



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO URÂNIO
UTILIZADO EM ALVOS PARA A
PRODUÇÃO DE ⁹⁹MO**

INEZ CRISTINA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear - Reatores.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo
1998

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO URÂNIO UTILIZADO EM
ALVOS PARA A PRODUÇÃO DE ⁹⁹MO**

INEZ CRISTINA DE OLIVEIRA



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre
em Ciências na Área de Reatores Nucleares
de Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear**

**Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

**SÃO PAULO
1.998**

*Ao meu marido ANTONIO e aos MEUS PAIS, ANDRÉ E MARIA,
pela paciência, ajuda, cooperação e incentivo para a realização
e conclusão deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao **DR. JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS** pela orientação e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos **funcionários da biblioteca** por todos os serviços de revisão bibliográfica, pela atenção e gentileza.

Aos **colegas do IPEN**, pela amizade, incentivo, apoio durante todos os momentos e a todos aqueles que me ajudaram direta ou indiretamente.

Ao **IPEN** pelo apoio material.

Ao **CNPQ** pelo apoio financeiro.

RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO URÂNIO UTILIZADO EM ALVOS PARA PRODUÇÃO DE ^{99m}Mo

Inez Cristina de Oliveira

RESUMO

Nos últimos anos os radioisótopos e radiofármacos tem encontrado crescente aplicações na área médica. Cerca de 90% das aplicações referem-se a utilização do ^{99m}Tc para diagnósticos de tumores.

O IPEN, vem estudando métodos de obtenção deste radionuclídeo por meio da fissão do nuclídeo ^{235}U , formando o radioisótopo ^{99}Mo seguido de emissão β^- . Entretanto neste processo apenas 1% do Urânio, que é altamente enriquecido (93%) é fissionado. Desta forma faz-se necessário a sua recuperação e purificação para posterior reutilização.

Neste trabalho estuda-se a recuperação do urânio não fissionado, a partir da dissolução de UO_2 em meio alcalino ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) com formação do íon complexo $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ e sua posterior purificação via cromatografia de troca iônica em duas colunas com resina aniônica Bio-Rex5 condicionadas em meio carbonato.

Serão discutidos os diversos parâmetros que influenciam na etapa de dissolução tais como: tempo, temperatura, pH, concentração dos reagentes, concentração do agente oxidante.

Na primeira etapa de purificação serão discutidos: relação $\text{U}:\text{CO}_3^{2-}$, pH, fluxo, fator de diluição da amostra, quantidade de resina necessária e o meio de percolação para melhor retenção na resina aniônica em estudo.

RECUPERATION AND PURIFICATION OF THE URANIUM TARGET USED FOR PRODUCTION OF ^{99}Mo

Inez Cristina de Oliveira

ABSTRACT

In the last few years the use of radioisotopes and radiopharmaceuticals in medicine has increased very much. About 90% of the applications refer to the utilization of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ for tumour's diagnosis. A method to obtain this radionuclide by ^{235}U nuclide's fission, forming the radioisotope ^{99}Mo follow a β^- emission, has been developed at IPEN. However, in this process only 1% of uranium, that is highly enriched (93%) is fissioned. In this way its recovering and purification for further use is needed.

In this work we studied the not fissioned uranium recovery, starting from UO_2 dissolution in alkaline leaching ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) to form the complex ion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ and further purification by ion exchange chromatography on two columns with the anionic resin Bio-Rex5 conditioned on carbonate,

The different parameters that influence on the dissolution, like: Time, Temperature, pH, Reagents's concentration and oxidant's concentration are discussed. Concerning the purification process: $\text{U}/\text{CO}_3^{2-}$ ratio, pH, dilution factor of sample, resin quantity, flux and percolation way are discussed.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.2 - OBJETIVOS	11

2 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	12
2.1 - Métodos de Obtenção do ⁹⁹ Mo	12
2.1.1 - Obtenção por Fissão	13
2.2 - Processamento do Alvo	13
2.3 - Urânio - Histórico	16
2.4 - O Íon Tricarbonato de Uranilo	17
2.4.1 - Formação do Íon Tricarbonato de Uranilo	17
2.4.2 - Estabilidade	20
2.5 - Produtos de Fissão - Zr , Nb , Ce , Ru	22
2.5.1 - Considerações Gerais	22
2.5.2 - Complexação dos Produtos de Fissão	25
2.5.2.1 - Zr	26
2.5.2.2 - Nb	26
2.5.2.3 - Ce	27
2.5.2.4 - Ru	28
2.6 - Técnicas Utilizadas para o Controle dos Elementos U, Zr , Nb , Ce e Ru	30
2.6.1 - Determinação da Concentração de Urânio por Oxi-redução	30
2.6.1.1 - Análise Volumétrica de Urânio por Oxi-redução com K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,025 N	31
2.6.2 - Cromatografia de Troca Iônica	33
2.6.2.1 - Conceitos Gerais	33
2.6.2.2 - Coeficiente de Distribuição	35
2.6.2.3 - Propriedades Físicas e Químicas da Resina BioRex-5	35
2.6.3 - Espectrometria Alfa	37
2.6.3.1 - Conceitos Gerais	37
2.6.4 - Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivo - ICP-MS	39
2.6.4.1 - Considerações Gerais	39

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1 - Equipamentos	41
3.2 - Reagentes	42
3.3 - Metodologia	43
3.3.1 - Fatores que Influenciam na Dissolução de UO ₂	45

