

BR 9226277
INIS-BR--2857

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE NEPTÚNIO DE SOLUÇÕES DE URÂNIO POR CROMATOGRÁFIA DE EXTRAÇÃO

MARYCEL ELENA BARBOZA FIGOLS

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora:
Dra. Harko Tamura Matsuda

São Paulo
1990

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE NEPTÚNIO DE SOLUÇÕES DE
URÂNIO POR CROMATOGRÁFIA DE EXTRAÇÃO**

MARYCEL ELENA BARBOZA FIGOLS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia
Nuclear.**

Orientador: Dra. Harko Tamura Matsuda

SÃO PAULO

1990

Aos meus pais,

Ao Ricky

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,

À Dra. Harko Tamura Matsuda, pela orientação e apoio,

À Dra. Bertha Floh de Araujo, pela oportunidade

À todos meus amigos e colegas que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE NEPTÚNIO DE SOLUÇÕES DE URÂNIO POR CROMATOLOGRAFIA DE EXTRAÇÃO

Marycel Elena Barboza Figols

RESUMO

Apresenta-se um estudo sobre o comportamento do neptúncio e do urânio em sistemas de cromatografia de extração, visando a separação de microquantidades de neptúncio das soluções nítricas de urânio.

Utilizaram-se como fases estacionária a tri-n-octilamina (TOA) e fosfato de tri-n-butila (TBP) e como materiais de suporte a alumina e o voltaef UF-300. Estabeleceram-se as condições de impreganação da fase estacionária, bem como a melhor relação fase estacionária/material de suporte, passando-se em seguida, aos estudos de comportamento cromatográfico do neptúncio e do urânio, separadamente, nos sistemas selecionados: TBP-alumina ou TBP-Voltaef e TOA-alumina.

Os resultados mostraram que nos sistemas em que utilizam TBP como agente extrator, há retenção conjunta de urânio e do neptúncio, obtendo-se a separação mediante a eluição seletiva dos dois elementos. Já no sistema TOA-alumina, obtém-se a separação por retenção do neptúncio, permanecendo o urânio no efluente. A capacidade de saturação da

coluna foi de 66,6 mg U/mL e 191,6 mg U/mL para os sistemas TBP–alumina e TBP–Voltalef, respectivamente.

Os resultados obtidos nos experimentos, juntamente com os dados fornecidos pela literatura, permitiram a indicação de um sistema para a separação de traços de neptúnio em soluções de urânio, onde não só se obtém a separação como também a concentração do microconstituente, com uma possível aplicação nas fases finais de purificação do urânio no processo de tratamento de urânio irradiado.

**NEPTUNIUM SEPARATION IN TRACE LEVELS FROM URANIUM
SOLUTIONS BY EXTRACTION
CHROMATOGRAPHY**

Marycel Elena Barboza Figols

ABSTRACT

Neptunium and uranium behavior in extraction chromatography system, aiming the separation of microquantities of neptunium from uranyl nitrate solutions is described.

Tri-*n*-octylamina (TOA), tri-*n*-butylphosphate (TBP), thenoyltrifluoroacetone (TTA) as stationary phase, alumine, Voltalef-UF-300, silica as support material were verified. The impregnation conditions as well as the best stationary phase/support material ratio were established. TBP/alumine, TBP/Voltalef and TOA/alumine system were selected to uranium and neptunium separation studies.

In the systems using TBP as extractant agent uranium and neptunium separation was reached by selective elution after the retention of both elements on the column. U-Np separation by selective retention of Np was possible with TOA system.

The capacity of the column was the 66.6 mg

U/mL and 191.6mg U/mL for the TBP/alumine and TBP/Voltalef systems, respectively.

An application of extraction chromatography system in the final phase of irradiated uranium treatment process is proposed.

SUMÁRIO

	Página
I. INTRODUÇÃO	01
I.1. Separação de Neptúncio	04
I.2. Objetivo	11
II. COMPORTAMENTO QUÍMICO DO NEPTÚNCIO EM SOLUÇÃO	12
II.1. Espectros de Absorção	14
II.2. Reações de Desproporcionamento	16
II.3. Reações de Óxido-Redução	17
II.4. Comportamento de Troca Iônica	18
II.5. Comportamento de Extração	18
III. TÉCNICA DE CROMATOLOGRAFIA DE EXTRAÇÃO	21
III.1. Materiais de Suporte	22
III.1.1. Alumina	24
III.1.2. Politrifluorocloroetileno	24
III.2. Agentes Extratores em Cromatografia de Extração	25
III.2.1. Fosfato de Tri-n-Butila (TBP)	26
III.2.2. Tri-n-octilamina (TOA)	27
III.3. Fixação da Fase Estacionária no Material de Suporte	29
III.3.1. Evaporação do solvente	29

	Página
IV.4.3. Determinação da Capacidade da Coluna	40
V. DADOS EXPERIMENTAIS	42
V.1. Preparação da Coluna: Impregnação da Fase Estacionária e Seleção do Sistema Cromatográfico	43
V.1.1. Material de suporte: ALUMINA	43
V.1.1.1. Sistema TBP–ALUMINA	44
V.1.1.2. Sistema TOA–ALUMINA	46
V.1.1.3. Sistema TTA–ALUMINA	46
V.1.2. Material de Suporte: VOLTALEF UF 300	48
V.1.2.1. Sistema TBP–VOLTALEF UF 300	48
V.1.2.2. Sistema TOA–VOLTALEF UF 300	50
V.1.3. Material de Suporte: SÍLICA	50
V.2. Comportamento Cromatográfico do Neptúnio e do Urânio	51
V.2.1. Comportamento Cromatográfico do Neptúnio	51
V.2.1.1. Sistema TBP–ALUMINA	51
V.2.1.1.1. Influência da concentração de HNO₃ na retenção do Neptúnio	52
V.2.1.1.2. Eluição do Neptúnio	52
V.2.1.2. Sistema TOA–ALUMINA	57
V.2.1.2.1. Influência da concentração de HNO₃ na retenção do neptúnio	57
V.2.1.2.2. Eluição do neptúnio	59
V.2.2. Comportamento Cromatográfico do Urânio	63
V.2.2.1. Sistema TBP–Alumina	63
V.2.2.2. Sistema TOA–Alumina	66

	Página
V.2.3. Determinação da Capacidade de Retenção	66
V.2.3.1. Sistema TBP–Alumina e TBP–VOLTALEF UF–300	66
V.2.3.3. Sistema TOA–Alumina	68
V.2.4. Avaliação do Grau de Estabilidade da Coluna	68
V.3. Separação U–Np	71
V.3.1. Sistema TBP–VOLTALEF	71
V.3.2. Sistema TOA–ALUMINA	72
 VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	 74
VI.1. Escolha e Definição do Sistema Cromatográfico	75
VI.2. Comportamento Cromatográfico do Neptúnio e Urânio	76
VI.3. Separação U–Np	79
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 81
 TABELAS	
I.1. Isótopos de Neptúnio	02
II.1. Estados de Oxidação do Neptúnio em Solução e suas Características	12
II.2. Bandas de Absorção dos Íons Neptúnio	14
II.3. Reações de Óxido–Redução do Neptúnio	19
V.1. Relação Fase Estacionária/Material de Suporte para Diversos Sistemas Cromatográficos	51

	Página
V.2. Percentagem de Eluição do Neptúnio	57
V.3. Percentagem de Eluição do Neptúnio. Sistema TOA-Alumina	62
V.4. Influência da Concentração de Ácido Sulfúrico na Eluição do Neptúnio no Sistema TOA-Alumina	62
V.5. Influência da Concentração de Ácido Nítrico na Eluição do Urânio no Sistema TBP-Alumina	63
V.6. Capacidade de Retenção da Coluna TBP-Voltalef UF-300 em Função do Número de Ciclos	69
V.7. Capacidade de Retenção da Coluna TOA-Alumina em Função do Número de Ciclos	70
V.8. Separação U-Np no Sistema TBP-Voltalef UF-300	72
V.9. Separação do Par U-Np	73

FIGURAS

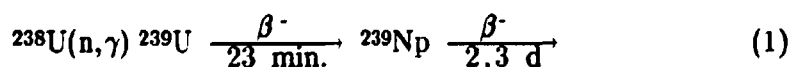
I.1. Diferentes Caminhos Seguidos pelo Neptúnio no Processo PUREX	05
III.1. Curva de Quebra (Break Through) Genérica	32
V.1. Estudo da Variação da Relação Fase Estacionária/Material de Suporte. Sistema TBP-Alumina	45
V.2. Estudo da Variação da Relação Fase Estacionária/Material de Suporte. Sistema TOA-Alumina	47
V.3. Estudo da Variação da Relação Fase Estacionária/Material de Suporte. Sistema TBP-Voltalef UF-300	49
V.4. Influência da Concentração de HNO ₃ na Retenção de Neptúnio. Sistema TBP-Alumina	53

	Página
V.5. Curvas de Eluição do Neptúlio. Sistema TBP–Alumina	55
V.6. Influência da Concentração de NaNO_2 na Eluição do Neptúlio. Sistema TBP–Alumina	56
V.7. Influência da Concentração de HNO_3 na Retenção de Neptúlio. Sistema TOA–Alumina	58
V.8. Eluição do Neptúlio. Sistema TOA–Alumina	60
V.9. Influência da Concentração de H_2SO_4 na Eluição do Neptúlio. Sistema TOA–Alumina	61
V.10. Influência da Concentração de HNO_3 na Retenção do Urânio. Sistema TBP–Alumina	64
V.11. Eluição do Urânio. Sistema TBP–Alumina	65
V.12. Influência da Concentração de HNO_3 na Retenção do Urânio. Sistema TOA–Alumina	67

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O neptúnio, elemento de número atômico 93, foi descoberto por *Mc Millan e Abelson* ³³, em 1940, que postularam a seguinte reação para sua formação:



Sabe-se que o decaimento do ${}^{239}\text{Np}$ leva a formação do ${}^{239}\text{Pu}$.

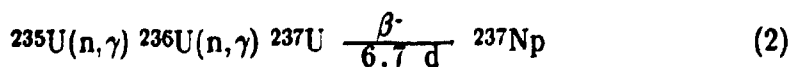
São conhecidos numerosos isótopos de neptúnio. Na Tabela I.1 encontram-se os principais isótopos do neptúnio e suas propriedades nucleares. Dentre os isótopos do neptúnio, o único que possui meia-vida longa e que permite trabalhar em quantidades mensuráveis é o ${}^{237}\text{Np}$. Este é o isótopo de maior interesse no tratamento do combustível nuclear, descoberto por *Wahl e Seaborg* em 1942 ⁵³. É um emissor alfa com meia-vida de $2,20 \times 10^6$ anos.

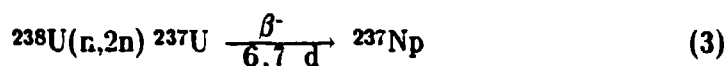
TABELA I.1 – ISÓTOPOS DE NEPTÚNIO ²²

Isótopo	Meia-Vida	Modo de Desintegração ^a	Fonte
²³¹ Np	≈ 50m	α(6,28)	²³⁸ U(d,9n)
²³² Np	13m	E.C.	²³⁵ U(d,6n)
²³³ Np	35m	E.C. (>99%) α(10 ⁻³ %) (5,53)	²³³ U(d,3n)
²³⁴ Np	4,4d	E.C. (>99%) β ⁻ (4,6x10 ⁻² %) (0,8)	²³⁵ U(d,3n)
²³⁵ Np	410d	E.C. (>99%) α (1,2x10 ⁻² %) (5,06)	²³⁵ U(d,3n)
^{236m} Np	>5000a		²³⁸ U(d,4n)
²³⁶ Np	22h	β ⁻ (57%) (0,518 0,475) E.C. (43%)	²³⁸ U(d,4n) ²³⁷ Np(n,2n)
²³⁷ Np	2,2x10 ⁶ a	α (4,787 4,767 e outras de 4,87 a 4,52)	²³⁷ U decaimento β ⁻
²³⁸ Np	2,10d	β ⁻ (1,25 0,27)	²³⁸ U(d,2n)
²³⁹ Np	2,33d	β ⁻ (0,640 0,430 0,330 0,210)	²³⁹ U decaimento β ⁻
^{240m} Np	7,3d	β ⁻ (2,16 1,59 1,26 0,76)	²⁴⁰ U decaimento β ⁻
²⁴⁰ Np	63m	β ⁻ (0,9)	²³⁸ U(α,pn)
²⁴¹ Np	16m	β ⁻	²³⁸ U(α,p)

^a Energia da radiação em MeV; E.C. = Captura de Eletrons

Durante a irradiação de urânio no reator, o ²³⁷Np é produzido por duas reações de captura de neutrons:





Em reatores com urânio natural, a maior parte do ${}^{237}\text{Np}$ é produzido pela reação (n,2n) com nêutrons de energia superior a 6,7 MeV. Em reatores com urânio enriquecido, particularmente, com taxa de queima alta ($> 7 \times 10^{20}$ n/cm²), a produção do ${}^{237}\text{Np}$ ocorre predominantemente via captura dupla de neutrons pelo ${}^{235}\text{U}$.

A principal importância do ${}^{237}\text{Np}$ está na sua utilização como matéria prima para a obtenção do ${}^{238}\text{Pu}$, que é utilizado como fonte de potência.

O aspecto mais importante da química do ${}^{237}\text{Np}$ relaciona-se ao seu comportamento durante o processo de tratamento do combustível irradiado, visando sua descontaminação dos produtos U e Pu, que são utilizados na refabricação de combustíveis. Dentre os processos químicos de separação, o mais eficiente é o Processo Purex ("Plutonium Uranium Refining by Extraction"). Basicamente, este é um processo de extração líquido-líquido em contra-corrente que utiliza o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator para a separação de U e Pu dos produtos de fissão, após a dissolução do combustível irradiado com HNO_3 ¹⁴.

No processo Purex ⁵², em que se faz um ajuste do estado de oxidação de plutônio a Pu(IV) mediante adição de íons nitrito à solução de alimentação, o neptúnio encontra-se predominantemente, no seu estado pentavalente, permanecendo na fase aquosa residual, juntamente com a maioria dos produtos de fissão. Já em soluções nítricas mais diluídas, o Np(VI) ¹¹ é também extraído acompanhando o urânio e o plutônio na fase

orgânica. Dependendo do fluxograma de separação U–Pu, o neptúnio pode estar presente tanto nas linhas de urânio quanto nas de plutônio. Na Figura I.1 tem-se um esquema dos diferentes caminhos seguidos pelo neptúnio no Processo Purex.

Do ponto de vista radiotoxicológico, o ^{237}Np produzido em combustíveis irradiados era considerada desprezível quando comparado ao do plutônio e amerício. Trabalhos recentes ²⁰, entretanto, apontam o neptúnio como um dos nuclídeos mais perigosos. Isto se deve a sua forma iônica (NpO_2^+), que mostra um poder de migração maior do que os outros actinídeos. Existem na literatura, alguns estudos ^{18.45.25} para a recuperação de neptúnio dos efluentes de alta atividade gerados no tratamento do combustível irradiado, a fim de assegurar a disposição segura desses rejeitos.

I.1. SEPARAÇÃO DE NEPTÚNIO

Como o neptúnio é um elemento intermediário entre o urânio e plutônio na série dos actinídeos, seu comportamento químico é similar ao desses elementos, tornando muito difícil a sua separação.

As técnicas para a separação de neptúnio são as mais variadas possíveis, sendo as mais utilizadas: precipitação, extração por solventes e troca iônica.

Um dos primeiros processos utilizados para a

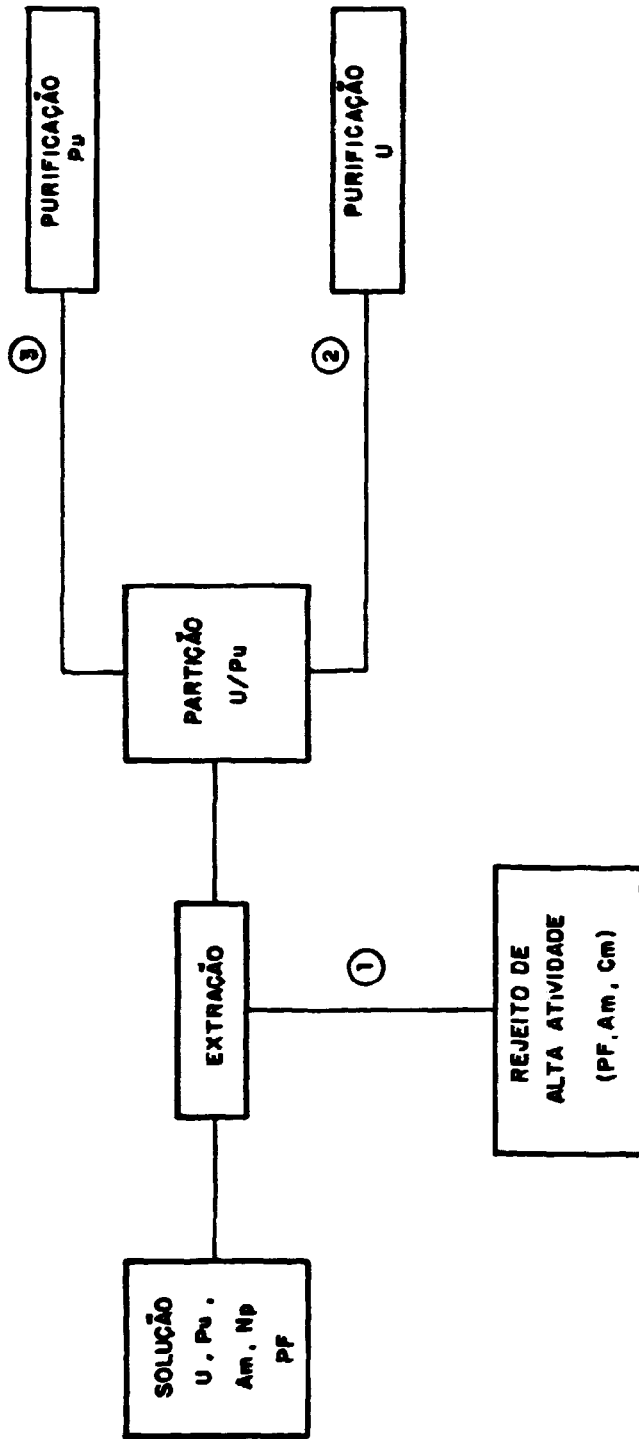


FIGURA I.1 - DIFERENTES CAMINHOS SEGUIDOS PELO NEPTÚNIO NO PROCESSO PUREX

separação de neptúncio utilizava a técnica de precipitação. *Magnusson e La Chapeile* ²⁹ separaram neptúncio de soluções de urânio irradiado por coprecipitação com LaF_3 . Além do fluoreto de lantânio, outros carregadores podem ser utilizados, como por exemplo, o fosfato de zircônio ³⁰.

