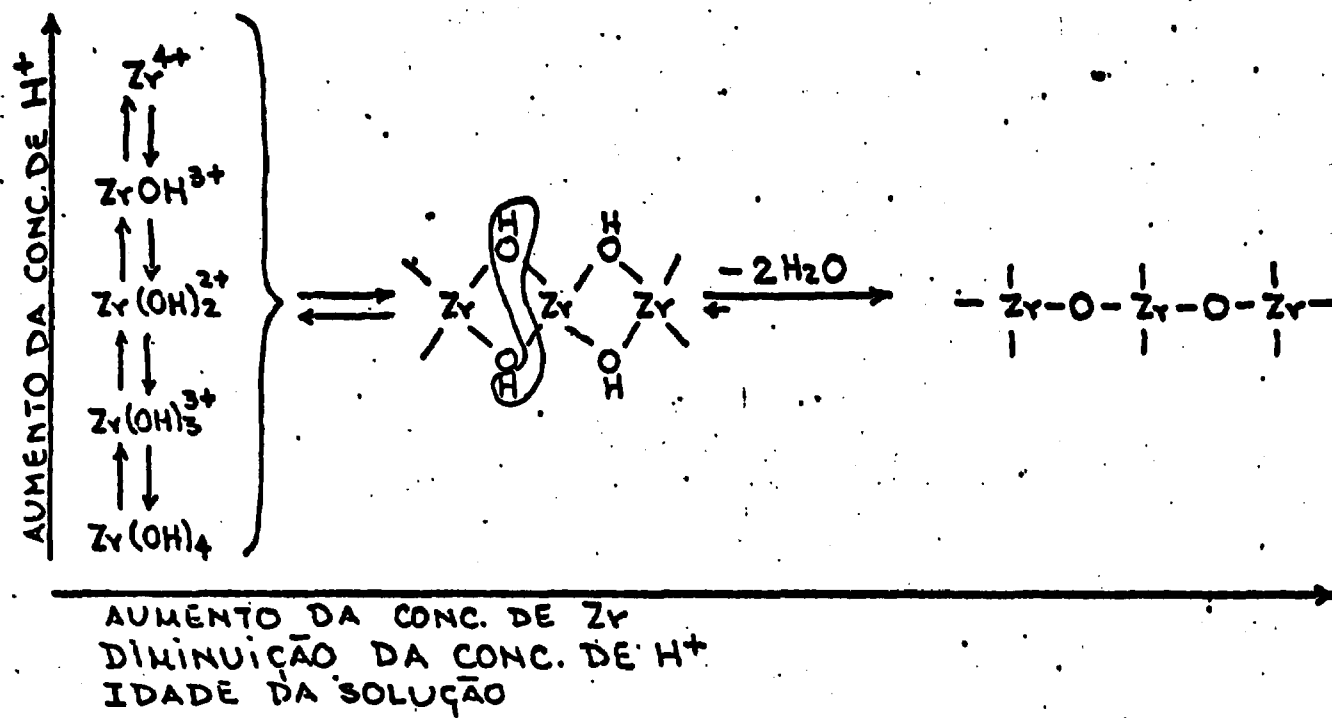


FIG. IV.2 - EQUILÍBRIO ENTRE AS ESPÉCIES QUÍMICAS DE ZIRCONIO EM SOLUÇÃO.



hidroxi-polímeros que por sua vez através de uma reação quase irreversível dão origem a oxi-polímeros os quais são muito es  
táveis.

As espécies poliméricas em equilíbrio com os monômeros somente são extraídos em condições muito especiais (9) as quais não correspondem àqueles estudadas neste trabalho. Os oxi-polímeros por sua vez, são inextraíveis sob quaisquer condi  
ções (10). Portanto, apenas as formas monoméricas parecem estar envolvidas no processo de extração.

Dos resultados obtidos, decréscimo linear da relação entre o logarítmo natural da fração de zircônio que permanece na fase aquosa após cada extração com o número de extrações, pode-se concluir que para cada uma das soluções estudadas, baseado nas equações II.7 e II.8, que o zircônio passa para a fase orgânica sempre com o mesmo coeficiente de distribuição ao longo do processo de extração. Isto significa que a mesma espécie ou grupo de espécies químicas de zircônio estão envolvida em cada extração.

O fato de se ter a mesma espécie ou grupo de espécies químicas de zircônio envolvidas em cada extração, permite concluir que o equilíbrio entre espécies extraíveis e não extraíveis na fase aquosa é restabelecido rapidamente após a extração. Para que isto ocorra é então necessário que o equilíbrio entre as formas monoméricas entre si e o equilíbrio entre as formas monoméricas e os hidroxi-polímeros sejam alcançado de modo bastante rápido.

Como a natureza da espécie ou de espécies de zircônio extraídas pelo TBP ainda é objeto de discussão não se po  
de concluir baseado somente nos resultados das extrações múltiplas, que apenas uma espécie química de zircônio passa para a fase orgânica. Embora a maioria dos trabalhos até então publicados (11, 12, 13, 14) assumam como única espécie extraída o ion  $Zr^{4+}$  resultados recentes (15, 16) indicam que além do ion  $Zr^{4+}$  são extraídas as espécies hidrolisadas  $ZrOH^{3+}$  e  $Zr(OH)_2^{2+}$ .

## V. BIBLIOGRAFIA

1. Koch, G; Ochsenfeld, W.; Schmieder, H. e Weinlaender, W. Kerntechnik 18(6), 253 - 275 (1976).
2. Huppert, K. L.; Schulze, K. P. e Wiesw, H. -Kerntechnik 18 (6), 262 - 267 (1976).
3. Koch, G. - Chemiker - Zeitung 101 (2), 64 - 80 (1977).
4. Orth, D.A.; Mckibben, J. M. e Scotten, W. C. - Proc. Int. Solv. Extract. Conf., Soc. Chem. Industry, London, pg. 514-533 (1971)
5. Connick, R. E. e Reas, W. H. - J. Am. Chem. Soc. 73, 1171 - 1176 (1951).
6. Larsen, E. M. e Wang, P. - J. Am. Chem. Soc. 76, 6223 - 6229 ( 1954).
7. Zielen, A. J. e Connick, R. E. - J. Am. Chem. Soc. 78, 5785 - 5792 (1956).
8. Lister, B. A. J. e Mc. Donald, L. A. - J. Chem. Soc. 4315 - 4330 (1952).
9. Kluchnikov, V. M.; Zaitvev, L. M.; Korovin, S. S. e Apraksin, I. A. - Russ. J. Inorg. Chem. 17(11) 1953-1956 (1972).
10. Yagodin, G. A.; Sinegribova, D. A. e Chekmarev, A. M. - Proc. Int. Solv. Extract. Conf., Soc. Chem. Industry, London pg. 2209 - 2233 (1974).
11. Alcock, K.; Bedford, F. C.; Hardwick W. H. e Mc. Kay, H. A. C. - J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 100-105 (1957).

12. Sato, T. - Z. anorg. allg. Chem. 367, 303 - 312, (1969).
13. Korosin, S. S.; Dubrovskaya, Y. V.; Berezhko, P.G. e Apraksin, I. A. - Russ. J. Inorg. Chem. 12(11), 1656 - 1658.
14. Murbach, E. W. e Mc Vey, W. H. - LRL - 115 (1954).
15. Solovkin, A. S. - Russ J. Inorg. Chem. 15(7), 983 - 984 (1971).
16. Solovkin, A. S. - J. Radional. Chem. 21, 15-29 (1974).

**NOTA** : Os trabalhos foram acompanhados e executados pelo Técnico Químico Henrique Trindade.