3.3.1.1 - Influência do Tempo de Reação	46
3.3.1.2 - Influência da Temperatura	46
3.3.1.3 - Influência do Agente Oxidante	46
3.3.1.4 - Influência da Concentração dos Reagentes	47
3.3.2 - Procedimento para a Dissolução Total do Urânio	47
3.3.3 - Primeira Etapa de Purificação do Urânio por Cromatografia de Troca Iônica	48
3.3.3.1 - Condicionamento da Resina Aniônica BioRex-5	48
3.3.3.2 - Regeneração da Resina Aniônica BioRex-5	49
3.3.3.3 - Comportamento do Íon Complexo Tricarbonato de Uranilo	50
3.3.3.3.1 - Retenção	50
3.3.3.3.2 - Lavagem da Coluna	50
3.3.3.3.3 - Eluição	50
3.3.3.3.4 - Preparação das Amostras Contendo o Traçador ²³³ U	51
3.3.3.4 - Fatores que Influenciam na Retenção do Urânio	51
3.3.3.4.1 - A Influência do Fluxo	51
3.3.3.4.2 - A Influência da Diluição na Solução de Carregamento	51
3.3.3.4.3 - A Influência da Quantidade de Resina	52
3.3.4 - Dissolução dos Produtos de Fissão	53
3.3.4.1 - Preparação das Amostras para Análise no HR-ICPMS	53
3.3.4.1.1 - Preparação das Soluções Padrão para a Curva de Calibração de Zr , Nb , Ce , Ru	53
3.3.4.1.2 - Preparação das Amostras dos Elementos Zr , Nb , Ce , Ru	54
3.3.4.1.3 - Análise por HR-ICPMS	55
3.3.5 - Retenção dos Produtos de Fissão na Resina BioRex-5	56

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 - Dissolução de UO ₂	57
4.1.1 - Influência do Tempo	57
4.1.2 - Influência da Temperatura	58
4.1.3 - Influência do Agente Oxidante	60
4.1.4 - Influência da Concentração total de carbonato	62
4.1.4.1 - Estabilidade do Íon Complexo [UO ₂ (CO ₃) ₃] ⁴⁻	66
4.1.5 - Influência da Agitação do Sistema	67
4.1.6 - Caracterização do Complexo Tricarbonato de Uranilo	67
4.2 - Purificação do Urânio por Cromatografia de Troca Iônica	69
4.2.1 - Comportamento do Íon Complexo Tricarbonato de Uranilo	69
4.2.1.1 - Retenção do Íon Complexo Tricarbonato de Uranilo	70
4.2.1.2 - Lavagem dos Íons não Adsorvidos na Coluna	71
4.2.1.3 - Eluição do Urânio sob a Forma de Nitrato de Uranilo	72
4.2.2 - A Influência do pH	72
4.2.3 - A Influência do fluxo	73
4.2.4 - Influência da Relação U/CO ₃ ²⁻ na Retenção do Íon Complexo	73
4.2.5 - Influência da Quantidade de Resina em Amostras Diluídas	76

4.2.6 - Eluição do Complexo Tricarbonato de Urânio.....	79
4.2.7 - Método de Determinação da Concentração de Urânio das Amostras	80
4.3 - Dissolução e Retenção dos Produtos de Fissão.....	81
4.3.1 - Dissolução dos Elementos Zircônio, Cério, Rutênio e Nióbio	83
4.3.2 - Avaliação da Retenção dos Elementos Produtos de Fissão	84
4.3.2.1 - Influência da Quantidade de Resina	84
4.3.2.2 - Influência da Diluição da Solução de Carga.....	85

5 - CONCLUSÕES	87
-----------------------------	-----------

APÊNDICE A	90
-------------------------	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

Os elementos químicos podem ser monoisotópicos ou polissotópicos. Pode-se compreender como isótopos de um dado elemento, que estes possuem o mesmo número atômico porém diferentes valores de massa atômica. Todos os isótopos possuem as mesmas propriedades químicas do elemento correspondente, variando apenas as propriedades físicas como: emissão radioativa, densidade, ponto de fusão e ebulição[1].

Quando um isótopo possui uma combinação de neutrons e prótons no interior do seu núcleo diferente do isótopo estável, o átomo torna-se instável e será chamado de isótopo radioativo ou radioisótopo. Cada radioisótopo possui propriedades únicas que o tornam como uma ferramenta indispensável na resolução de problemas.

Existem tres tipos predominantes de radiação as quais são emitidas pelo radioisótopos: partículas alfa (1), partículas beta (2) e raios gama (3). Os diferentes tipos de radiação podem penetrar diferentes tipos de materiais de variadas espessuras.

As partículas alfa por serem pesadas, possuem baixo poder de penetração na matéria e podem ser barradas por uma simples folha de papel. As partículas beta embora mais leves e penetrantes do que uma partícula alfa podem também ser barradas por uma simples folha de metal. Os raios gama não possuem nem peso ou carga, podem ser extremamente energéticos e altamente penetrantes. Dependendo da energia dos raios gama são, necessários vários metros de concreto ou outro material denso como o chumbo para bloqueá-los.

Os radioisótopos podem ser produzidos principalmente por duas maneiras. A mais comum é realizada por ativação de neutrons em um reator nuclear. Esta técnica envolve a captura de um neutron pelo núcleo de um átomo resultando em um excesso de neutrons. Outra técnica para a produção de radioisótopos utiliza um ciclotron no qual partículas tais como prótons, deuterôns, ^3He , ^4He , alfa, são introduzidas ao núcleo resultando em uma

deficiência de nêutrons[2]. A seguir pode-se observar alguns exemplos de vários radioisótopos e seus respectivos métodos de obtenção[3].