Grebenshchokova & Chernyavskaya ¹⁷ separaram pequenas quantidades de elementos transurânicos coprecipitando-os com sulfato de potássio e lantânio.

Embora seja obtido neptúncio puro, essas técnicas apresentam a desvantagem de serem extremamente demoradas. As técnicas como a troca iônica e extração por solventes são mais eficientes.

Zolotov & Alimann ⁵⁶ separaram urânio e neptúncio mediante extração com éter etílico a partir de soluções concentradas de nitrato de cálcio (3,5M). Após a reversão seletiva por redução com hidrazina, seguida de um segundo ciclo de extração, obtiveram o neptúncio de alta pureza.

Shabana & Ruf ⁴⁸ realizaram estudos sistemáticos sobre o comportamento de extração do Np(IV) com tri-*n*-octilamina (TOA) e ácido di-2-etilhexilfosfórico (HDEHP) e, também, de sua sorção em resinas iônicas, Dowex-1 e Dowex-50, mostrando uma analogia entre a extração líquido - líquido do Np(IV) e sua sorção em resinas.

A extração do neptúncio por aminas foi estudada por vários pesquisadores ^{50.23.55.49.42}. *Patil e col.* ⁴² utilizaram a trilaurilamina (TLA) para a extração do neptúncio e determinaram as melhores condições de extração utilizando TLA 20% - Solvesso - 100.

Keder, Ryan e Wilson ²³ estudaram a extração de actínídeos tetra e hexavalentes com TOA em meio nítrico, identificando as espécies iônicas extraídas como sendo $M(NO_3)_6^{2-}$ e $MO_2(NO_3)_3^-$.

Schneider ⁴⁹ utilizou a tri-iso-octilamina para a separação de neptúnio do urânio e dos produtos de fissão. O neptúnio é separado do Pu, Am e produtos de fissão por extração do Np(IV) com tri-iso-octilamina/ xileno. Após a lavagem da fase orgânica com uma solução de sulfamato ferroso 2,2M – hidrazina 5,5M, fez a reversão do neptúnio com HCl 1M, seguida de uma purificação final por extração do Np(IV) com tenoiltrifluoroacetona (TTA)/ xileno.

Moore ³⁵ separou o neptúnio de soluções de urânio irradiado utilizando TTA 0,5M/xileno, após o ajuste do estado de oxidação de Np a Np(IV) usando como redutores, cloridrato de hidroxilamina e KI em meio HCl 1M. O Np extraído foi revertido com HNO₃ 8M. O método é muito efetivo para purificação de traçadores de neptúnio.

O neptúnio no seus estados de oxidação tetra e hexavalente é também extraído por TBP ^{2.4.15.47}.

Aratono e col. ⁴ separaram Zr, Nb e Np radioativos a partir de soluções clorídricas de urânio irradiado, utilizando o fosfato de tri-n-butila como agente extrator. O método mostrou ser eficiente para a separação de Zr, Nb e Np do urânio e dos produtos de fissão.

Alcock e col. ² utilizaram o TBP como agente

extrator para nitratos de actínídeos e determinaram a distribuição para (Th, Np, Pu)(NO₃)₄ e (U, Np, Pu)O₂(NO₃)₂ em concentração ao nível de traços.

Vários outros agentes extratores como metil-isobutil cetona ²⁸, ácido etil-hexil-fosfórico ³² e álcool benzílico – tetraciclina ³⁸ são utilizados na separação de neptúnio.

A técnica de troca iônica é, também, muito utilizada na separação de elementos transurânicos.

Nelson e col. ³⁹ separaram Np(IV) de U, Pu e outros metais utilizando resina aniônica Dowex 1. O Np(IV), Pu(III) e U(VI) são retidos na resina, sendo separados por eluição seletiva.

Roberts ⁴⁶ separou neptúnio de plutônio, urânio e produtos de fissão, utilizando resina Dowex 1,X4 .O Pu(III), U(VI), Am(III), Cm(III) e produtos de fissão são eluídos com solução de HNO₃ 8M – sulfamato ferroso e semicarbazida, seguido por solução de HNO₃ 4,5M contendo agentes redutores. O Np(VI) foi eluído da coluna com sulfato de Ce(IV) 0.005M.

*Oliveira e col.*⁴¹ estudaram a separação de neptúnio, ao nível de traços, no sistema Al₂O₃–HNO₃–HF–UO₂(NO₃)₂. Verificaram que o neptúnio é retido na coluna de alumina sob a forma reduzida de Np(IV), enquanto o íon uranilo não é retido nessas condições, possibilitando a sua separação. A eluição do neptúnio foi obtida por reoxidação à Np(V) utilizando o íon nitrito. Este procedimento aplica-se à obtenção de traçadores de ²³⁹Np para acompanhamentos analíticos e de processos, assim como a recuperação de neptúnio de efluentes radioativos.

Outra técnica bem sucedida é a de cromatografia de extração que apresenta vantagens em relação às anteriores, pois, reúne a versatilidade da técnica de extração por solvente e as facilidades operacionais de cromatografia em coluna.

Gourisse & Chesne ¹⁶ separaram traços de neptúncio de soluções concentradas de urânio utilizando o sistema Kel F-TLA-HNO₃. Fizeram um ajuste do estado de oxidação do neptúncio a Np(IV) usando uma solução de Fe(SO₃NH₂)₂ 0,1M. O Np(IV) retido, foi eluído com uma solução de H₂SO₄ 1N - HNO₃ 0,12N. Os autores obtiveram uma separação quantitativa de traços de neptúncio. O método pode ser aplicado às soluções concentradas de urânio, até relação U/Np de 10¹⁰, obtendo fator de descontaminação em plutônio superior a 10⁴.

Wehner, Murab e Stoepler ⁵⁴ utilizaram porapak Q impregnado com TTA 0,5M/xileno para separação de ²³⁹Np de produtos de fissão e ativação do urânio. O neptúncio é reduzido a Np(IV) com uma solução de cloreto de ferro (II) 1M - cloridrato de hidroxilamina 3M. O neptúncio é retido na coluna a partir de uma solução clorídrica e eluído com ácido nítrico 10M. O rendimento foi de 96,8%.

Perricos & Thomassen ⁴⁴ utilizaram também TTA como agente complexante para o neptúncio. O neptúncio é reduzido a Np(IV) com NH₂OHHCl em meio clorídrico. Para obtenção de uma descontaminação adicional em zircônio, os autores utilizaram duas colunas e obtiveram um rendimento de 100%.

*Markov e col.*³¹ estudaram a separação de

Np(IV) de soluções nítricas contendo impurezas que normalmente acompanham o neptúneo, utilizando a técnica de cromatografia de extração. Esse estudo foi realizado com diferentes sais de amônio quaternário, sendo que o nitrato de metiltriocetilamônio mostrou ser o agente extrator mais eficiente. Desenvolveu um método eficiente e rápido para a separação de Np(IV) com o uso desse extrator.

Lis e col. ²⁶ utilizaram Kieselguhr impregnado com TBP puro, como fase estacionária, na separação de neptúneo de soluções de urânio irradiado. A fase móvel constituiu-se de Np(VI), U(VI) e produtos de fissão em meio nítrico de várias concentrações. O neptúneo foi eluído seletivamente, mediante redução do Np(VI) a Np(V) com hidrazina. Foi também estudada a interferência dos produtos de fissão no processo de separação.

Narbut & Smulek ³⁷ separaram traçadores radioativos de ²³⁷U e ²³⁹Np de urânio irradiado utilizando colunas cromatográficas de Kieselguhr impregnada com TBP. O neptúneo e urânio retidos foram eluídos, seletivamente, usando ácido nítrico de várias concentrações contendo agentes redutores ou oxidantes. Nessas condições, obtiveram aproximadamente 2 mCi ($7,4 \times 10^7$ Bq) de ²³⁷U e 0,7 Ci ($2,59 \times 10^{10}$ Bq) de ²³⁹Np de um grama de urânio irradiado.

Eschrich & Ochsenfeld ¹³ utilizaram vários materiais de suporte (Levextrel, Voltalef, Levatite) tendo TBP como fase estacionária, visando sua aplicação para: purificação final de urânio, plutônio e neptúneo; recuperação dos actínídeos e produtos de fissão de soluções de rejeito; identificação e determinação dos estados de oxidação de urânio, neptúneo,

plutônio e rutênio em soluções de reprocessamento.

Delle Site ¹⁰ separou Am-U-Th e Np-Pu utilizando ácido neotridecanohidroxâmico (HX 70) como fase estacionária e Microthene - 710 como suporte. O ácido hidroxâmico mostrou uma peculiar seletividade para Np(IV) e Pu(IV) em meio ácido, podendo ser separados em concentrações ao nível de traços.

1.2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por finalidade, a separação de traços de neptúncio de soluções de urânio, utilizando a técnica de cromatografia de extração.

Baseando-se em dados de extração do urânio e do neptúncio em vários solventes, selecionaram-se, alguns agentes extratores (fase estacionária). Igualmente, verificaram-se materiais que apresentam tanto características adequadas para a técnica de operação em coluna como a de material de suporte.

Estudaram-se as condições de impregnação da fase estacionária, a relação fase estacionária/material de suporte, passando-se ao estudo de cada um dos elementos isoladamente, para a definição do sistema cromatográfico adequado para a separação U-Np.

CAPÍTULO II

COMPORTAMENTO QUÍMICO DO NEPTÚNIO EM SOLUÇÃO

O neptúnio apresenta cinco estados de oxidação (Tabela II.1), tanto em solução aquosa quanto em estado sólido.

TABELA II.1 – ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO NEPTÚNIO EM SOLUÇÃO E SUAS CARACTERÍSTICAS ²⁴

Estado de Oxidação	Íon	Coloração
+3	Np^{3+}	Azul-violáceo
+4	Np^{4+}	Amarelo esverdeado
+5	NpO_2^+	Verde
+6	NpO_2^{2+}	Rosa
+7	NpO_5^{-3}	Verde

Na ausência de agentes complexantes os quatro primeiros estados de oxidação existem como íons hidratados: Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ e NpO_2^{2+} . O Np(VII) é estável apenas em soluções alcalinas, enquanto

que em soluções ácidas é reduzido rapidamente a Np(VI). A velocidade dessa reação aumenta com o aumento da acidez da solução ²⁴. Em solução fortemente alcalina o Np(VII) existe sob a forma NpO_5^{-3} , sendo um forte agente oxidante.

O estado de oxidação mais estável em solução é o pentavalente, sob a forma iônica NpO_2^+ com ligação simétrica linear $[\text{O}-\text{Np}-\text{O}]$. A química do neptúnio pentavalente em solução aquosa é bem conhecida, ao contrário de muitos íons pentavalentes. O íon NpO_2^+ , sendo monovalente, hidroliza somente em pH acima de 7, desproporciona somente em solução de concentração ácida elevada e não forma complexos polinucleares.

O neptúnio hexavalente é estável em soluções concentradas de ácido nítrico ($> 5\text{M}$). O potencial de oxidação de Np(VI) é comparável ao do bromo elementar, podendo ser considerada como agente oxidante moderado.

O neptúnio trivalente é um agente redutor moderado. É estável somente na ausência de oxigênio, sendo oxidado a Np(IV) na presença de ar.

Em virtude da extensão dos diversos aspectos da química do neptúnio em solução, serão abordados apenas aqueles diretamente ligados a execução deste trabalho.

II.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Como os íons de terras raras, os actínídeos apresentam bandas de absorção nas regiões de infra-vermelho próximo, ultra violeta próximo e visível, atribuídas às transições eletrônicas dentro dos orbitais 4f e 5f.

O comprimento de onda e o coeficiente de extinção molar das principais bandas de absorção dos íons neptúnio são apresentadas na Tabela II.2.

TABELA II.2 – BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ÍONS NEPTÚNIO ²⁴

Íon	Comprimento de Onda (nm)	Np Concentração (mol/L)	Coefficiente de Extinção Molar ϵ (L/mol.cm)
Np ³⁺	768	0,02	44*
Np ⁴⁺	960	0,005	162
	723	0,005	127
NpO ₂ ⁺	980,4	0,002	395
	617	0,03	22
		0,02	23
		0,01	22
NpO ₂ ²⁺	1223	0,02	45
Np(VII) [∞]	412	0,001	1304
	618	0,001	365

* a 50 – 60° C

∞ em LiOH 1M

Os espectros de absorção dos estados de oxidação III e IV em solução aquosa foram medidos quantitativamente por

vários autores. Dentre os trabalhos, o de *Waggener*⁵² e o de *Hagan e Cleveland*¹¹, parecem ser os mais corretos (em meio HClO_4).

A região de 350 a 1400 nm mostra que o Np(V) e Np(VI) apresentam espectros de absorção muito mais simples do que o Np(III) e Np(IV) .

O coeficiente de extinção molar e a posição precisa de 980,4 nm da banda de absorção do Np(V) são fortemente dependentes da temperatura e da composição da solução.

O espectro de absorção é muito mais afetado pela mudança da composição da solução. Por exemplo, o espectro do Np(IV) em meio HNO_3 varia com a concentração de HNO_3 ¹⁹, de tal forma que:

- as intensidades das bandas de 725 nm e 960 nm decrescem com a concentração do ácido,

- observa-se uma nova banda de absorção em 975 nm em concentração média de HNO_3 ,

- forma uma nova banda de absorção em 880 nm em concentrações altas de HNO_3 (10M),

- não há praticamente mudança na banda de 700 nm.

Essas variações no espectro de absorção do

Np(IV) mostram a sua semelhança com o Pu(IV) e são explicadas pela formação de complexos nitrato do tipo $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^{4-n}$ onde $6 > n > 1$.

II.2. REAÇÕES DE DESPROPORCIONAMENTO

Todos os estados de oxidação do neptúnio são estáveis em relação ao desproporcionamento em meio HClO_4 1M, na ausência de agentes complexantes. Isto ocorre inclusive com o neptúnio pentavalente, ao contrário dos actínídeos pentavalentes homólogos: urânio, plutônio e amerfício.

A reação de desproporcionamento do Np(V) é a seguinte:



O desproporcionamento do Np(V) aumenta com o aumento da acidez, sendo que em soluções ácidas mais concentradas (6–8N) ele desaparece completamente. O desproporcionamento é também favorecido pela alta afinidade de complexação das espécies tetra e hexavalente com alguns tipos de ânions presentes no meio ($\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{2-} > \text{ClO}_4^-$).

Em solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a velocidade de desproporcionamento é também fortemente dependente da concentração ácida. O desproporcionamento de Np(V) em solução de ácido oxálico é um processo reversível. Entretanto, como o Np(VI) formado é reduzido por íons oxalato, o

produto final de desproporcionamento é Np(IV) puro.

As constantes de equilíbrio para as duas possíveis reações de desproporcionamento do Np(IV):



são extremamente pequenas (10^{-10} e 10^{-27} em acidez 1M), assim que não se observa desproporcionamento de Np(IV).

II.3. REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO

As condições para as reações de óxido-redução do neptúnio podem ser determinadas a partir dos potenciais de óxido-redução para os diversos estados de oxidação e dos potenciais conhecidos dos agentes oxidantes e redutores usuais.

O estabelecimento do equilíbrio $\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}$ e $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2^{2+}$, que requer apenas uma simples transferência de elétron, ocorre muito rapidamente. enquanto as reações de óxido-redução que requerem a formação ou ruptura de ligação Np-O, por exemplo, $\text{Np}^{4+}/\text{NpO}_2^+$ ou $\text{Np}^{4+}/\text{NpO}_2^{2+}$ tem uma velocidade de reação mais lenta. A velocidade absoluta para as reações individuais é função de muitas variáveis e pode ser estabelecida, com precisão, somente em condições definidas.

Na Tabela II.3 encontram-se os principais agentes oxi-redutores.

II.4. COMPORTAMENTO DE TROCA IÔNICA

O neptúnio é retido em trocadores catiônicos de soluções ácidas na sequência $Np(IV) > Np(III) > Np(VI) > Np(V)$. A eluição com ácidos minerais ocorre em ordem inversa. Exceto em meio ácido perclórico, a retenção ocorre somente a partir de soluções ácidas diluídas, diminuindo com o aumento da concentração ácida. O neptúnio tetravalente apresenta grande afinidade pelas resinas aniônicas fortes, em meio nítrico ou clorídrico concentrado.