Radioisótopos produzidos em reatores nucleares.

Radionuclídeo	Tempo de meia-vida
^{99}Mo	2,78 dias
^{131}I	8,06 dias
^{137}Cs	30 anos
^{133}Xe	5,24 dias
^{32}P	14,29 dias
^{51}Cr	27,8 dias
^{125}I	60 dias
^{153}Sm	1,93 dias
^{186}Re	3,78 dias
^{169}Yb	32 dias

Radioisótopos produzidos em aceleradores de partículas.

Radionuclídeo	Tempo de meia-vida
^{67}Ga	78 horas
^{123}I	13 horas
^{57}Co	270 dias
^{201}Tl	73 horas
^{15}O	2,04 minutos
^{13}N	9,96 minutos
^{111}In	2,8 dias
^{127}Xe	36,4 dias
^{81}Rb	4,58 horas
^{11}C	20,4 minutos
^{18}F	110,0 minutos

No começo do século as utilizações dos radioisótopos eram restritas a marcadores em materiais biológicos, já que os radioisótopos disponíveis eram elementos radioativos naturais de longo período e quase todos de elevado peso atômico. Estes materiais, entretanto, por não fazerem parte dos sistemas biológicos não podiam ser neles introduzidos por liberarem grande quantidade de radiação[4].

Somente a partir da segunda guerra mundial, com o início da produção sistemática de diversos radionuclídeos começou-se a utilizar radioisótopos no mundo todo em diferentes áreas como: biologia , agricultura, indústria e em especial na Medicina.

Na área industrial são inúmeras as aplicações dos radioisótopos. Algumas das aplicações e seus respectivos radioisótopos são citados abaixo [5]:

Radioisótopos de ocorrência natural:

^{36}Cl : Utilizado para medir fontes de cloro e a idade da água (acima de 2 milhões de anos)

^{14}C : Utilizado para medir a idade de água (acima de 50.000 anos).

^3H : Utilizado para medir fontes novas de água (acima de 30 anos).

^{210}Pb : Utilizado para datar camadas de areia e solo acima de 80 anos.

Radioisótopos produzidos artificialmente:

^{137}Cs : Utilizado como radiotraçador para a identificação de fontes de erosão e deposição de solos.

$^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{60}Co , ^{140}La , ^{46}Sc , ^{198}Au : Utilizados todos juntos em fornos de ondas de choque para determinar o tempo de resistência.

^{198}Au : Utilizado para traçar a poluição oceânica causada por rejeitos, traçar o movimento dos areais em leito de rios e fundos do oceano.

^{198}Au e $^{99\text{m}}\text{Tc}$: Utilizado para estudar os movimentos dos rejeitos líquidos e sólidos.

^{65}Zn e ^{54}Mn : Utilizados para predizer o comportamento dos metais pesados em efluentes dos rejeitos de mineração.

^{192}Ir , ^{198}Au e ^{57}Cr : Utilizados para marcar areia e estudar a erosão costeira

^3H : Utilizado para estudar os movimentos dos rejeitos líquidos e sólidos.

Na Medicina Nuclear as aplicações dos radioisótopos são múltiplas e podem ser divididas em dois grandes grupos denominados “in vitro” e “in vivo”. Um exemplo típico de medicina nuclear in vitro o qual é chamado de radioimunoensaio, ocorre com materiais biológicos onde é utilizado para determinar biosubstâncias como hormônio presentes no sangue em quantidades extremamente pequenas Para isso o próprio radioisótopo é incorporado ao meio biológico que se deseja estudar.

Por outro lado , na medicina nuclear in vivo, os radioisótopos são administrados ao corpo humano na forma de compostos (fármacos) marcados, que são denominados radiofármacos, os quais possuem afinidade específica ao órgão de interesse sendo captados pelos mesmos. A radiação do radioisótopo é medida externamente por instrumentos como a gama-camara a qual transforma as emissões em imagens, fornecendo informações sobre a anatomia e a função da estrutura do corpo que está sendo examinada[6,7].

Na tabela 1 são apresentados alguns dos principais radioisótopos e sua aplicações[4].

Tabela 1 - Radioisótopos utilizados na área clínica e os tipos de eliminação fisiológica[4].

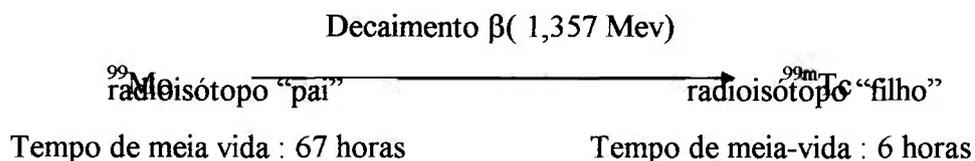
Radioisótopo	Período	Uso Principal	Quantidade média usada por paciente	Eliminação fisiológica
^{125}I	60 dias	Diagnóstico	1 a 50 μCi	cerca de 75% são eliminados na urina
^{131}I	8,04 dias	Diagnóstico	1 a 50 μCi	cerca de 75% são eliminados na urina
		Terapia	até 200 mCi	cerca de 75% são eliminados na urina
^{32}P	14,2 dias	Diagnóstico	até 300 mCi	em grande parte eliminado pela urina
		Terapia	até 10 mCi	em grande parte eliminado pela urina
^{85}Sr	65 dias	Diagnóstico	10 a 100 μCi	em grande parte eliminado pela urina e fezes
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 horas	Diagnóstico	até 20mCi	em grande parte eliminado pela urina
^3H	12,26 anos	Pesquisas e indicadores biológicos	Variável	grande parte passa nos efluentes líquidos
^{113}Xe	5,27 dias	Diagnóstico	até 10 mCi	eliminado pela expiração

As primeiras aplicações que se tem notícia referem-se às utilizações com os radioisótopos de ^{131}I e ^{125}I em diagnóstico e terapia da glândula tireóide datam de 1938[4].