II.5. COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO

Como a maioria dos actínídeos o neptúnio tetra e hexavalente são extraídos pelo TBP ²²:



e

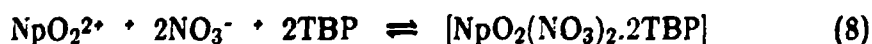


TABELA II.3 – REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO DO NEPTÚNIO ²⁴

Reação	Reagente	Solução	Temp. (°C)	Velocidade
Np(IV)→Np(III) Np(IV)→Np(VI)	Eletrólise			R
	Cl ₂ NO ₃ ⁻	1M HCl HNO ₃	75 25 100	R L M
Np(IV)→Np(VI)	O ₂ HClO ₄	1M H ₂ SO ₄	25 25 100	EL ML R
	Ce(IV) MnO ₄ ⁻ /H ⁺ Ag(II)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ HNO ₃ , H ₂ SO ₄ 1M HClO ₄	25 25 25	MR MR I
Np(V)→Np(IV)	Fe ²⁺ I ⁻	H ₂ SO ₄ 5M HCl	25 25 100	MR 40 m 1-2 m
	H ₂ O ₂ NH ₂ OH NH ₂ .NH ₂ SO ₂ Sn ²⁺	0,5M HNO ₃ 1M H ⁺ 1M H ⁺ H ₂ SO ₄ HCl	25 25 25 25	ML ML ML L ML
Np(V)→Np(VI)	Ce(IV) Cl ₂	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ 1M HCl	25 25 75	MR ML R
	Np(VI)→Np(IV) Np(VI)→Np(V)	Fe ²⁺ Cl ⁻ NH ₂ .NH ₂ NH ₂ OH NO ₂ ⁻ H ₂ O ₂ Sn ²⁺ SO ₂	H ₂ SO ₄ Pt catálise 1M H ⁺ 1M H ⁺ 1M HNO ₃ 0,5M HNO ₃ HCl H ₂ SO ₄	25 25 25 25 25 25 25 25
Np(VI)→Np(VII)	XeO ₃	2,5x10 ⁻⁴ M Np 2,5x10 ⁻³ M XeO ₃ 1M KOH 2,5x10 ⁻⁴ M Np 2,5x10 ⁻³ M XeO ₃ 0,25M KOH	50 70 50	t _{1/2} ≈ 3 m t _{1/2} ≈ 0,7 m t _{1/2} ≈ 4,5 m
	Np(VI)→Np(VII)	perxenate S ₂ O ₈ ²⁻ periodato HOCl, HOBr	2,5x10 ⁻⁴ M Np 1M KOH 2,5x10 ⁻⁴ M Np 0,1M K ₂ S ₂ O ₈ 0,5M KOH 2,5x10 ⁻⁴ M Np 0,1M KOH 5M KOH 2,5x10 ⁻⁴ M Np 2x10 ⁻² M HOX 1M KOH	70 55 70 85 55

R = rápido, L = lenta, M = média. EL = extremamente lenta
MR = muito rápida, ML = muito lenta, I = imediatamente

As aminas também são agentes extratores eficientes para o neptúncio. Np(IV) é extraído pela trioctilamina (TOA) em meio nítrico e clorídrico.

A extração de neptúncio, preferencialmente, Np(IV), sob a forma de quelatos é amplamente utilizada para a separação e purificação. O agente quelante mais utilizado é a tenoiltrifluoroacetona (TTA).

CAPÍTULO III

TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO

Cromatografia de extração, também denominada cromatografia de fase reversa, é uma técnica simples onde se associa as vantagens das técnicas de extração líquido-líquido e das colunas cromatográficas. É, atualmente, muito utilizada não só para separações analíticas como também para purificação e concentração de quantidades ao nível de miligrama de muitos elementos, incluindo os transurânicos.

O processo de separação baseia-se na distribuição dos componentes entre duas fases líquidas, sendo uma móvel (fase aquosa) e outra estacionária (fase orgânica) fixada em um suporte sólido adequado.

A cromatografia de extração apresenta ainda vantagens adicionais, como:

– tratamento de um volume de fase aquosa muito superior ao que poderia ser contactado com a mesma fase orgânica na

extração líquido-líquido. Isto ocorre porque o contato na coluna se faz continuamente numa relação de fases aquosa/orgânica favorável a extração.

– um número consideravelmente maior de estágios práticos conseguido graças à técnica em coluna,

– perdas insignificantes do agente extrator por solubilidade na fase móvel e,

– ausência de problemas de separação de fase (emulsões estáveis) comuns a alguns sistemas de extração líquido-líquido.

III.1. MATERIAIS DE SUPORTE ⁵

Os materiais de suporte são de grande importância na cromatografia de extração. Sua função é reter a fase estacionária, mantê-la distribuída uniformemente como um filme delgado, de modo a aumentar a velocidade de equilíbrio entre a fase aquosa (móvel) e a fase orgânica (estacionária).

Um suporte deve preencher os seguintes requisitos básicos:

– apresentar grande afinidade pela fase estacionária, com boa capacidade de retenção.

– deve ser quimicamente inerte, além de não dissolver ou reagir com as fases móvel e estacionária, não devendo adsorver os componentes da mistura a ser separada,

– deve consistir de partículas uniformes, que permitam a compactação reprodutível das colunas,

– a granulometria das partículas deve ser tal que permita uma pressão de percolação aceitável para a fase móvel.

– apresentar estabilidade mecânica,

– quando aplicado em análises de rotina ou com finalidades preparativas, deve ser relativamente barato ou permitir regeneração.

A escolha do suporte está, freqüentemente, subordinada à viabilidade do produto. Existe uma série de suportes, entre os quais diatomáceas (terras silicosas), sílica gel, alumina, celulose em pó, cloreto de polivinil com acetato de vinila, politrifluorocloroetileno (Kel-F), politetrafluoroetileno (Teflon), que se prestam ao uso em cromatografia de extração.

III.1.1. Alumina

A alumina é largamente empregada como adsorvente em cromatografia; apresenta boa capacidade de troca, é branca e de fácil obtenção. Pertence ao grupo de suportes de alta energia de superfície, sendo bem umedecida com líquidos fortemente polares.

Pode ser empregada em cromatografia de fase reversa sem nenhum tratamento especial, mas geralmente suas propriedades hidrofóbicas são aumentadas por tratamento com compostos derivados do silicone, tais como o trimetilclorosilano (TMCS), hexametildilazano (HMDS) e dimetildiclorosilano (DMCS).

São relativamente poucos os trabalhos conhecidos que empregam a alumina como suporte de fase estacionária. É mais usada em cromatografia de extração com aminas de cadeias longas ²¹.

III.1.2. Politrifluorocloroetileno

O politrifluorocloroetileno (PFCE) é um polímero termoplástico $(-[\text{CF}_2\text{CFCl}]_n-)$ branco, constituído de esferas pequenas com tamanho regular e um diâmetro variando entre 200 – 600 μm . A partícula do polímero é um agregado de tais esferas. Pertence ao grupo dos suportes de baixa energia de superfície, são hidrofóbicos sendo bem umedecidos por vários solventes orgânicos.

O produto industrial tem nomes diferentes em diferentes países.

Pode ser utilizado como material de suporte em cromatografia de fase reversa sem nenhum tratamento prévio. Os trabalhos ¹²⁻¹³⁻¹⁶ mostram a aplicação desse material como suporte, por ser considerado realmente inerte, além de ser extremamente resistente à radiação.

III.2. AGENTES EXTRATORES EM CROMATOLOGRAFIA DE EXTRAÇÃO⁵

A grande vantagem da cromatografia de fase reversa está na possibilidade de escolha de fases estacionárias, com propriedades adequadas que permitem a resolução de um grande número de problemas de separação.

Os principais fatores que devem ser considerados na escolha de uma fase estacionária são:

- poder de retenção (coluna).
- seletividade.
- resolução (coluna).
- capacidade (coluna).
- estabilidade física.
- estabilidade química.
- regeneração.

–reprodutibilidade.

A importância e o grande número de trabalhos em cromatografia de fase reversa com diferentes agentes extratores sugerem a classificação em quatro grupos principais de compostos:

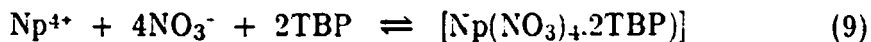
- extratores ácidos.
- compostos organofosforosos neutros,
- aminas e sais de amônio quaternário e
- outros tipos de menor aplicação, como os agentes quelantes, trocadores eletrônicos e as combinações sinérgicas.

Neste capítulo será dado maior ênfase às classes de compostos organofosforosos, aminas e sais de amônio quaternário, em particular ao fosfato de tri-*n*-butila (TBP) e a tri-*n*-octilamina (TOA), que foram utilizados como fase estacionária.

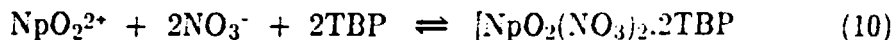
III.2.1. Fosfato de Tri-*n*-Butila (TBP)

Dentre os compostos organofosforosos, o fosfato de tri-*n*-butila (TBP) é um dos agentes extratores mais empregados na separação de actínídeos.

Como a maioria dos actínídeos, o neptúnio tetra e hexavalente são extraídos pelo TBP ²²:



e



O TBP foi a fase estacionária utilizada por *Sielierki & Ktlinska* ⁵¹ em seu primeiro trabalho, onde a aplicação de compostos normalmente utilizados na extração líquido-líquido foram estendidos à cromatografia.

O TBP é utilizado como fase estacionária com uma grande variedade de materiais de suporte na separação de neptúncio ^{13.26.37}. Uma revisão completa até 1975, foi apresentada por *Braun & Ghersini* ⁵. Os volumes máximos de TBP retidos variaram de 0,28 a 0,49 mL/ mL de leito de coluna.

III.2.2. Tri-n-octilamina (TOA)

Os extratores representados pelas aminas de cadeias longas e compostos de amônio quaternário podem ser mencionados como trocadores aniônicos líquidos ⁴³ por terem um comportamento similar às resinas de troca iônica. Pode-se usar aminas alifáticas e aromáticas, primárias, secundárias e terciárias, como também os sais de amônio quaternário.

De uma maneira geral, a extração com aminas de cadeias longas é influenciada pela estrutura das mesmas, sendo o número

ótimo de átomos de carbono por cadeia. Um aumento da cadeia geralmente causa a diminuição da capacidade de extração, acreditando-se ser consequência de fatores estéricos ³⁶.

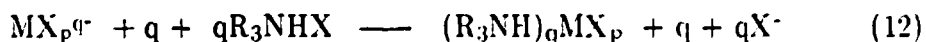
Zakharkin e colaboradores ⁵⁵, estudando a extração do Np(IV) com aminas em meio nítrico, concluíram que a distribuição do neptúnio é maior para as aminas terciárias do que para aminas secundárias.

Keder, Ryan e Wilson ²³ identificaram as espécies de actínideos tetra e hexavalentes solúveis em tri-*n*-octilamina como sendo $M(NO_3)_6^{2-}$ e $MO_2(NO_3)_3$, respectivamente.

Segundo *Peppard* ⁴³, o mecanismo de extração é:



ou



onde,

M é o metal a ser extraído,

X⁻ é um ânion simples (Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻),

R₃N é amina terciária.

R₃NHX é a amina equilibrada com o ácido

HX, e

p e q são os coeficientes da reação.

A tri-*n*-octilamina, além de possuir um

número ideal de carbonos por cadeia, apresenta também outras propriedades como a baixa solubilidade em água, suficiente poder de extração e estabilidade química ⁸⁻⁹.

III.3. FIXAÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA NO MATERIAL DE SUPORTE

A quantidade de fase estacionária impregnada nas partículas do suporte constitui um dos parâmetros primários mais importantes em cromatografia de extração, pois, determina a capacidade da coluna e extensão da linha de difusão da fase estacionária.

São três as técnicas conhecidas de fixação da fase estacionária no suporte segundo *Braun & Ghersini* ⁵.

III.3.1. Evaporação do solvente

Neste caso, as partículas do suporte são encobertas com o agente extrator diluído em um solvente volátil. O solvente é então evaporado por agitação em corrente de ar ou nitrogênio, a temperatura ambiente ou com aquecimento. Esta técnica é simples e produz partículas uniformemente impregnadas: é uma das mais utilizadas no campo da cromatografia de extração inorgânica.

III.3.2. Filtração do solvente

Esta técnica consiste em empregar um excesso de agente extrator diluído em um solvente volátil. O ar das partículas é removido com vácuo e o excesso da solução eliminado por filtração. Embora as partículas sejam uniformemente impregnadas, apresenta como desvantagem a dificuldade na determinação da quantidade exata da fase estacionária fixada no suporte.

III.3.3. Colunas pré—compactadas

O material de suporte é cuidadosamente introduzido a seco, mantendo-se em seguida um fluxo de fase estacionária até eliminação total de bolhas de ar. Como no caso anterior, a quantidade de fase estacionária fixada no suporte não apresenta boa reprodutibilidade.

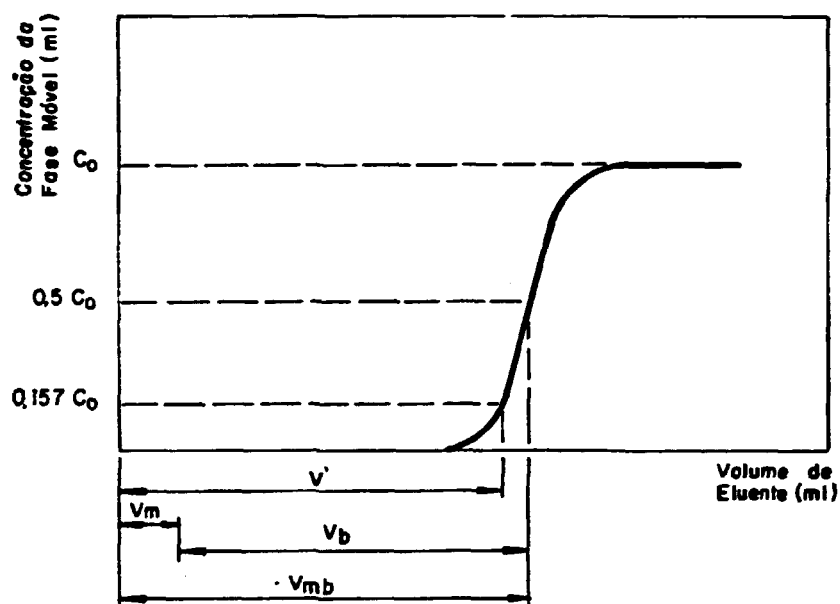
III.4. MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SATURAÇÃO DA COLUNA

A capacidade da coluna pode ser determinada graficamente, a partir das curvas de quebra ("break through"), ou ainda pelo

método de eluição.

No primeiro caso, a capacidade de troca teórica da coluna, para um determinado íon (Figura III.1), corresponde a massa do elemento presente no volume V_{mb} do efluente, quando $C = 1/2 C_0$. Na prática, as curvas não apresentam uma simetria completa, de modo que a avaliação é apenas uma estimativa de troca total da coluna.

No método de eluição procede-se à saturação da coluna com o elemento considerado, até que a concentração do efluente se iguale à do influente (solução carga). A coluna é então lavada para eliminar a solução intersticial, sem remover a substância retida na fase estacionária. Em seguida o elemento retido é eluído com uma solução adequada para cada caso. A quantidade inicialmente retida na coluna é dada pela concentração da substância no volume de eluído coletado.



ONDE:

- V_m - Volume intersticial (ml)
- V_b - Volume de quebra (ml)
- V' - Volume de eluente para $C = 0,157 C_0$ (ml)
- C_0 - Concentração inicial
- V_{mb} - Volume total de quebra (ml)

FIGURA III.1 - CURVA DE QUEBRA (BREAK THROUGH) GENÉRICA

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. EQUIPAMENTOS

– Potenciômetro, modelo E-512, marca Metrohm, Herisau, Suíça.

– Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 25, com unidade registradora, marca Beckman, U.S.A.

– Espectrômetro de Raio-X sequencial SRS-1, marca Siemens, Alemanha Ocidental.

– Sistema de detecção alfa constituído de detector de barreira de superfície, modelo BA-025-300-100, e um analisador de pulsos multicanal (1024 canais), modelo 6240, Ortec Inc. Co., USA..

– Sistema de detecção gama constituído de:

detector de Germânio (HpGe). modelo GEM-15180. resolução de 1,8 KeV, Ortec. acoplado a um analisador de pulsos multicanal (4096 canais) modelo 6240, Ortec Inc. Co., USA..

– Sistema de detecção gama constituído de detector de NaI(Tl) tipo poço, acoplado a um analisador de pulsos multicanal (1024 canais) modelo 6240, Ortec Inc. Co., USA.

– Balança analítica. modelo H64. marca Meller. Suíça.

IV.2. REAGENTES E MATERIAIS

IV.2.1. Fase Estacionária

– Fosfato de tri-n-butila (TBP). P.A.. Merck

– Tri-n-octilamina (TOA), P.A., Fluka AG.

– Tenoiltrifluoroacetona (TTA). P.A., Riedel

IV.2.2. Fase Móvel

– Solução estoque de nitrato de urânio, 200g U/L, obtida por dissolução de U_3O_8 de pureza nuclear. As soluções utilizadas nos experimentos foram obtidas a partir de solução estoque, por diluição e acerto das concentrações de urânio e HNO_3 .

– Solução padrão de ^{237}Np , 5mg Np/L em meio HNO_3 1M, da Radiochemical Centre – Amersham (código No NGS-2 de 12.06.79), Inglaterra. Nos experimentos foram utilizadas soluções obtidas a partir da solução padrão, por diluição e acerto das concentrações de neptúnio e HNO_3 .

– Solução traçadora de ^{239}Np , obtida por irradiação de 50mg de U_3O_8 por 8 horas no reator IEA-R1. Após um período de resfriamento de 48 horas, fez-se a dissolução com HNO_3 5M e separou-se o ^{239}Np por extração com tenoiltrifluoroacetona (TTA). O método ³⁵ baseia-se na extração de Np(IV) em meio nítrico 1M com TTA 0.5M/xileno; após a extração, o neptúnio é revertido com HNO_3 8M.

– Solução traçadora de ^{234}Th preparada segundo método desenvolvido por Abrão ¹. O método baseia-se na separação do ^{234}Th a partir da solução de nitrato de urânio, na presença de HF, mediante sua retenção em coluna de alumina. O ^{234}Th retido foi eluído com HNO_3 1M.

IV.2.3. Materiais de Suporte

– Óxido de Alumínio. P.A.. neutro para cromatografia, Merck.

– Voltalef UF 300, Alemanha.

– Sílica, para cromatografia, Merck.

IV.2.4. Outros Reagentes

– Os demais reagentes de grau analítico.

IV.2.5. Materiais

– Todos os experimentos foram realizados em colunas cromatográficas de vidro de 220mm de comprimento e 6mm de diâmetro interno.

IV.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

IV.3.1. Determinação espectrofotométrica de Urânio ³

O método baseia-se na complexação de urânio em meio nítrico com dibenzoilmetano (DBM). O complexo formado apresenta um máximo de absorção em 410nm.

Este método é indicado para concentração de urânio no intervalo de 0.01 a 1 g U/L, com uma precisão de 3%.

IV.3.2. Determinação de Urânio por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X ⁶

Nas análise por fluorescência de raios-X excitam-se os elétrons das camadas internas dos elementos por meio de um tubo de raios-X. Os elétrons, ao retornarem ao estado estacionário, emitem radiação X fluorescente específica e com intensidade diretamente proporcional à concentração do elemento. A radiação, é, então colimada de modo a incidir sobre o cristal analisador, onde sofre dispersão. A radiação refletida pelo cristal é recolhida pelo detetor, medindo-se a intensidade em um analisador de pulsos. A concentração do urânio é determinada a partir de uma curva de calibração obtida nas mesmas condições da amostra, medindo a linha $UL\alpha_1$ em relação à linha $SrK\alpha_1$, usada como padrão interno.

Este método permite a determinação de soluções com concentrações de 1 a 200 g U/L. com uma precisão de 3%.

IV.3.3. Determinação da Acidez Livre por Potenciometria ⁷

Determinou-se a acidez livre por titulação direta com NaOH. após complexação do urânio com oxalato de potássio.

IV.3.4. Determinação de Neptúnio-237 por Espectrometria Alfa

Fez-se a separação prévia do neptúnio por extração com TTA 0.5M/xileno ³². Após sua reversão com HNO₃ 8M a amostra é preparada por técnica de eletrodeposição ³⁴.

A amostra eletrodepositada é analisada utilizando-se um detector de barreira de superfície. acoplado a um analisador de pulsos multicanal (1024 canais). através dos picos de 4.786 MeV e 4.769 MeV.

O intervalo de análise do ²³⁷Np é de 10 a 2000 µg/ml.

IV.3.5. Determinação de ^{239}Np e ^{234}Th por Espectrometria Gama

Fez-se o controle de ^{239}Np e ^{234}Th pelos fotopicos de 0.106 MeV e 0.09 MeV, respectivamente, com detector de NaI(Tl) acoplado a um analisador de pulsos (1024 canais).

IV.4. COLUNAS DE CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO

IV.4.1. Preparação da Coluna

Empregou-se neste trabalho a técnica de evaporação do solvente para a fixação da fase estacionária no material de suporte ⁵.

Pesa-se 2 gramas do material de suporte e, adiciona-se, em seguida, quantidades conhecidas de agente extrator diluído em um solvente volátil (etanol ou benzeno) e deixa-se evaporar o solvente à temperatura ambiente. Transfere-se o material impregnado para a coluna, usando água como veículo.

IV.4.2. Procedimento Básico

A ordem geral do procedimento adotado foi a seguinte:

- condicionamento prévio da coluna com solução nítrica de mesma normalidade da solução de alimentação (fase móvel);
- percolação da solução de alimentação;
- lavagem da coluna com a mesma solução de condicionamento;
- eluição do elemento em estudo com eluentes apropriados para cada caso.

IV.4.3. Determinação da Capacidade da Coluna

As colunas foram condicionadas com solução de HNO_3 6M e alimentadas com solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (1g U/L para o sistema TBP/Alumina e 5g U/L para o sistema TBP/Voltalef), até que a concentração de urânio no efluente se iguale à da solução de alimentação. Interrompeu-se a alimentação e lava-se a coluna com solução de HNO_3 6M para retirar todo o urânio intersticial. A seguir elui-se o urânio com solução de HNO_3 0.01M, e

determina-se o urânio no eluido total.

CAPÍTULO V

DADOS EXPERIMENTAIS

Com a finalidade de se obter uma avaliação gradativa das variáveis envolvidas no processo, o estudo foi dividido em duas partes.

Na primeira parte, selecionaram-se agentes extratores (fase estacionária) e materiais de suporte que apresentassem características adequadas para a técnica de operação em coluna. Estudaram-se as condições de impregnação da fase estacionária e a relação fase estacionária/material suporte, a fim de definir um sistema cromatográfico. Como fase estacionária, escolheram-se alguns agentes extratores, utilizados para a separação urânio-neptúncio por extração líquido-líquido, como TBP, TOA e TTA, e como materiais de suporte, os normalmente utilizados em técnicas cromatográficas, destacando-se entre eles a alumina, sílica, além de materiais mais resistentes à radiação como o Voltalef UF 300.

Com o sistema cromatográfico definido.

passou-se então a segunda parte do trabalho. isto é. ao estudo do comportamento cromatográfico do neptúnio e do urânio isoladamente. para então definir o sistema mais adequado para a separação U-Np.

V.1. PREPARAÇÃO DA COLUNA: IMPREGNAÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA E SELEÇÃO DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO

Em todos os experimentos. utilizou-se a técnica de evaporação do solvente para a impregnação da fase estacionária no material de suporte. conforme o procedimento descrito no item IV.4.1.

V.1.1. Material de suporte: ALUMINA

A alumina usada sem qualquer tratamento. como suporte para impregnação da fase estacionária. não apresentou característica adequada para uso em cromatografia de extração. Os experimentos realizados mostraram má aderência da fase estacionária, bem como seu desprendimento quando da operação em coluna. Fez-se. então. um tratamento para aumentar o caráter hidrofóbico da alumina. segundo o procedimento descrito por *Jesus* ²¹ e *Nobre* ⁴⁰. Esse. consiste em calcinar a alumina a 900°C. por duas horas. seguida de um tratamento com material do tipo poliestireno (no caso, isopor dissolvido em benzeno) para recobrir as partículas e melhorar a

aderência da fase estacionária no suporte. Neste trabalho, utilizou-se a relação de 20mg de isopor por grama de alumina.

Utilizou-se a alumina com esse tratamento prévio, como material de suporte, para preparação da coluna cromatográfica.

V.1.1.1. Sistema TBP-ALUMINA

Fez-se a impregnação da fase estacionária, adicionando-se volumes variáveis de TBP (0,1 a 0,3mL) diluído em álcool etílico a um grama de alumina. Observou-se que a partir da relação 0,6mL TBP/g alumina, o material não apresentava características para uso em cromatografia.

Além do teste visual, para definir a melhor relação fase estacionária/material de suporte, prepararam-se colunas e determinaram-se as curvas de quebra. Nestes experimentos, utilizou-se como fase móvel, 30 mL de uma solução traçadora de ^{234}Th em meio nítrico 12M, condição de extração já conhecida para o tório 22 .

Pelas curvas de quebra do tório (Figura V.1), pode-se observar que a partir da relação 0,3 mL TBP/g alumina a retenção do tório é total.

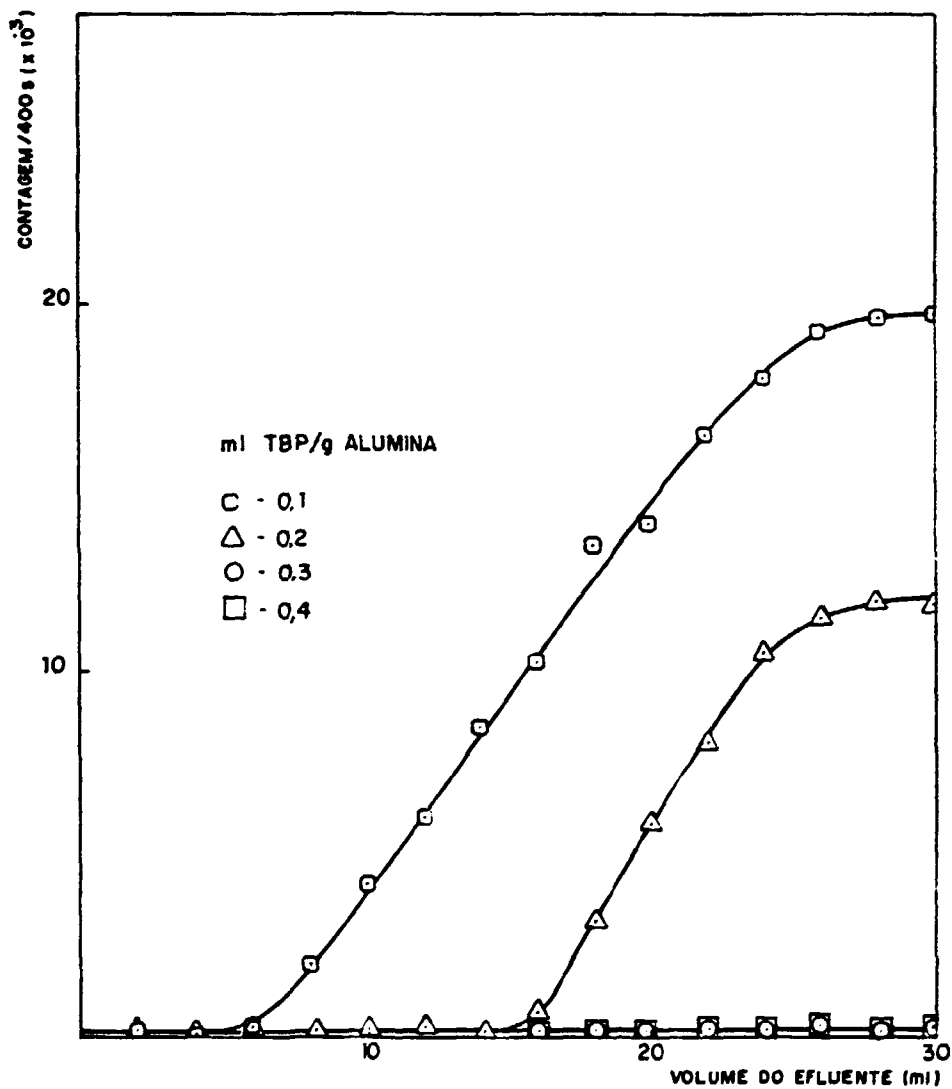


FIGURA V.1 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO FASE ESTACIONÁRIA/
MATERIAL DE SUPORTE.
SISTEMA TBP - ALUMINA

V.1.1.2. Sistema TOA–ALUMINA

O agente extrator, TOA, foi previamente equilibrado com ácido nítrico 12M, fazendo-se em seguida a impregnação da fase estacionária, por adição de volumes variáveis de TOA (0.1 a 0.5 mL) diluído em álcool etílico, a um grama de alumina. Obteve-se uma impregnação homogênea, até a relação 0.25 mL TOA/g alumina, observando-se que a partir da relação 0,30 mL TOA/g alumina, a secagem era difícil, apresentando alterações na granulometria.

Como no sistema TBP–Alumina, verificou-se a melhor relação fase estacionária/material de suporte, percolando-se 30mL de uma solução de ^{234}Th em meio nítrico.

Pelas curvas de quebra da Figura V.2, observa-se que a medida que aumenta a relação TOA/alumina, aumenta a retenção do tório.

V.1.1.3. Sistema TTA–ALUMINA

Nestes experimentos adicionaram-se volumes variáveis de 0,1 a 0,5 mL de TTA 0.5M/xileno diluído em etanol a um grama de alumina. Os ensaios realizados, percolando-se uma fase móvel (solução nítrica de ^{234}Th) mostraram um lento desprendimento da fase

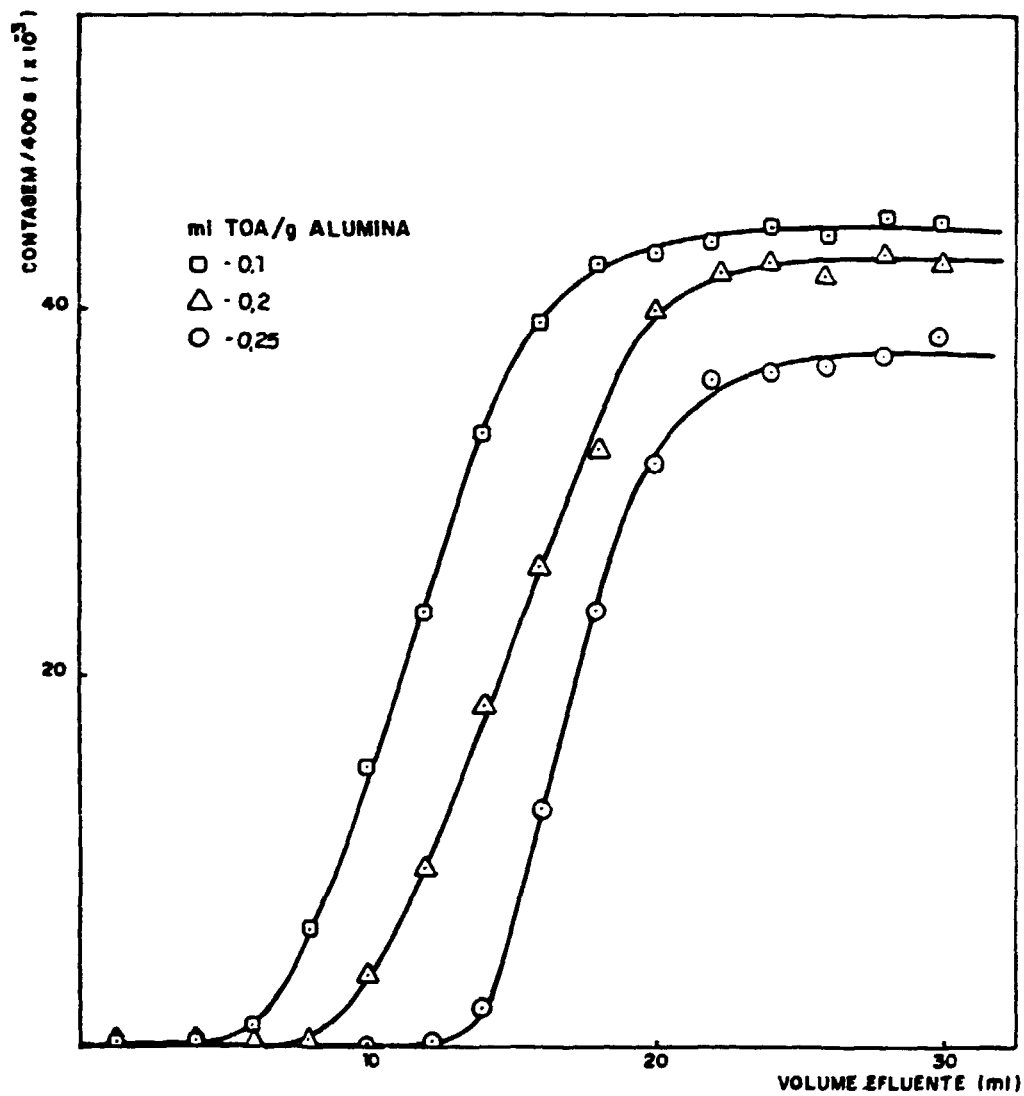


FIGURA V.2 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO FASE ESTACIONARIA / MATERIAL DE SUPORTE. SISTEMA TOA - ALUMINA

estacionária. durante a operação da coluna.

V.1.2. Material de Suporte: VOLTALEF UF 300

V.1.2.1. Sistema TBP–VOLTALEF UF 300

Como no caso da alumina, variou-se a relação fase estacionária/material de suporte de 0.1 a 0.8 mL de TBP diluído em benzeno por grama de Voltalef. Obteve-se impregnação homogênea até a relação 0,7, observando-se despreendimento da fase estacionária a partir da relação 0.8.

Verificou-se a retenção máxima da fase estacionária, percolando-se 50 mL de uma solução de nitrato de tório (5 g Th/L), traçada com ^{234}Th em meio nítrico 12M. As curvas de quebra da Figura V.3. mostram que a medida que aumenta a quantidade de fase estacionária impregnada no material de suporte, aumenta a retenção do tório, até a relação 0.7 mL TBP/g Voltalef UF 300.