Nos últimos 30 anos o radioisótopo tecnécio-99 metaestável ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) tem ocupado uma posição dominante entre as ferramentas modernas de diagnósticos na Medicina Nuclear, destacando-se sobre a utilização de outros radioisótopos como o ^{131}I [8,9].

Sua meia vida de 6 horas e o fato de ser um emissor gama puro de média energia permitem que ele seja aplicado nos pacientes, com pequenas doses de radiação, onde há apenas a emissão de raios gama de média energia, sem acompanhamento de partículas alfa ou beta[4,10,11]. Cerca de 90% das aplicações referem-se a utilização do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ para diagnósticos de tumores e investigações funcionais de órgãos[6,9].

O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é obtido pelo decaimento radioativo de outro radioisótopo o molibdênio-99 (^{99}Mo), sendo o sistema formado pelos dois radioisótopos conhecido como "gerador de tecnécio"[12,13]. Uma representação simplificada desse sistema pode ser feita do seguinte modo:



Para o gerador ser útil ao uso médico frequente, deve possuir as seguintes qualidades:

- Ser de fácil transporte;
- Produzir de forma rápida e simples, um radionuclídeo de alta pureza, de emissão e meia-vida adequadas e que se apresente em forma vantajosa a seu uso direto ou cujo tratamento químico, quando requerido seja simples;
- O radioisótopo "pai" deve ter uma meia-vida suficientemente longa;

- O dispositivo deve ser econômico.

O tipo mais comum e prático de gerador consiste de um sistema de separação cromatográfica e um sistema de eluição apropriado[8].

O sistema de separação cromatográfica compreende uma coluna de quartzo preenchida com óxido de alumina, na qual o ^{99}Mo altamente purificado é adsorvido sob a forma de molibdato de sódio ($^{99}\text{MoO}_4^-$). O ^{99m}Tc (formado pelo decaimento do ^{99}Mo) é eluído da coluna com uma solução de cloreto de sódio, obtendo o tecnécio sob a forma de solução de NaTcO_4 (pertechnetato de sódio)[8,14].

Em vista da vida muito curta do Tecnécio e também do gerador, é necessário adquirir ^{99}Mo irradiado com alta atividade para que seja produzido e distribuído o gerador sem grandes perdas de atividade[4]. Deste modo, possibilitando a menor quantidade possível de radiofármaco nas diversas aplicações clínicas.

Conforme citado no trabalho realizado por BREMER[8], apenas 25% da atividade inicial é utilizada para fins médicos e cerca de 75% perde-se durante todo o processo desde a irradiação, tempo de resfriamento, embalagem e distribuição dos geradores de tecnécio.

Os métodos de marcação dos fármacos com o ^{99m}Tc , são geralmente rápidos e simples, podendo ser direto ou utilizando agentes quelantes ou agentes redutores [15,4].

Desde 1981, o Brasil através do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) em São Paulo, no esforço de tentar suprir a demanda nacional de ^{99m}Tc , tem importado do Canadá o ^{99}Mo produzido por fissão o qual é utilizado para a produção de geradores de tecnécio[16] atendendo a aproximadamente 1.000.000 pacientes por ano em todo o país.

Semanalmente são importados 7.500 GBq de ^{99}Mo equivalente a $2,025 \cdot 10^2$ Ci, ao preço de 225 dólares por curie, com um custo ao redor de 45.000 dólares semanais[14]. Isto

significa que com a obtenção nacional do radioisótopo ^{99}Mo , teria-se uma economia de aproximadamente 2,5 milhões de dólares ao ano apenas evitando-se as importações.

Isto justifica o esforço dos países que possuem reatores nucleares no sentido de desenvolver e dominar a tecnologia de produção deste radioisótopo. Deste modo conseguindo a independência de importação, evitando assim problemas relativos à produção como atrasos, problemas na alfândega, etc.

No Brasil a partir de 1.995, em vista da forte demanda de radioisótopos para uso médico no país o IPEN decidiu ampliar a operação de um dos seus reatores o IEA-R1. O reator IEA-RI com uma potencia nominal de projeto de 5MW irá extender o seu ciclo operacional de 8 horas por dia e 5 dias por semana para 120 horas contínuas por semana. Para isso foram necessárias várias reformas nos sistemas relacionados com a segurança, os quais estão em fase final de elaboração[17].

O retorno da potência do reator a 5MW permitirá atender em larga escala parte da demanda de radioisótopos de uso médico no país, auxiliando também em diversas outras aplicações como:

- a produção de novos radioisótopos como ^{153}Sm , ^{166}Ho e ^{186}Re ;
- irradiação de gemas para produção de pedras semipreciosas;
- produção de ^{99}Mo para a obtenção de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ amplamente utilizado na medicina nuclear; entre outras aplicações.