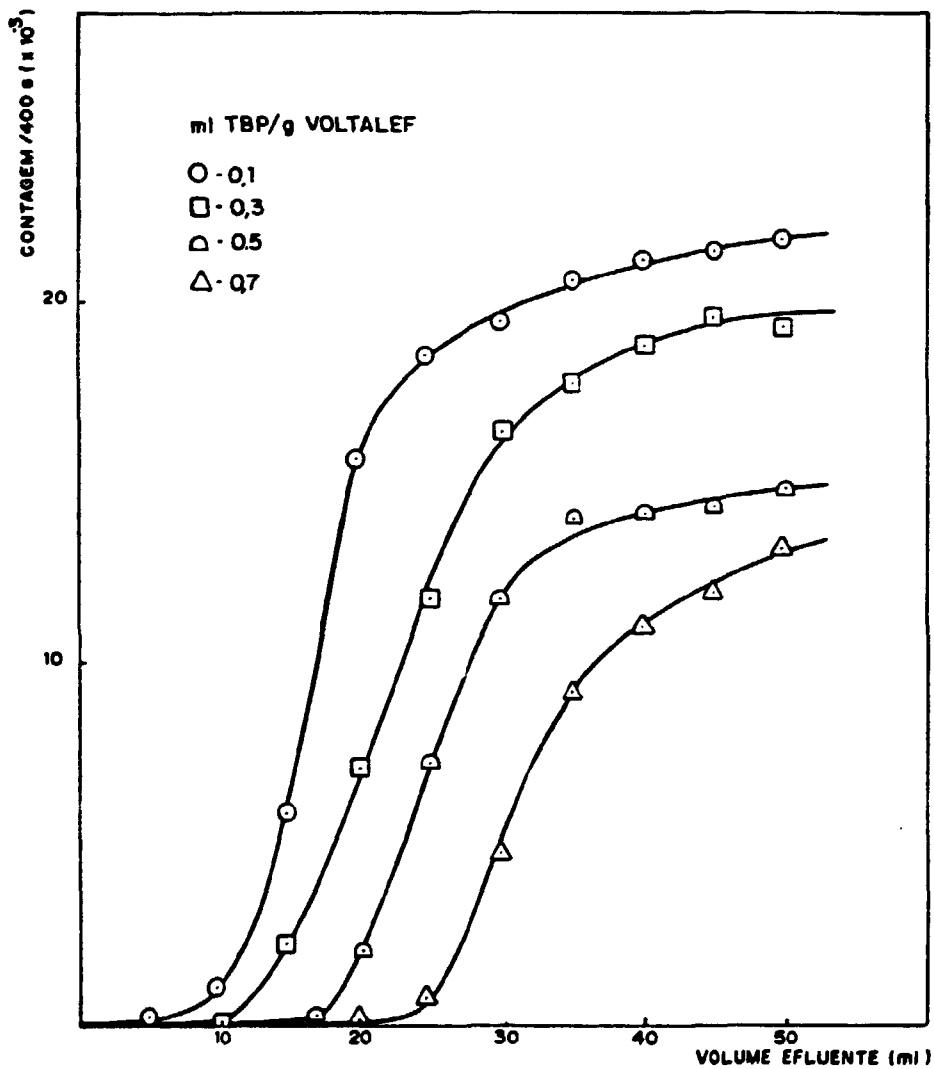


FIGURA V.3 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO FASE ESTACIONÁRIA/MATERIAL DE SUPORTE SISTEMA TBP - VOLTALEF UF 300

V.1.2.2. Sistema TOA–VOLTALEF UF 300

Embora a TOA tenha destaque como agente extrator na separação de actinídeos, não se conseguiu uma preparação adequada da coluna para fins cromatográficos, usando Voltalef UF 300 como material de suporte.

V.1.3. Material de Suporte: SÍLICA

Todos os experimentos realizados mostraram má impregnação do agente extrator no material de suporte.

Dos sistemas cromatográficos estudados, selecionaram-se aqueles que apresentaram as melhores características para operação em coluna: TBP/alumina, TOA/alumina e TBP/Voltaief, para estudos do comportamento do urânio e do neptúnio. Para esses sistemas, estabeleceu-se um limite máximo da relação fase estacionária/material de suporte, bem como o limite prático, conforme dados da Tabela V.1.

**TABELA V.1 – RELAÇÃO FASE
ESTACIONÁRIA/MATERIAL DE SUPORTE PARA DIVERSOS
SISTEMAS CROMATOGRÁFICOS**

Material de Suporte	Fase Estacionária	Limite Máximo (ml FE/g de suporte)	Limite Prático (ml FE/g de suporte)
Alumina	TBP	0.30	0.25
	TOA	0.25	0.20
Voltalef UF 300	TBP	0.70	0.65

FE = fase estacionária

V.2. COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DO NEPTÚNIO E DO URÂNIO

V.2.1. Comportamento Cromatográfico do Neptúnio

V.2.1.1. Sistema TBP–ALUMINA

Dentre os sistemas TBP–Alumina e TBP–Voltalef, selecionou-se o primeiro, para realização desses estudos, fixando-se a relação 0.25 mL TBP/g Alumina.

Nesses experimentos utilizaram-se colunas de vidro de 6 mm de diâmetro interno contendo 1 mL do material cromatográfico. Fez-se o ajuste do estado de oxidação do neptúnio a Np(VI), mediante adição de dicromato de potássio. À fase móvel constituída de 30 mL de uma solução nítrica contendo $31\mu\text{g } ^{237}\text{Np/mL}$, traçada com ^{239}Np , adicionou-se $100\mu\text{L}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.4M. Após 30 minutos de reação, a solução foi percolada na coluna.

V.2.1.1.1. Influência da concentração de HNO_3 na retenção do Neptúnio

Nestes estudos variou-se a concentração de HNO_3 da fase móvel de 1 a 8M. Os efluentes foram recolhidos e controlados por espectrometria gama. Pelas curvas de quebra da Figura V.1. observa-se que a retenção do neptúnio aumenta com o aumento da acidez da fase móvel, obtendo-se uma retenção total a partir de HNO_3 6M. Estabeleceu-se esta concentração para estudos posteriores.

V.2.1.1.2. Eluição do Neptúnio

O neptúnio retido na coluna pode ser eluído mediante a redução do Np(VI) a Np(V). Os agentes redutores utilizados, segundo a literatura são a hidrazina ²⁶ e o nitrito de sódio ³⁷.

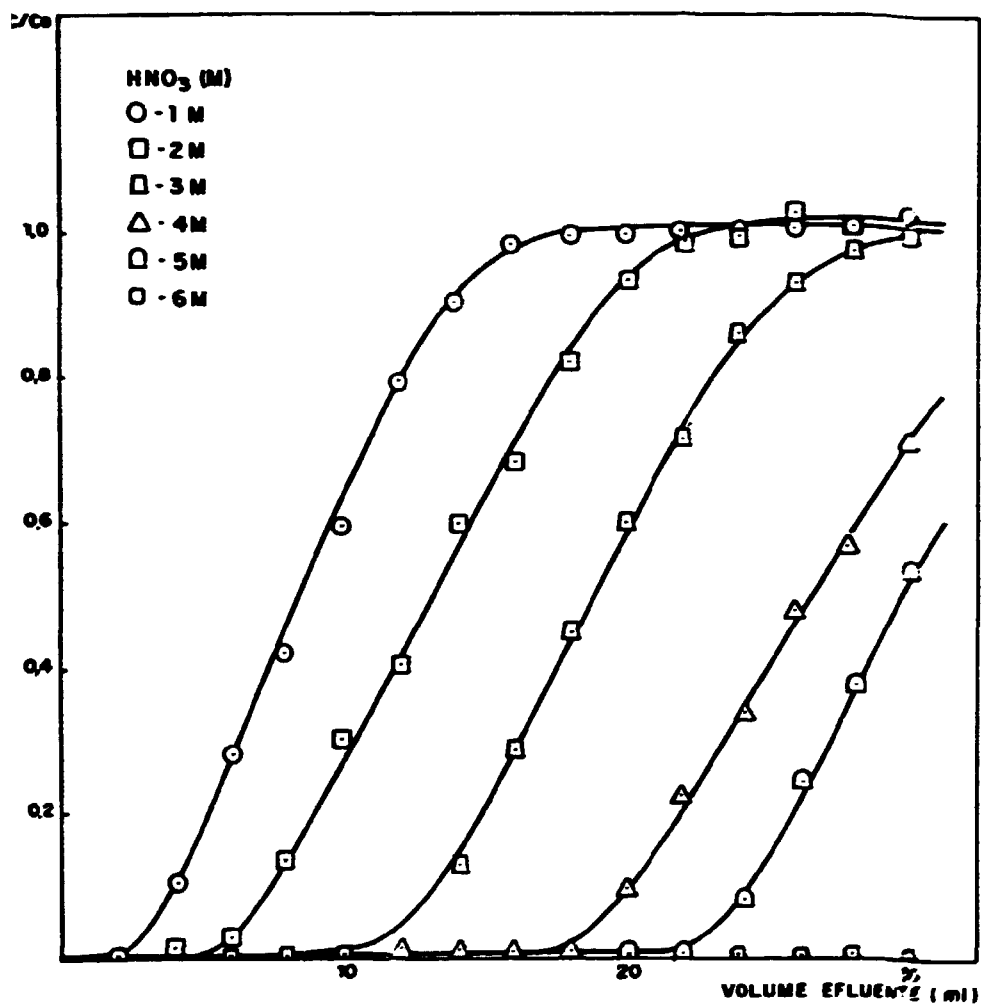


FIGURA V.4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA RETENÇÃO DE NEPTÚNIO

SISTEMA TBP - ALUMINA

Para estes experimentos utilizou-se como fase móvel 30 ml de uma solução 31 μg $^{237}\text{Np}/\text{mL}$, traçada com ^{239}Np em meio nítrico 6M.

Após a lavagem da coluna com 5mL da solução de HNO_3 6M, procedeu-se a eluição do neptúnio, usando como eluentes: solução de nitrato de hidrazina 0,2M – HNO_3 5,5M e nitrito de sódio 0,2M – HNO_3 4M. Na figura V.5 têm-se as curvas de eluição, onde pode-se observar que a solução de nitrito de sódio é mais eficiente que a de nitrato de hidrazina, obtendo-se 89% de eluição no primeiro caso e 67% no segundo caso. Porém, em ambos os casos, notou-se a formação de bolhas de ar na coluna, prejudicando a eluição e diminuindo a vazão.

A fim de melhorar a eficiência de eluição, variou-se a concentração de nitrito de sódio de 0,05M a 0,3M, mantendo-se constante a concentração ácida. A figura V.6 mostra as curvas de eluição do neptúnio e na Tabela V.2 têm-se as percentagens de eluição.

Observa-se, pelos resultados, que a partir de 0,2M o aumento da concentração de nitrito de sódio não influenciou na eluição do neptúnio. Dessa forma, fixou-se a concentração de NaNO_2 em 0,2M como eluente do neptúnio para experimentos posteriores.

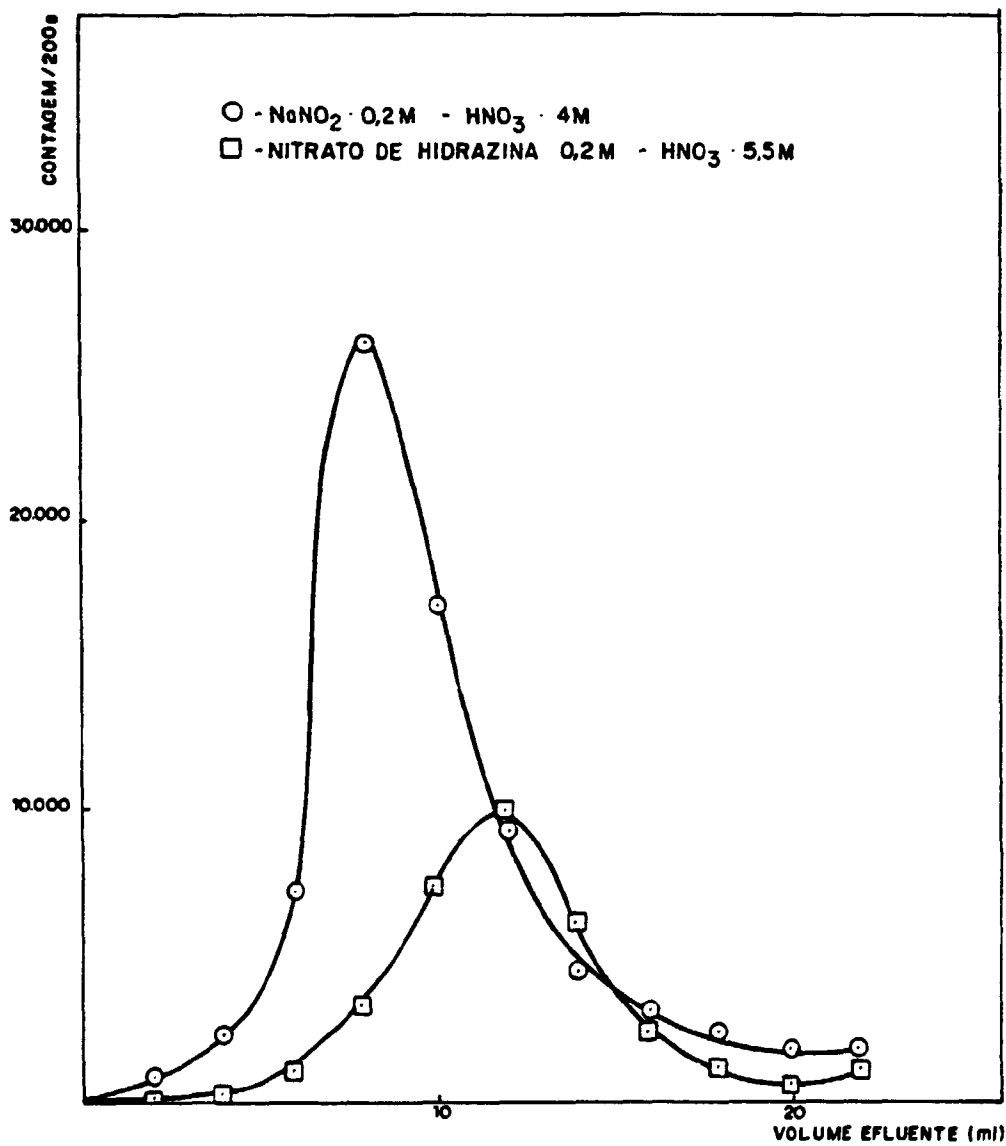


FIGURA V.5 - CURVAS DE ELUIÇÃO DO NEPTÚNCIO
SISTEMA TBP - ALUMINA

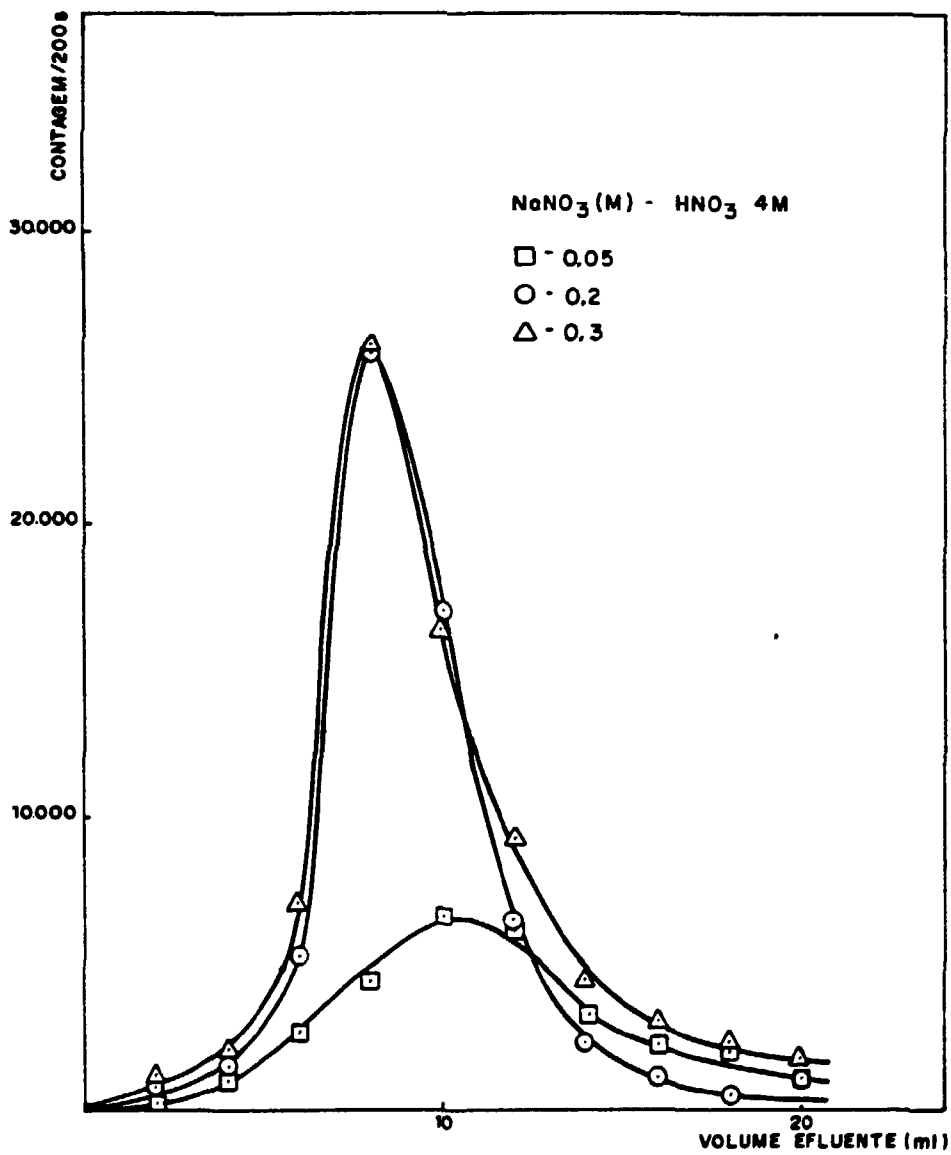


FIGURA V.6 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NaNO_2
NA ELUIÇÃO DO NEPTÚNIO
SISTEMA TBP-ALUMINA

TABELA V.2 – PERCENTAGEM DE ELUIÇÃO DO NEPTÚNIO

NaNO ₂ (M)	Eluição (%)
0.05	76
0.2	89
0.3	88

V.2.1.2. Sistema TOA–ALUMINA

Fixando-se o sistema na relação de 0.20 ml TOA/g de alumina, passaram-se aos estudos da retenção do neptúnio, segundo o procedimento seguido para o sistema TBP–Alumina.