Atualmente o IPEN tem produzido 175 geradores de tecnécio por semana, atendendo a aproximadamente a mesma quantidade de clínicas elevando-se a produção a cada ano, conforme mostrado na figura 1[16].

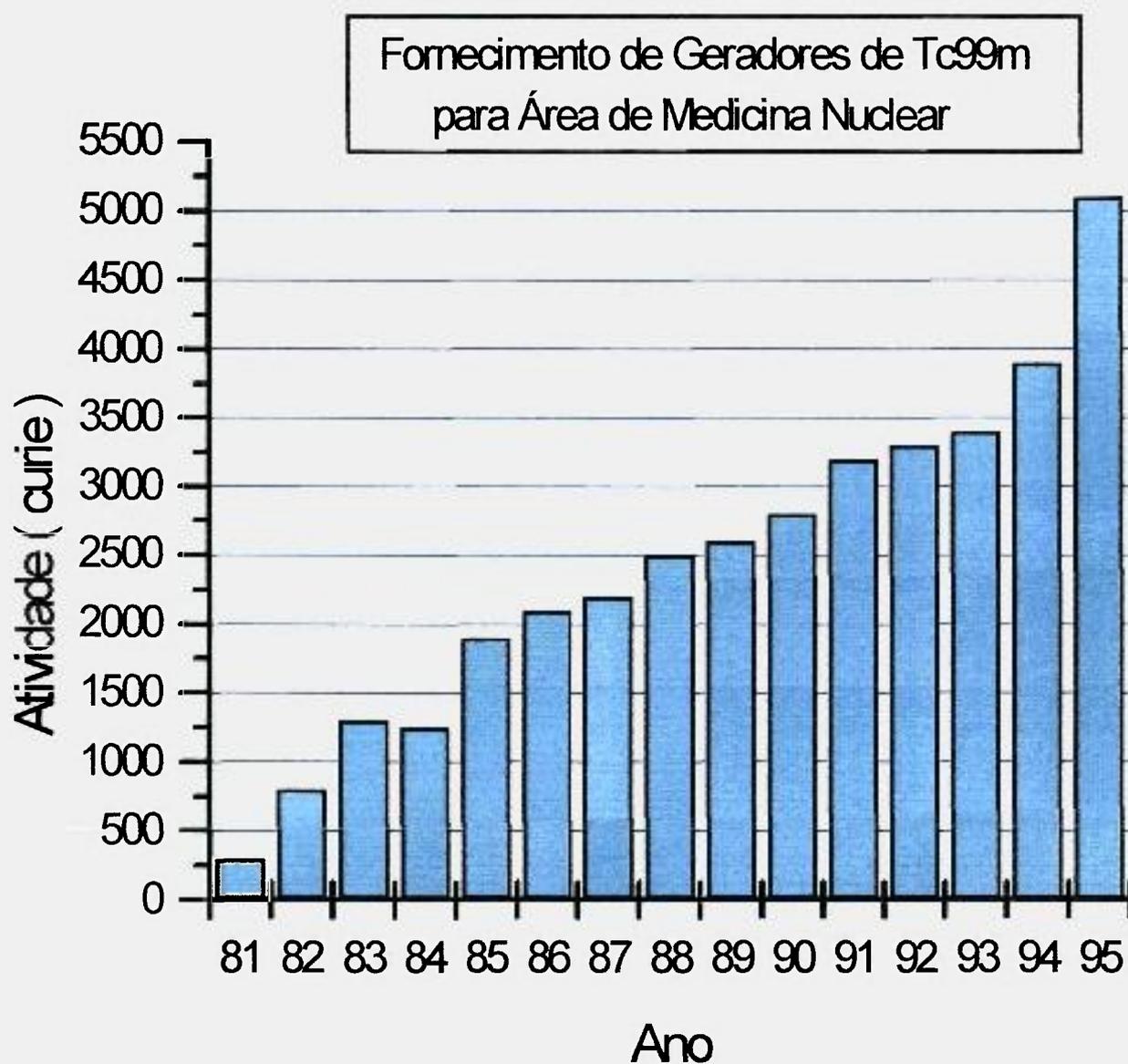


Figura 1- Fornecimento de Geradores de Tecnécio-metaestável pelo IPEN

A seguir são citados alguns radiofármacos marcados com o ^{99m}Tc e os respectivos órgãos que são analisados[6,18].

RADIOFÁRMACOS	→	ÓRGÃOS
Dietilenotriaminapentaacetato (DTPA)	→	Função renal (razão de filtração)
Gluconato	→	Rim
Albumina de soro humano (HSA)	→	Cavidade do Coração
Albumina de soro humano (microesfera)	→	Pulmão
Mercaptoisobutirato	→	Fígado, tracto biliar
Monofluorofosfato	→	Ossos
Estanho coloidal	→	Fígado
Tetraciclina	→	Rim (miocárdio)

Os geradores de tecnécio são produzidos com diversos valores de atividade, de 250mCi até 2000 mCi de acordo com a necessidade médica de cada clínica.

Para as análises dos diferentes órgãos, as clínicas utilizam-se de diferentes valores de atividade total para a análise de cada órgão, conforme citado abaixo[14].

ATIVIDADES RECOMENDADAS EM ADULTOS (70 Kg).

- cintilografia do cérebro e ossos: 10 a 20 mCi
- cintilografia da tireóide: 1 a 10 mCi
- cintilografia das glândulas salivares: 1 a 5 mCi
- estudos de “pool” de sangue: 10 a 20 mCi
- cintilografia real: 5 a 15 mCi
- cintilografia do fígado e baço: 3 a 5 mCi
- cintilografia do pulmão: 3 a 5 mCi.

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Trazer uma contribuição aos estudos para a produção do ^{99}Mo , de modo a suprir a demanda nacional deste radioisótopo.

OBJETIVO ESPECÍFICO DESTE TRABALHO

Estudos de recuperação e purificação do urânio não fissionado, utilizado nos alvos para a produção do ^{99}Mo .

2.1.1 - OBTENÇÃO POR FISSÃO

No método por fissão de urânio, utiliza-se alvos compostos de placas de uma liga de urânio/alumínio de composição aproximada UAl_3 , contendo 1 grama de ^{235}U enriquecido à 93% e 13 g de alumínio.

Para a produção do molibdênio 99 são necessários considerar-se as seguintes condições[19]:

- tempo de irradiação do alvo - 7 dias sem interrupção;
- fluxo de neutrons - 5.10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ ;
- tempo de resfriamento - 10 horas;
- início do processamento - 12 horas após irradiação;
- número de alvos em cada campanha de produção - 6.

Neste caso o ^{99}Mo obtido, como já citado anteriormente, possui atividades muito elevadas quando comparada pelo método de irradiação do ^{98}Mo natural.

2.2 PROCESSAMENTO DO ALVO

A metodologia baseia-se no fato de que durante a dissolução dos alvos, em meio básico com NaOH de 3 a 6 M, o urânio não é dissolvido e apenas o molibdenio e alguns produtos de fissão são solubilizados. Após a dissolução dos alvos a serem recuperados e sua posterior filtração, o precipitado contendo 99% do urânio não fissionado e não solubilizado é retido em um filtro sinterizado de aço inox, junto com óxidos insolúveis de terras raras, alguns produtos de fissão como Zr, Nb, Ru e Rh, mais emissores α de Np e Pu, além de diuranatos de sódio formados[19].

O processo de recuperação do Urânio deste trabalho, baseia-se no método desenvolvido por Sameh e colaboradores[22] indicado na Fig. 2.

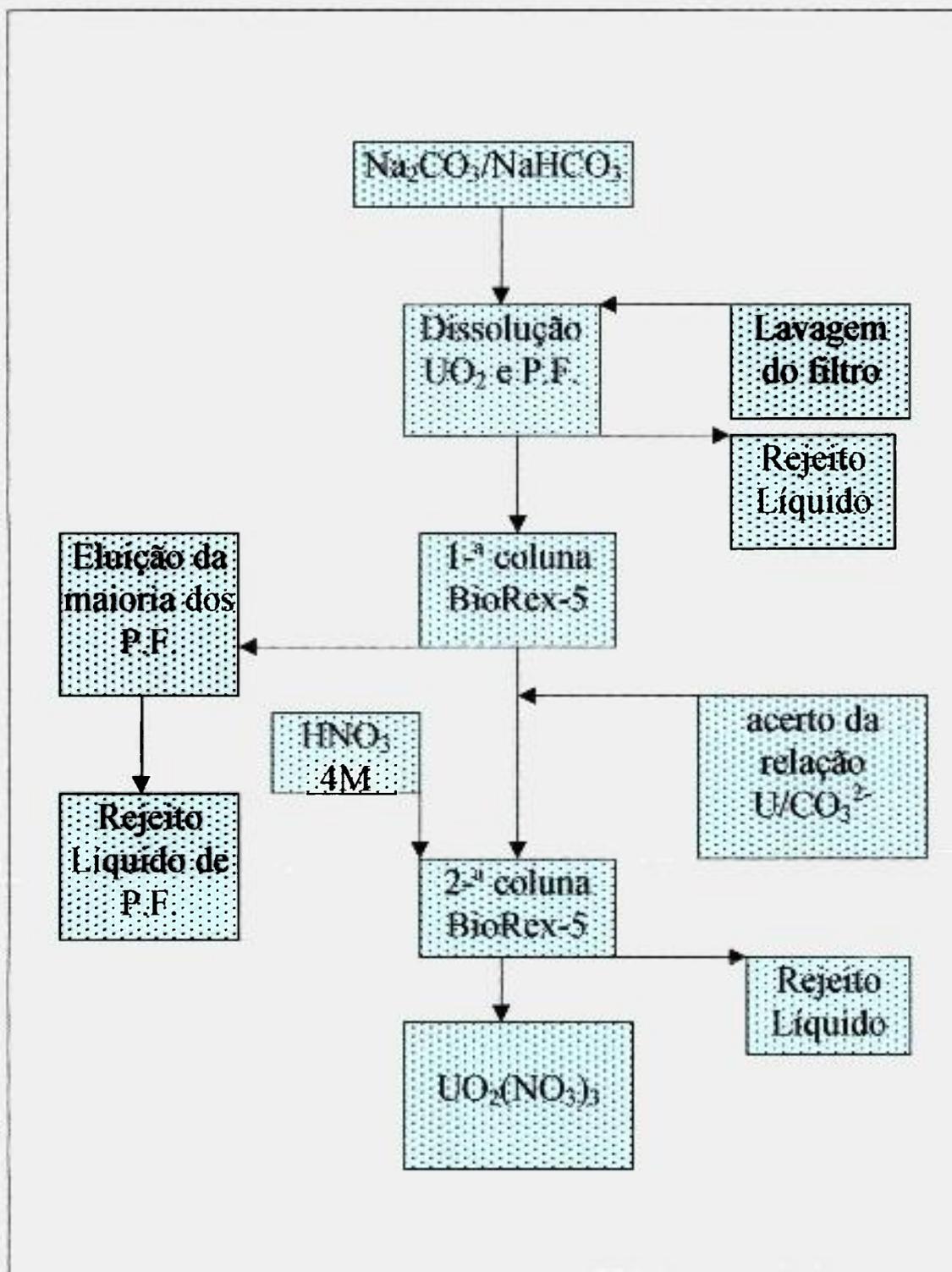
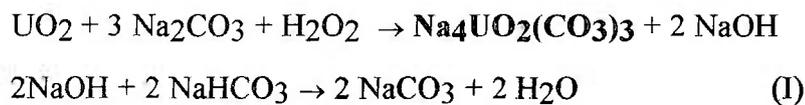


Figura 2. Fluxograma do Procedimento Químico[22].