Nesses experimentos, fez-se um ajuste do estado de oxidação, reduzindo todo neptúnio a Np(IV). À fase móvel, constituída de 30mL de uma solução contendo 31µg ²³⁷Np/mL, traçada com ²³⁹Np, adicionou-se 300µL de sulfamato ferroso 1M. Após 15 minutos de reação, a solução foi percolada na coluna, com uma vazão média de 0.2mL/min.

V.2.1.2.1. Influência da concentração de HNO₃ na retenção do neptúnio

Nestes experimentos variou-se a concentração de HNO₃ da fase móvel de 1 a 8M. Pelas curvas de quebra da Figura V.7,

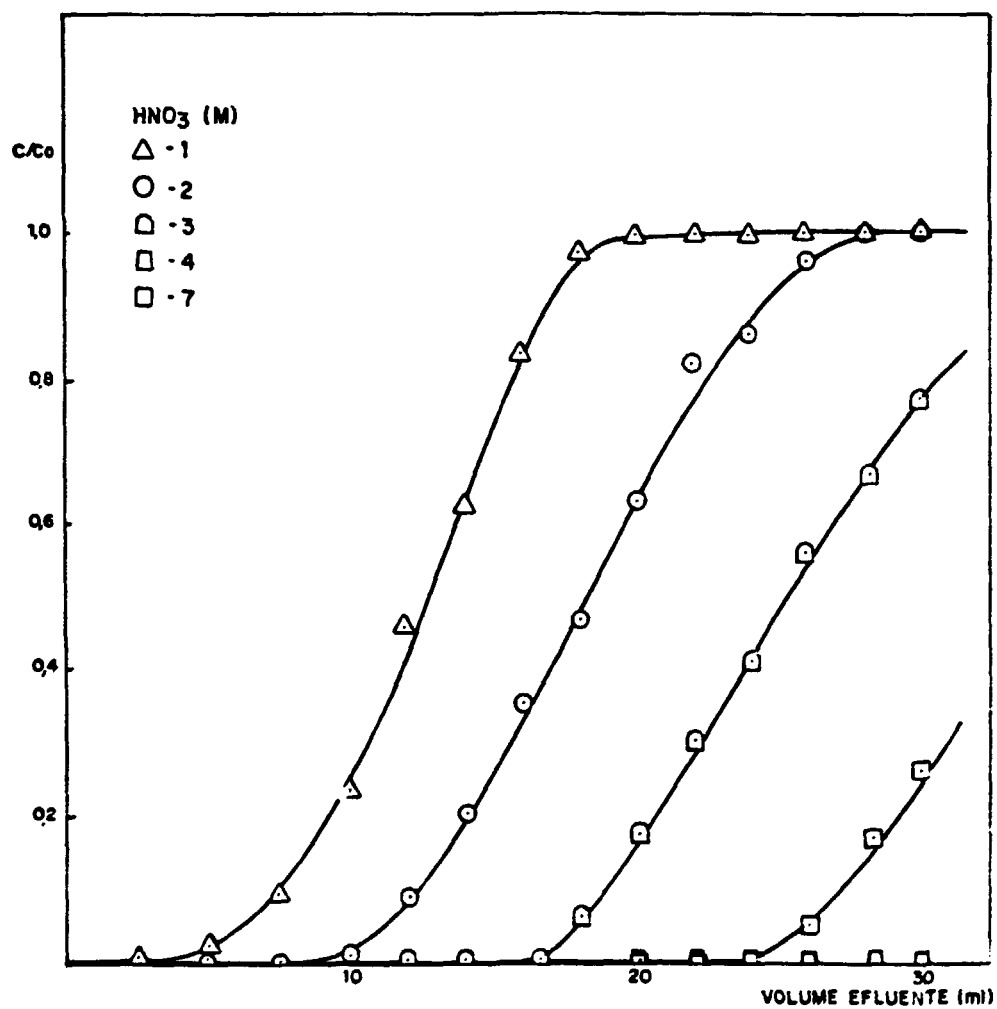


FIGURA V.7 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA
RETENÇÃO DO NEPTÚNIO
SISTEMA TOA - ALUMINA

observa-se que a retenção de Np(IV) aumenta com o aumento da acidez até 4M, diminuindo então lentamente com o aumento da acidez.

V.2.1.2.2. Eluição do neptúncio

Os eluentes para o neptúncio citados na literatura são: as soluções de oxalato de amônio-ácido nítrico²⁷ e ácido sulfúrico-ácido nítrico²⁷.

Neste trabalho, utilizaram-se soluções de: oxalato de amônio 0.03M – ácido nítrico 0.2M e ácido sulfúrico 0.5M – ácido nítrico 0.5M. A fase móvel constituiu-se de 30mL de uma solução 31 μ g ²³⁷Np/mL traçada com ²³⁹Np em meio HNO₃ 4M e sulfamato ferroso 0.01M.

Após a lavagem da coluna com 5mL de uma solução HNO₃ 4M – sulfamato ferroso 0.01M, o neptúncio foi eluído com 20mL da solução eluente. Na Figura V.8 têm-se as curvas de eluição, onde pode-se observar que a mistura H₂SO₄ – HNO₃ é mais eficiente que a de oxalato de amônio – HNO₃. Na Tabela V.3 têm-se as percentagens de eluição.

Variou-se, em seguida, a concentração de H₂SO₄, mantendo-se constante a concentração de HNO₃ em 0,5M, a fim de melhorar a eluição. Foram utilizadas as seguintes concentrações de H₂SO₄: 0.2, 0.3, e 1.0M. A figura V.9 mostra as curvas de eluição do neptúncio e na Tabela V.4 têm-se as percentagens de eluição.

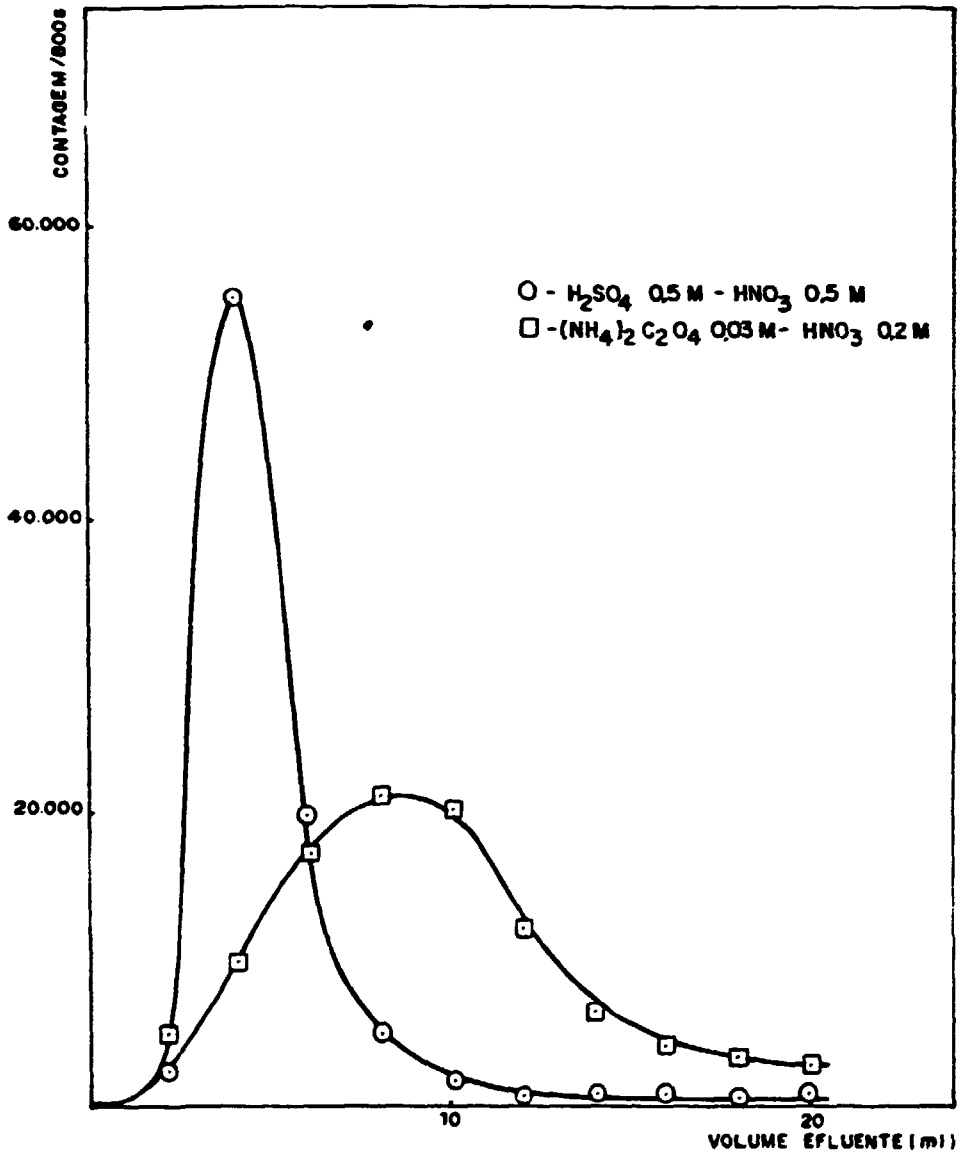


FIGURA V.8 - ELUIÇÃO DO NEPTÚNCIO
 SISTEMA TOA - ALUMINA

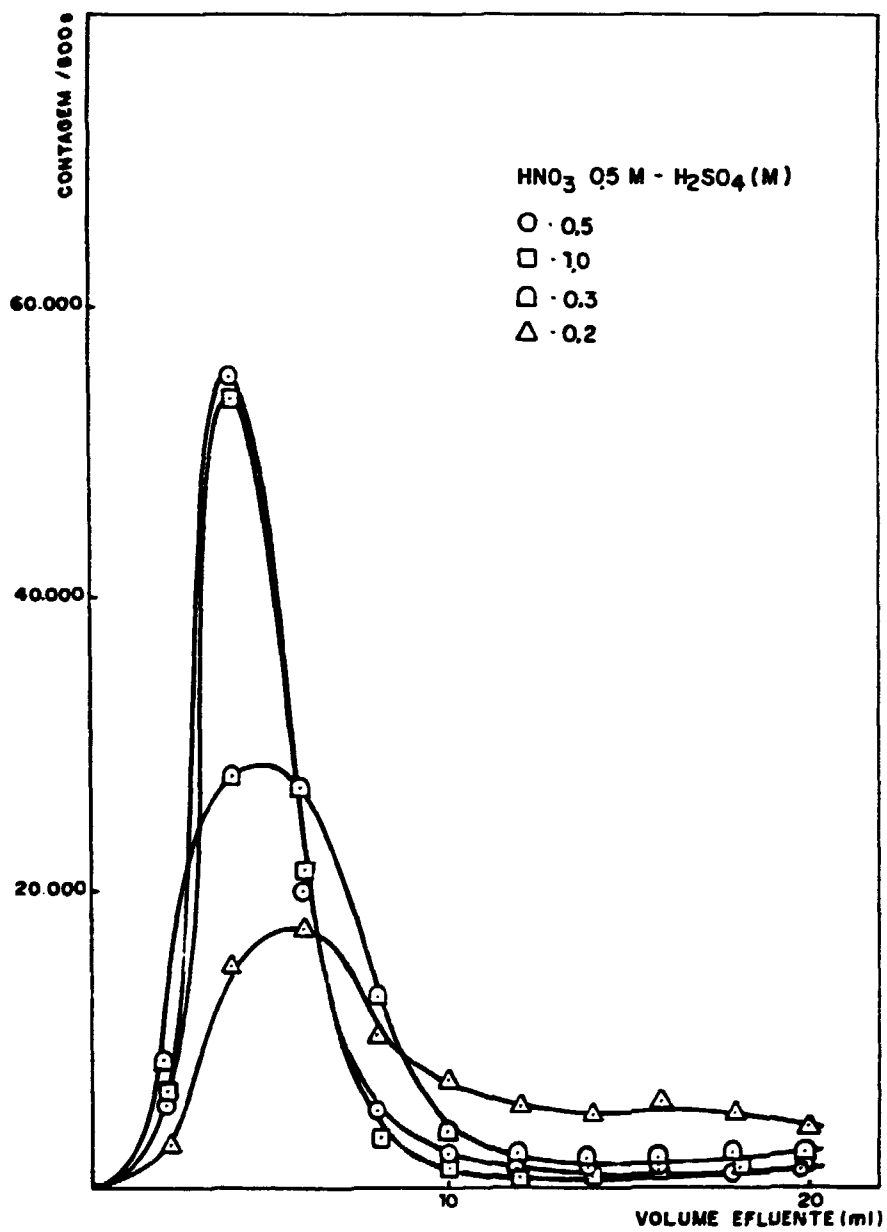


FIGURA V.9 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 NA ELUIÇÃO DO NEPTÚNIO
SISTEMA TOA - ALUMINA

TABELA V.3 – PERCENTAGEM DE ELUIÇÃO DO NEPTÚNIO.
SISTEMA TOA-ALUMINA

Eluente	Eluição (%)
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.03M HNO ₃ 0.2M	73
H ₂ SO ₄ 0,5M – HNO ₃ 0,5M	91

TABELA V.4 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO
SULFÚRICO NA ELUIÇÃO DO NEPTÚNIO NO SISTEMA TOA-ALUMINA

H ₂ SO ₄ (M)	Eluição (%)
0.2	65
0,3	78
0,5	91
1.0	89

Observa-se pelos resultados, que a partir de 0.5M o aumento da concentração de ácido não influi na eficiência de eluição do neptúnio. Fixou-se, então, como eluente para o Np, a solução constituída da mistura H₂SO₄ 0,5M – HNO₃ 0,5M.

V.2.2. Comportamento Cromatográfico do Urânio

Verificou-se o comportamento cromatográfico do urânio segundo as mesmas condições experimentais estudadas para o neptúnio, utilizando-se como fase móvel uma solução de nitrato de urânio 1 g U/L.

V.2.2.1. Sistema TBP-Alumina

Os estudos de retenção mostraram que o U(VI) apresenta comportamento semelhante ao Np(VI), com máximo de retenção a partir do meio HNO_3 6M, conforme as curvas da Figura V.10. Com relação à eluição, obteve-se um rendimento de 99% com HNO_3 diluído (Figura V.11 e Tabela V.5).