As melhores condições para a recuperação do urânio, em meio carbonato/bicarbonato de sódio utilizando H₂O₂ como agente oxidante são descritos na literatura [23,24].

Deste modo, havendo a formação de um complexo carregado negativamente, tricarbonato de urânio, UO₂(CO₃)₃⁴⁻, de acordo com as reações a seguir:



No entanto, a solubilidade limite do urânio em meio carbonato (40g/l) é compensada por vários outros fatores[25], tais como:

- Alta descontaminação do urânio, a dissolução carbônica é muito seletiva para o urânio, impedindo que elementos como Np e Pu sejam dissolvidos[26];
- Condições seguras de processamento, devido as soluções carbonatadas não serem corrosivas;
- Descontaminação cromatográfica da solução de urânio de modo econômico e rápido, obtendo o urânio sob uma forma compacta.

A etapa de descontaminação da solução é realizada via troca iônica, utilizando-se 2 colunas com resina aniônica Bio-Rex5 condicionada na forma CO₃²⁻. Na primeira coluna ocorre a retenção dos produtos de fissão contaminantes, os quais são eluídos com solução de HNO₃ 4M. A seguir, muda-se a relação U/CO₃²⁻ conseguindo a retenção do urânio na forma de um íon complexo de tricarbonato de urânio quadrivalente na segunda coluna. A eluição é realizada com HNO₃ 4 M [22]. A fase final de purificação do Urânio, a qual não consta do programa deste trabalho, é obtida por cromatografia de extração, utilizando uma coluna levestrel (TBP em matriz macroporosa) retendo o urânio e eliminando os produtos de fissão remanescentes, numa modificação do Processo Purex[27,28].

2.3 URÂNIO - HISTÓRICO

O elemento urânio foi descoberto em 1789 por M. H. Klaproth, obtendo o trióxido de urânio (UO_3) a partir de um mineral conhecido como pechblenda, onde sua composição química não era muito bem conhecida[29].

Em 1841, o químico francês Peligot conseguiu obter, pela primeira vez, o metal em pó e batizou-o com o nome de Urânio.

O Urânio, dentre os elementos naturais da crosta terrestre, é o que possui maior peso atômico (238,03); seu peso específico é de 18.7 g/cm^3 com ponto de fusão de 1.100 graus centígrados.

Na natureza é constituído por 3 isótopos: ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U nas proporções de 99,27% , 0,72% e 0,006% respectivamente[29].

O ^{238}U , maior constituinte do urânio natural, é considerado como um isótopo fértil, ou seja, pode dar origem a outro elemento por meio de reação nuclear induzida, formando o ^{239}Pu que é um isótopo fissil.

Enquanto o ^{235}U , é um isótopo fissil, podendo ser utilizado na fabricação do elemento combustível nuclear, seja para a produção de energia ou para a obtenção de outros elementos oriundos da sua fissão, como o ^{99}Mo .

O urânio, na natureza, é encontrado em minerais sob a forma de complexos devido a sua grande facilidade de complexação. As formas sob as quais o urânio pode ser encontrado são: óxidos, silicatos, fosfatos, vanadatos, arseniados, carbonatos, molibdatos e seleniados.

Na extração de minérios de urânio, utiliza-se o processo de lixiviação, ou seja, a dissolução do minério. Esta tanto pode ser uma lixiviação ácida como básica, desta decisão dependerá a composição do minério a ser extraído.

No caso de minérios que possuam carbonato em sua composição, os quais geralmente estão combinados com cálcio, magnésio e sódio, a lixiviação será básica, utilizando soluções carbonatadas de sódio ou amônio[30,31].

Nestes casos serão formadas soluções contendo o urânio como carbonato complexos, podendo separá-lo de outros elementos que não serão dissolvidos no meio.

O conhecimento sobre os compostos formados com urânio começou a partir de 1.915 na África, estendendo-se no decorrer dos anos. Na década de 40, houve um grande aumento com a aplicação da energia nuclear, passando-se a conhecer melhor suas propriedades e características [32].

Para este trabalho, a propriedade de complexação é de grande valia, baseando-se na solubilidade dos compostos para a sua separação de outros elementos, ou na coloração dos compostos para determinações espectrofotométricas.

2.4 O ÍON COMPLEXO TRICARBONATO DE URANILO

2.4.1 Formação do íon tricarbonato de urânio

O carbonato é um importante constituinte da água natural e um forte complexante para Urânio (VI). Os complexos carbonato são tipicamente formados pelo íon urânio UO_2^{2+} , tendo um papel importante na tecnologia química do urânio.