TABELA V.5 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO NA ELUIÇÃO DO URÂNIO NO SISTEMA TBP-ALUMINA

HNO_3 (M)	Eluição (%)
0.01	99
0.05	98
0.1	99

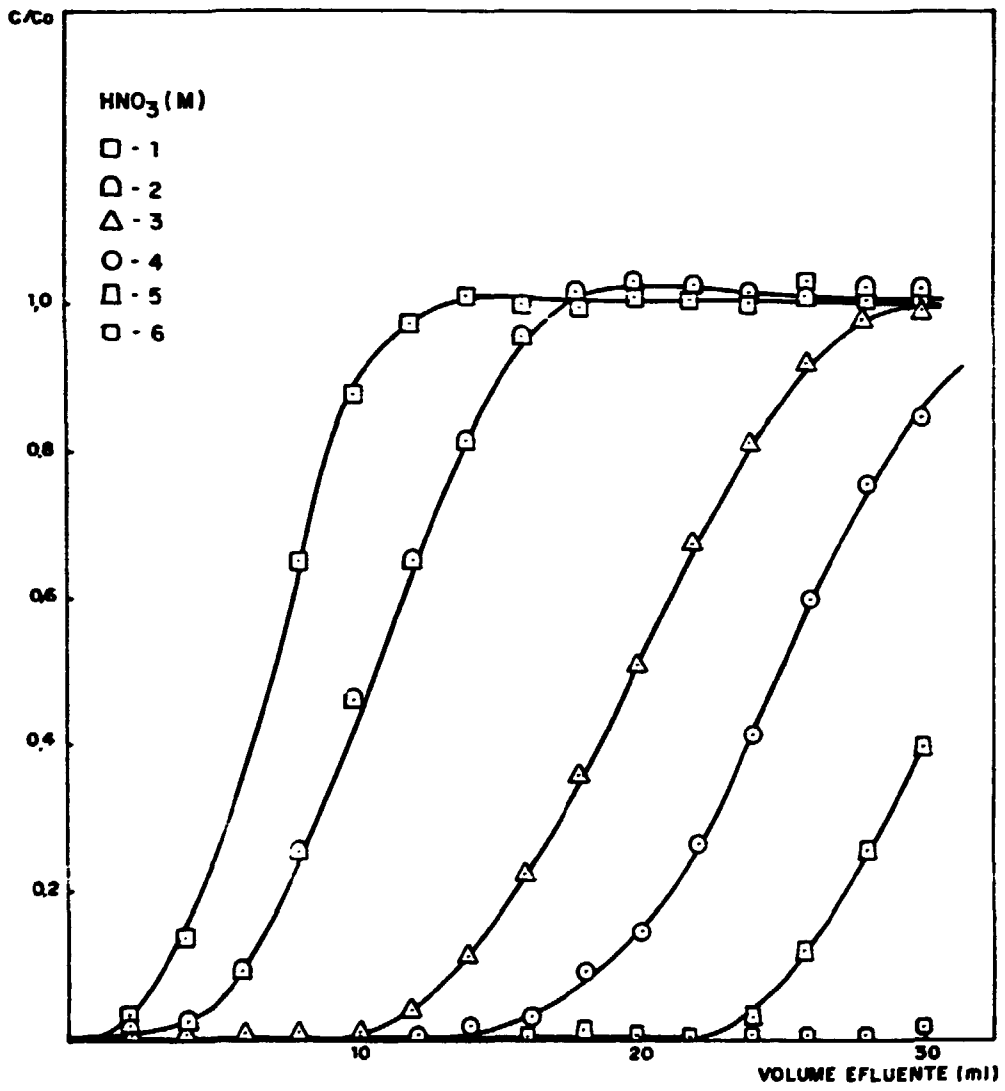


FIGURA V.10 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA RETENÇÃO DO URÂNIO SISTEMA TBP - ALUMINA

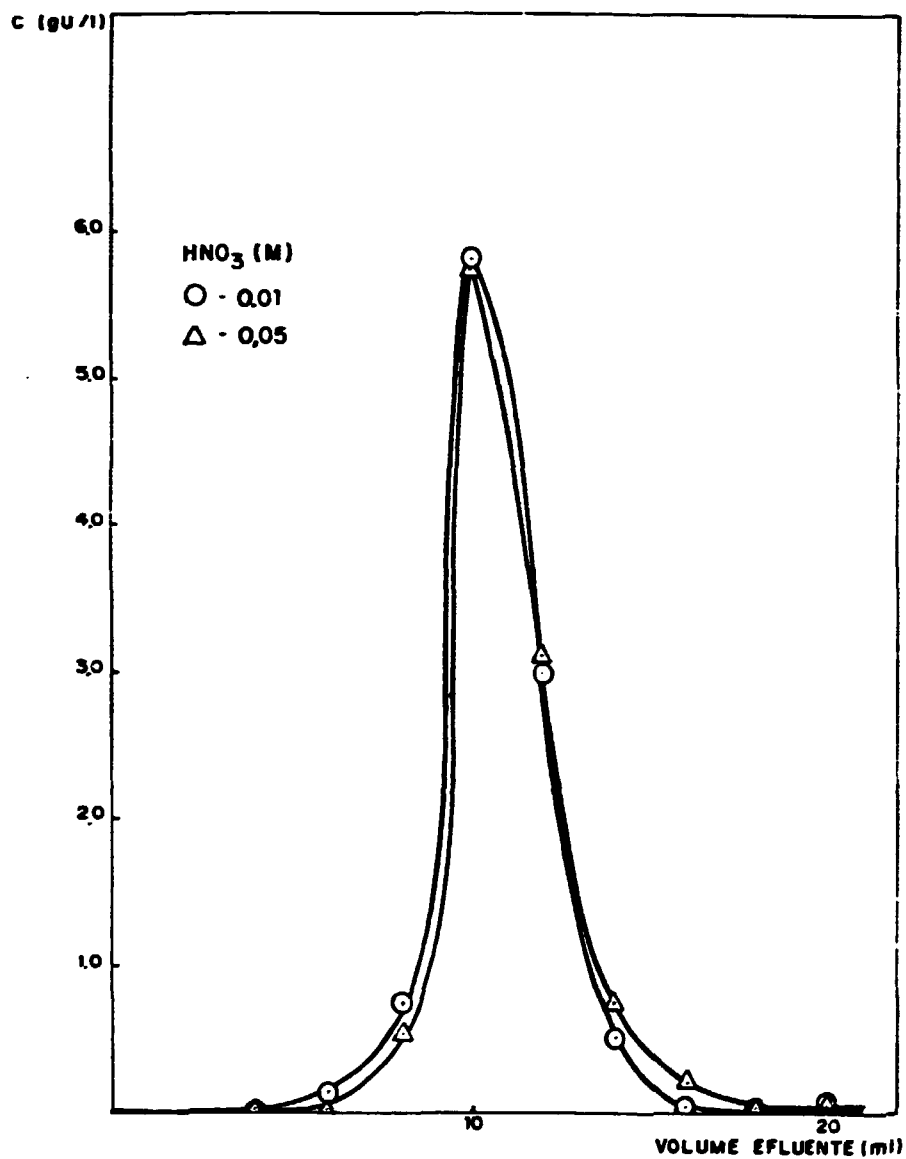


FIGURA V.11 - ELUIÇÃO DO URÂNIO
SISTEMA TBP - ALUMINA

V.2.2.2. Sistema TOA–Alumina

Já neste sistema, o urânio não é praticamente retido na coluna, no intervalo de acidez, 1 a 5M, estudada para o neptúnio. As curvas de quebra obtidas encontram-se na Figura V.12.

V.2.3. Determinação da Capacidade de Retenção

V.2.3.1. Sistemas TBP–Alumina e TBP–Voltaef UF 300

Como nestes sistemas ocorre retenção conjunta do urânio e do neptúnio, determinou-se a capacidade de retenção da coluna utilizando-se uma solução de nitrato de urânio.

Para o sistema TBP–alumina, utilizou-se uma coluna contendo 1.5 mL do material cromatográfico e 150 mL da solução de nitrato de urânio 1 gU/L em meio HNO₃ 6M, como fase móvel. Já para o sistema TBP–Voltaef UF–300, percolou-se 100 mL de uma solução de UO₂(NO₃)₂ 5g U/L em uma coluna contendo 1.2 mL do material cromatográfico. Após a lavagem da coluna com 5 mL de HNO₃ 6M, o urânio foi eluído com 20mL de HNO₃ 0.01M.

A capacidade de retenção da coluna foi de

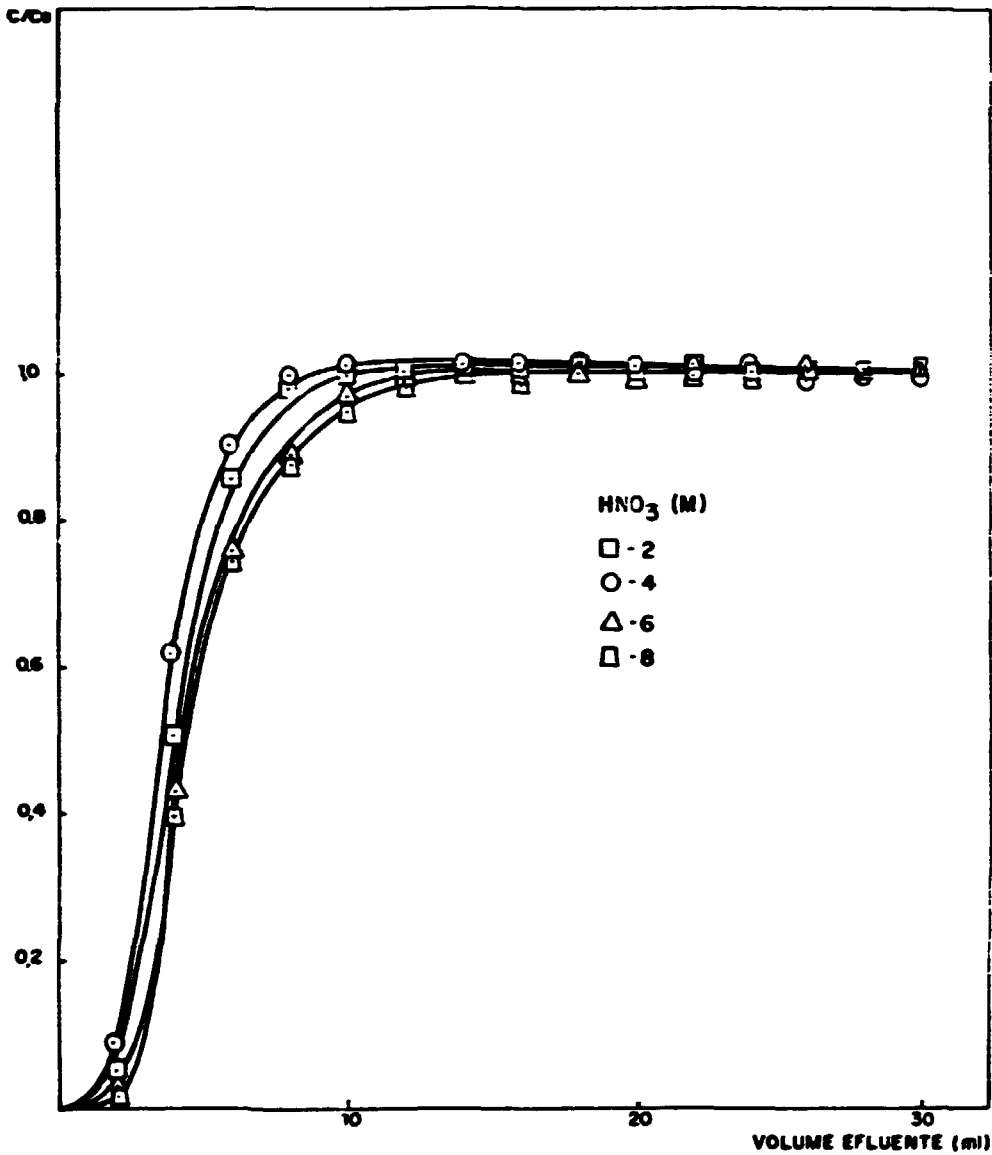


FIGURA V.12 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA RETENÇÃO DO URÂNIO

SISTEMA TOA -ALUMINA

66,6 mg U/mL e 191,6 mg U/mL para os sistemas TBP–alumina e TBP–Voltalef, respectivamente.

V.2.3.2. Sistema TOA–Alumina

Para este estudo utilizaram–se colunas cromatográficas contendo 1,5mL de material cromatográfico. A fase móvel constituiu–se de 50mL de uma solução $62\mu\text{g } ^{237}\text{Np/mL}$ traçada com ^{239}Np , em meio HNO_3 4M – sulfamato ferroso ferroso 0,01M.

Devido a pouca quantidade de neptúnio disponível para a realização do trabalho, não foi possível determinar a capacidade de retenção deste sistema, observando–se que até a massa de 3,1mg de neptúnio não ocorre a saturação da coluna.

V.2.4. Avaliação do Grau de Estabilidade da Coluna

A estabilidade de uma coluna cromatográfica pode ser avaliada em termos da capacidade de retenção ou reprodutibilidade na posição dos picos em função do número de ciclos. Neste trabalho, fez–se a avaliação, realizando–se 10 ciclos completos, isto é, carga, lavagem e eluição.

Nos sistemas em que utiliza o TBP como fase estacionária, realizaram-se os experimentos com o sistema TBP-Voltalef, percolando-se 50 mL de uma solução de nitrato de urânio 5 g U/L em meio ácido 6M, em uma coluna contendo 1.2 mL do material cromatográfico. Após a lavagem da coluna com HNO₃ 6M, o urânio retido foi eluído com HNO₃ 0.01M. Repetiram-se 10 operações completas consecutivas. Os resultados encontram-se na Tabela V.6. onde pode-se observar que a coluna apresenta praticamente a mesma capacidade de retenção (>98%) até 8 ciclos, decaindo gradativamente a partir do 9º ciclo.

TABELA V.6 – CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA COLUNA
TBP-VOTALEF UF 300 EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE
CICLOS

Nº de Ciclos	% Retenção Np	% Retenção U
01	98	100
02	99	100
03	97	98
04	96	99
05	98	100
06	98	98
07	98	99
08	97	98
09	90	93
10	85	87

Os mesmos estudos foram realizados para o sistema TOA–alumina, utilizando como fase móvel uma solução de nitrato de neptúnio $31 \mu\text{g } ^{237}\text{Np/mL}$ traçada com ^{239}Np . Neste caso, o Np retido foi eluído com solução de H_2SO_4 0.5M – HNO_3 0.3M, após a lavagem da coluna com HNO_3 4M. Os dados da Tabela V.7 mostram que a mesma coluna pode ser utilizada até 5 vezes, apresentando uma capacidade de retenção média de 98%.

TABELA V.7 – CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA COLUNA
TOA–ALUMINA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS

Nº de Ciclos	% Retenção Neptúnio
01	98
02	99
03	97
04	98
05	98
06	91
07	87
08	83
09	84
10	82

V.3. SEPARAÇÃO U–Np

Fixadas as condições de retenção e eluição do urânio e do neptúnio, realizaram-se os experimentos de separação dos dois elementos.

V.3.1. Sistema TBP–VOLTALEF

Para estes experimentos utilizaram-se colunas contendo 1mL de material cromatográfico. Utilizou-se como solução de alimentação 20mL de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 5g U/L contendo $31\mu\text{g } ^{237}\text{Np/mL}$ traçada com ^{239}Np em meio nítrico 6M. Fez-se o ajuste do estado de oxidação de Np a Np(VI) adicionando-se $100\mu\text{L}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,4M. Após 30 minutos de reação a solução foi percolada pela coluna.

Após a lavagem da coluna com 5mL de HNO_3 6M contendo $100\mu\text{L}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,4M (Lavagem 1), o neptúnio foi eluído com 30mL da solução de NaNO_2 0,2M – HNO_3 4M (Eluente 1). O urânio foi eluído com 20 mL de solução de HNO_3 0,01M (Eluente 2), após lavagem da coluna com 5 mL de HNO_3 4M (Lavagem 2).

Os dados encontram-se na Tabela V.8.

TABELA V.8 – SEPARAÇÃO U – Np NO SISTEMA TBP – VOLTALEF

UF-300

	Neptúnio	Urânio
% Retenção	99	100
% Perdas na Lavagem 1	2	0
% Eluição 1	87	0
% Perdas na Lavagem 2	1	1
% Eluição 2	1	99

Como pode ser observado pelos resultados, ocorre a retenção conjunta de U e Np, obtendo-se a separação por eluição seletiva do neptúnio com uma solução de NaNO_2 0.2M – 4M HNO_3 e do urânio com solução de HNO_3 0.01M.

Após a eluição do urânio e lavagem da coluna com 5 ml de HNO_3 6M, a análise realizada na fase estacionária, mostrou que cerca de 8% do Neptúnio permanece na coluna.

V.3.2. Sistema TOA-ALUMINA

Nestes estudos utilizaram-se colunas contendo 1mL de material cromatográfico. Utilizou-se como solução de alimentação 20mL

de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 1gU/L contendo $31\mu\text{g } ^{237}\text{Np/mL}$ traçada com ^{239}Np em meio nítrico 4M. a qual foi adicionado $200\mu\text{L}$ de sulfamato ferroso 1M. Após 15 minutos de reação a solução foi percolada pela coluna.

Após a lavagem da coluna com 5mL da solução de HNO_3 4M – sulfamato ferroso 0,1M. o neptúnio foi eluído com 20mL de H_2SO_4 0,5M – HNO_3 0,5M. Os resultados encontram-se na Tabela V.9

TABELA V.9 – SEPARAÇÃO DO PAR U – Np

	Neptúnio	Urânio
% Retenção	99	2
% Perdas na Lavagem	1	2
% Eluição	91	0

Como pode ser observado pelos resultados, nesse sistema ocorre a retenção seletiva do microconstituente (neptúnio) enquanto o macroconstituente (urânio) permanece no efluente. Neste sistema verificou-se também, que não há recuperação total do neptúnio, permanecendo na coluna cerca de 8%.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Procurou-se neste trabalho, estudar o comportamento químico do neptúnio e do urânio em diversos sistemas de cromatografia de extração, para então, definir as condições mais adequadas que permitisse a separação e a concentração de traços de neptúnio em soluções de urânio.

A maioria dos processos conhecidos para purificação de urânio baseiam-se em técnicas de extração líquido-líquido ou de troca iônica. Já, a cromatografia de extração é uma técnica mais recente, comparada às anteriores, com aplicação crescente, principalmente, à separação de elementos quando presentes em concentrações baixas.

VI.1. ESCOLHA E DEFINIÇÃO DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO

Para a preparação do material cromatográfico selecionaram-se agentes extratores como TBP, TOA e TTA, muito utilizados para a separação de neptúnio, especialmente, em meio nítrico e, como materiais de suporte a alumina, sílica, além de materiais considerados realmente inertes e resistente à radiação como o Voltalef UF 300.

Iniciou-se o trabalho experimental com a alumina, um material cromatográfico muito conhecido. Obteve-se uma impregnação homogênea da fase estacionária tanto com o TBP quanto com TOA, após um tratamento prévio do suporte. Porém com TTA, apesar de se obter material com características cromatográficas, observou-se um desprendimento lento do agente extrator durante a operação de coluna, razão pela qual interromperam-se os estudos.

Os testes realizados com o Voltalef UF 300 mostraram uma excelente capacidade de impregnação em relação ao TBP (Tabela V.1), não se conseguindo o mesmo resultado com TOA.

Além desses dois materiais de suporte, utilizou-se também a sílica, porém não se obteve impregnação do agente extrator. Seria necessário, talvez, um processo de silanização citado por alguns autores⁵⁵ que utilizaram esse material como suporte.

Em seguida, determinou-se a quantidade

máxima de agente extrator que pode ser impregnado em cada material de suporte, a fim de fixar a melhor relação fase estacionária/material de suporte. Para tanto, foram preparadas colunas contendo quantidade fixa de cada material cromatográfico preparado e por meio das curvas de quebra, estabeleceu-se a melhor relação (Tabela V.1). Nesses experimentos utilizou-se como fase móvel, uma solução traçadora de ^{234}Th , para facilitar o controle analítico.

Para se manter a estabilidade da coluna, evitando-se problemas como arraste do agente extrator, trabalhou-se com uma relação um pouco inferior a máxima determinada, chamada de limite prático (Tabela V.1).

Com base nos dados obtidos, utilizaram-se os sistemas TOA-ALUMINA, TBP-ALUMINA e TBP-VOLTALEF UF 300.

VI.2. COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DO NEPTÚNIO E URÂNIO

Com os sistemas cromatográficos definidos, passou-se então ao estudo do comportamento do urânio e neptúnio nesses sistemas.

Inicialmente, utilizou-se o sistema TBP-ALUMINA. O neptúnio, como a maioria dos actínides hexavalentes

apresenta uma distribuição alta em TBP. Com base nesse dado, o neptúncio foi oxidado a Np(VI), e retido na coluna juntamente com o urânio. Pelas curvas das Figuras V.4 e V.10, nota-se que a retenção tanto do urânio quanto do neptúncio aumenta com o aumento da acidez, confirmando os dados da literatura. Desse modo fixou-se a concentração ácida em 6M, onde ocorreu uma retenção total tanto do urânio quanto do neptúncio.

Durante a lavagem da coluna, observou-se o arraste do neptúncio, porém contornou-se esse problema adicionando-se agente oxidante na solução ácida de lavagem, a fim de impedir a redução do Np(VI) a Np(V).

Quanto à eluição do neptúncio, verificou-se que os melhores eluentes são aqueles constituídos por agentes redutores capazes de levar o Np(VI) a Np(V), espécie menos extraída por TBP, sem contudo reduzir a Np(IV) que apresenta ainda uma distribuição alta em TBP. Dessa forma, dos agentes redutores estudados, a solução de nitrito de sódio 0.2M em meio nítrico 4M (Figura V.5), foi a que apresentou maior rendimento de eluição, cerca de 88%, permanecendo ainda aproximadamente, 8% na coluna. Observou-se, também, que há formação de bolhas de ar, prejudicando a operação, como também impossibilitando a reutilização da coluna.

Já, quanto à eluição do urânio, não houve problemas, obtendo-se uma recuperação total utilizando-se como eluente solução de HNO₃ 0.01M (Tabela V.6).

Os estudos realizados com o sistema TBP/Voltaef UF 300 mostraram os mesmos resultados, porém, com algumas

vantagens. Não se observou o problema de formação de bolhas de ar, durante a eluição do neptúnio, além de manter-se estável durante oito ciclos cromatográficos completos, isto é, carga, lavagem e eluição (Tabela V.8). Além disso, apresenta uma vantagem adicional em relação à capacidade de retenção da fase estacionária comparada à de alumina (0.3mL TBP/g alumina para 0.7mL TBP/g Voltalef). Em consequência, a capacidade da coluna no sistema TBP/alumina foi de 66.6mg U/mL de alumina, enquanto que para o sistema TBP/Voltalef foi de 191.6mg U/mL Voltalef.

Verificou-se, entretanto, que devido à granulometria não adequada do Voltalef utilizado, a vazão foi muito lenta, devido ao empacotamento da coluna, prejudicando em parte, o desenvolvimento dos experimentos.

Como pode ser observado, nos sistemas em que se utiliza o TBP como fase estacionária, ocorre a retenção conjunta de urânio e neptúnio, sendo que a separação só é possível mediante eluição seletiva.

Os estudos prosseguiram utilizando um sistema no qual houvesse uma retenção seletiva do microconstituente, no caso neptúnio, deixando o macroconstituente (urânio) no efluente. Com essa finalidade, selecionou-se como fase estacionária uma amina terciária (TOA), com grande afinidade para os actinídeos tetravalentes. Dessa forma, procurou-se ajustar o neptúnio ao seu estado de oxidação Np(IV), usando como agente redutor solução de sulfamato ferroso. Os estudos realizados mostraram que há retenção total do Np(IV) a partir da solução nítrica 4M (Figura V.7). Nestas condições, o U(VI) permanece no efluente (Figura V.12).

Na fase de lavagem da coluna, observou-se também como no sistema TBP/alumina, um pequeno arraste de neptúnio quando feita com solução de HNO_3 . Esse problema foi contornado mediante adição de sulfamato ferroso, a fim de evitar a oxidação do Np(IV) a Np(V) .

Na fase seguinte, isto é, a da eluição do neptúnio retido, o eluente que se mostrou mais eficiente foi a solução contendo a mistura de ácidos: H_2SO_4 0.5M – HNO_3 0.5M (Tabela V.3) com rendimento de eluição de 91%.

Nesse sistema não se observou problemas durante a eluição do neptúnio, além de manter-se estável durante 6 ciclos cromatográficos completos, isto é, carga, lavagem e eluição (Tabela V.5).

VI.3. SEPARAÇÃO U–Np

Os resultados mostraram que tanto o sistema onde a fase estacionária é constituída por TBP quanto por TOA, permite a separação U–Np. A seleção de um ou outro sistema depende da composição da solução. Em casos onde se deseja separar traços de neptúnio presentes em soluções de urânio, o sistema TOA/alumina apresenta vantagens, pois, não só se obtém a separação como também a concentração do microconstituente. Essa é uma possível aplicação nas fases finais de purificação de urânio no processo de tratamento de urânio irradiado. Os trabalhos deverão prosseguir na recuperação

de neptúnio de efluentes radioativos contendo traços de urânio, neptúnio na presença de produtos de fissão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Chromatographic separation of protactinium from thorium: A protactinium-234m and protactinium-234 generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA-PUB 241)
2. ALCOCK, K.; BEST, G.F.; HESFORD, E.; MCKAY, H.A.C. Tri-nbutyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates - V. J. Inorg. Nucl. Chem., 6 328-33. 1958.
3. ARAÚJO, I.C.de; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Separação de microquantidades de urânio de efluentes radioativos e sua determinação espectrofotométrica com DBM. In: QUÍMICA. Resumos do XXVI Congresso Brasileiro de ... realizado em Fortaleza. 06-11 outubro. 1985. Fortaleza, 1985. p. 79.
4. ARATONO, Y.; UENO, K.; ISHIMORI, T. Fractional extraction of zirconium, niobium and neptunium with tri-n-butyl phosphate. Journal of Nuclear Science and Technology, 8(5):241-3. 1971.
5. BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction Chromatography. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. (Journal of chromatography library, v.2)

6. COHEN, V.H.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., ARAUJO, J.A.
Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X à determinação de urânio. In: ACIESP: 10º simpósio anual do ... realizado em São Paulo. 06-08 novembro. 1985. v.1: química dos lantanídeos e actinídeos. São Paulo, 1986. p. 209-23.
7. COHEN, V.H.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A.
Determinação potenciométrica de urânio em soluções simuladas do processo purex por acidimetria. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: anais da Associação Brasileira de ... realizado em São Paulo. 34/35 (1-4) 55-60. 1983-1984.
8. COLEMAN, C.F. Analytical potencial of separation by liquid ion exchange. Talanta, 9: 297-323. 1962.
9. COLEMAN, C.F.; BROWN, K.B.; MOORE, J.G., CROUSE, D.J.
Solvent extraction with alkyl amines. Industrial and Engineering Chemistry, 50:1756-60 .1958.
10. DELLE SITE, A. Analytical applications of neotridecanohydroxamin acid as stationary phase in extraction chromatography. J. Radional. Chem., 14:45-51, 1973.
11. DUCKWORTH, J.P; MICHELS, L.R. New neptunium recovery facility at the Hanford Purex Plant. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 3:302-6. 1964.

12. ESCHRICH. H. The distribution of U(IV) and U(VI) between tributyl phosphate and nitric acid and their separation by extraction chromatography. EUROCHEMIC, 1969. (ETR-249)
13. ESCHRICH. H. & OCHSENFELD Application of extraction chromatography to nuclear fuel reprocessing. Separation Science and Technology. 15(4):697-732, 1980.
14. FLOH. B.; ARAUJO. J.A; MATSUDA. H.T. Introdução ao estudo do tratamento de combustíveis nucleares irradiados. São Paulo. Instituto de Energia Atômica. 1975 (Publicação IEA 41)..
15. GERMAIN. M.; GOURISSE. D.; SOUGNEZ. M. Extraction en milieu nitrique du thorium. du neptunium. du plutonium, par les solutions de phosphate de tributyle chargees en uranium. J. Inorg. Nucl. Chem. 32:245-53. 1970.
16. GOURISSE. D. & CHESNE. A. Separation analytique de trace de neptunium de solutions tres concentrees en uranium por chromatographic en phase inversee dans le systeme TLA-HNO₃. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Estudes Nucleaires, Mai 1967. (Rapport CEA-R-3245).
17. GREBENSHCHIKOVA. V.I.; CHERNYAVSKAYA. N.B. Isolation of Np⁴⁺. Pu⁴⁺ and Am³⁺ from fission solution by the sulfamate method. Radiokhimiya. 4:(2):232-4, 1962.

18. GUILLAUME. B.; MOULIN. J.P.; MAURICE. C. Chemical properties of neptunium applied to neptunium management in extraction cycles of purex process. In: Institution of Chemical Engineers. Extraction'84: Symposium on Liquid-Liquid Extraction on Science. held in Doureav. Scotland. 27-29 November, 1984. Oxford. Pergamon, 1984, p. 31-45. (Symposium Series 88).
19. HAGAN. P.G. & CLEVELAND. J.M. The adsorption spectra of neptunium ions in perchloric acid solution. J. Inorg. Nucl. Chem. 28:2905-9. 1966.
20. I.C.R.P. - 30 Part 2. Limits for Intakes of Radionuclides by Workers. v.4. no 2.
21. JESUS. G.A. Separação, concentração e determinação de metais em urânio por cromatografia de extração. Estudo do sistema Al_2O_3 -tri-n-octilamina-HCl- UO_2Cl_2 . São Paulo. 1973. (Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
22. KATZ. J.J. & SEABORG. G.T. The Chemistry of the Actinides Elements. London. Methuen & Co Ltd., 1957.
23. KEDER. W.E.; RYAN. J.L.; WILSON. A.S. Actinide nitrate species in xylene solutions of tri-n-octylamine. J. Inorg. Nucl. Chem. 20:131-9, 1961.
24. KELLER. C. The chemistry of the transuranium elements. Nunsberg, Verlag, 1971. (Kernchemie in Einzeldarstellungen. vol.3).

25. KOLARICK, Z. & SCHULER R. Separation of neptunium from uranium and plutonium in the purex process. In: Institution of Chemical Engineers. Extraction'84: Symposium on Liquid-Liquid Extraction on Science, held in Doureay, Scotland, 27-29 November, 1984. Oxford, Pergamon, 1984, p. 83-90. (Symposium Series 88).
26. LIS, S.; JÓZEFOWICZ, E.T.; SIEKIERSKI, S. Separation of neptunium from neutron irradiated uranium by reversed-phase partition chromatography in the TBP-HNO₃ system. J. Inorg. Nucl. Chem., 28:199-207, 1966.
27. MADIC, C. and col. Ten years of experience in extraction chromatographic process for the recovery, separation and purification of actinides elements. Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses, Jun. 1984. (CEA-CONF-7776).
28. MAECK, W.J.; BOOMAN, G.L.; ELLIOT, M.C.; REIN, J.E.
Determination of neptunium in uranium-fission product mixtures. Analytical Chemistry, 32(6):605-7, 1960.
29. MAGNUSSON, L.B. & LA CHAPELLE, T.J. The first isolation of element 93 in pure compounds and a determination of the half-life of ⁹³Np²³⁷. J. Am. Chem. Soc., 70:3534-8, 1948.
30. MAGNUSSON, L.B.; THOMPSON, S.G.; SEABORG, G.T. New isotopes of neptunium. Physical Review, 78(4):363-6, 1950.

31. MARKOV, V.K.: USOLKIN, A.N. The use of quaternary ammonium nitrates in the extraction–chromatographic separation of neptunium. Radiokhimiya, 21(6):862–7, 1979.
32. Mc DOWELL, W.J. Improvement in sample preparation for alpha liquid–scintillation spectroscopy. Talanta, 23:81–7, 1976.
33. Mc MILLAN, E. & ABELSON, P.H. Radioactive element 93. Physical Review, 57:1185–6, 1940.
34. MERTZIG, W. Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de ^{233}U por espectrometria alfa. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
35. MOORE, F.L. Separation and determination of neptunium by liquid–liquid extraction. Analytical Chemistry, 29(6):941–3, 1957.
36. MORRISON, G.H. Role of extraction in analytical chemistry. Analytical Chemistry, 22(11):1388–93, 1950.
37. NARBUTT, J. & SMULEK, W. Preparation of ^{235}U and ^{239}Pu tracers from reactor irradiated uranium by extraction chromatography. Nukleonika, 18(8):374–82, 1973.
38. NASTASI, M.J.C.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. Use of tetracycline as complexing agent in analytical chemistry. São Paulo. Instituto de Energia Atômica, 1977. (Publicação IEA–489).

39. NELSON, F.; MICHELSON, D.C.; HOLLOWAY, J.H. Ion exchange procedures – III. Separation of uranium, neptunium and plutonium. J. Chromatog., 14:258–60, 1964.
40. NOBRE, J.S.M. Separação e concentração de urânio por cromatografia de extração: Sistema U(VI)–H₂PO₄. São Paulo, 1981. (Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
41. OLIVEIRA, C.A.L.G.de; YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F. Sorção de elementos transurânicos em trocadores inorgânicos. Parte I – Separação do neptúnio no sistema Al₂O₃–HNO₃–HF–UO₂(NO₃)₂. In: ENERGIA NUCLEAR. Anais do III Congresso Geral de ... realizado no Rio de Janeiro, Abril de 1988. Rio de Janeiro, 1988. vol. 2, pp. 251–7.
42. PATIL, S.K.; SWARUP, R.; RAMANIAH,M.V.; SRINIVASAN, N. Extraction of neptunium by trilaurylamine. Radiochimia Acta, 18(4):212–3, 1972.
43. PEPPARD, P.F. Liquid–liquid extraction of metal ions. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, 9:1–80, 1966.
44. PERRICOS, D.C. & THOMASSON, J.A. Radiochemical separation methods for Np²³⁹ and Mo⁹⁹ for the determination of microscopic reactor lattice parameters. Kjeller, Norway, Institutt for Atomenergi, 1964. (KR–83).

45. POE, W.L.; JOYCE, A.W.; MARTENS, R.I. Np²³⁷ and Pu²³⁵ separation at the Savannah River Plant. I & C Process Design and Development, 3(4):314-22, 1964.
46. ROBERTS, F.P. & BRAUER, F.P. Sequential separation of some actinide elements by anion exchange. A.E.C. Report, 1959. p. 522. (HW-60).
47. ROZEN, A.M. Advances in the solvent-extraction chemistry of plutonium and neptunium. Radiokhimiya, 6(3):346-61, 1984.
48. SHABANA, R. & RUF, H. Distribution from mixed solvents. Radiochimica Acta, 23:123-6, 1976.
49. SHNEIDLER, R.A. Analytical extraction of neptunium using tri-iso-octylamine and thenoyltrifluoroacetone. Analytical Chemistry, 34(4):522-5, 1962.
50. SHESTERIKOV, V.N. & SHMIDT, V.S. Extraction of tetravalent actinides and uranium(VI) from nitric acid solutions by solution of tri-n-octylamine in n-octylalcohol. Radiokhimiya, 15(3):322-7, 1973.
51. SIEKIERSKI, S. & KOTLINSKA, B. Separating zirconium and niobium by reversed-phase partition chromatography. Atomnaya Energ., 7:160-2, 1959. In: BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of chromatography library, v.2).
-

52. VONDY, D.R.; LANE, J.A.; GRESKY, A.T. Production of ^{237}Np and ^{238}Pu in thermal power reactors. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 3:293-301. 1964.
53. WAHL, A.C. & SEABORG, G.T. Nuclear properties of 93^{237} . Physical Review, 73(9):940-1. 1948.
54. WEHNER, H.; AL-MURAB, S.; STOEPLER, M. Extraction chromatographic separation of ^{239}Np from fission and activation products in the determination of microgram and submicrogram quantities of uranium. Radiochem. Radioanal. Letters, 13(1):1-6. 1973.
55. ZAKHARKIN, V.S. & ZEMLYANUKHIN, V.I. Extraction of neptunium (IV) by amines from nitric acid solutions. Radiokhimiya, 12(4):577-84. 1970.
56. ZOLOTOV, Y.A. & ALIMAN, I.P. The separation of ^{239}Np . J. Inorg. Nucl. Chem., 25:719-40. 1963.