O grupo carbonato ocupa um dos primeiros lugares na série da ordem de deslocamentos dos ligantes $\text{CO}_3^{2-} \geq \text{O}_2^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- \geq \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, isto indica uma grande estabilidade dos complexos de carbonato de urânio [33].

Urânio (VI) tem uma coordenação química dominada pelas propriedades do íon urânio, UO_2^{2+} , que quase sempre é linear e absolutamente estável cineticamente e termodinamicamente [34].

O íon carbonato tem uma configuração planar e representa um triângulo regular devido as ligações C- O e o comprimento entre eles, ser de 1,25Å. O íon carbonato ocupa duas posições de coordenação nos compostos de carbonato de urânio e forma um anel de quatro membros com o íon urânio, conforme mostrado na figura 3.

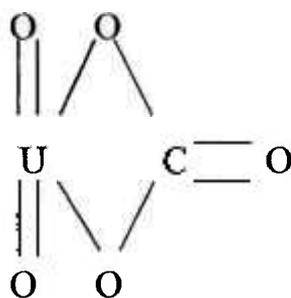
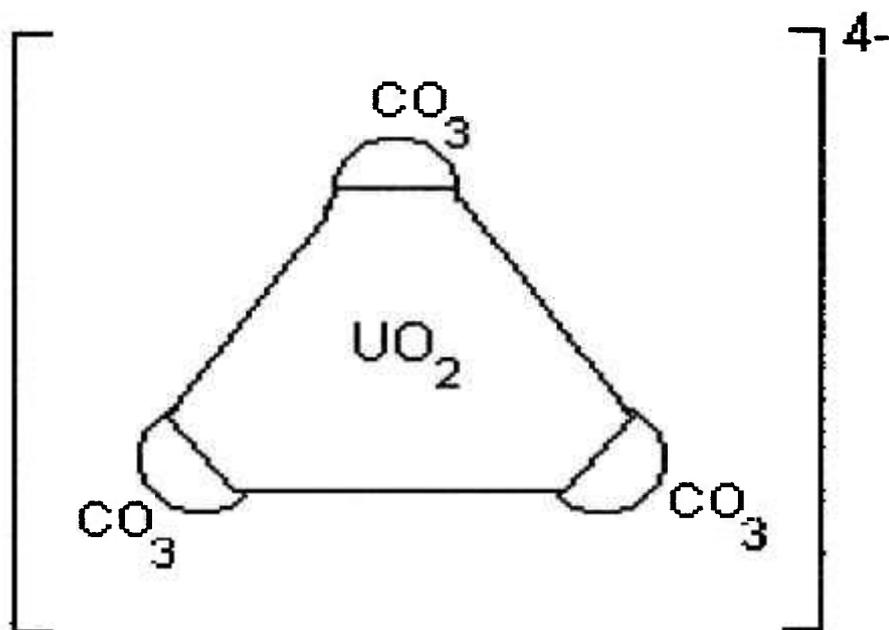


Figura 3- Representação esquemática da ligação entre o íon UO_2^{2+} e o íon CO_3^{2-}

As propriedades dos compostos de carbonato de urânio indicam certa importância da sua estrutura, a qual pode formar compostos monocíclicos, que podem ser representados do seguinte modo:



Os grupos carbonato são situados perpendicularmente ao átomo do íon uranilo, formando uma geometria do tipo bipirâmide hexagonal [32,33].

O mais conhecido dos compostos do íon tricarbonato de uranilo é o tricarbonato de uranilo e sódio $Na_4UO_2(CO_3)_3$ o qual possui uma coloração amarela esverdeada, sendo fluorescente e estável térmicamente.

Sob a forma sólida decompõem-se entre 300 e 350 °C, e em solução aquosa é estável somente com excesso de íon CO_3^{2-} ou HCO_3^- . Podendo ser estocado por longo período sem mudanças [33].

Seu comportamento químico mostra não ser muito flexível, sendo influenciado pela variação das condições que o faz permanecer em solução ou precipitar; deste modo oferecendo um excelente método para a purificação do urânio.

As reações de sais de carbonato com o íon uranilo é um processo complicado, o qual envolve mudança na coloração da solução, evolução de gases e controle de todo o processo.

2.4.2 Estabilidade

A estabilidade do íon complexo está relacionada a dois fatores [35]:

- a) a capacidade de complexação do íon metálico envolvido, ou seja a capacidade de doar elétrons;
- b) as características do ligante.

Quanto as características do ligante, deve-se ressaltar a importância do efeito quelato, isto é, que o complexo seja formado por um ligante bidentado ou multidentado, tornando-se mais estável do que com um ligante monodentado. Pois quanto maior o número de pontos de ligação ao íon metálico (como já citado anteriormente no item 2.4.1) maior será a estabilidade do complexo.

A constante de estabilidade ou de formação do complexo tricarbonato de urânio é dada por:

$$K = \frac{\{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}\}}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3} = 2 \cdot 10^{18}$$

A estabilidade dos íons complexos variam dentro de limites amplos. Ela é expressa quantitativamente por meio da constante de estabilidade (formação). Quanto mais estável for o complexo, maior será a sua constante de estabilidade, isto é, menor será a tendência do íon complexo se dissociar em seus íons constituintes [35].

Para o tricarbonato de urânio a constante de dissociação será igual a:

$$K_{\text{dissociação}} = 1/K_{\text{formação}} = 5 \cdot 10^{-19}$$

Portanto a constante de dissociação do complexo será muito pequena quando comparada a sua constante de formação, como consequência não havendo a formação de precipitados, o que indicaria a hidrolização do complexo tricarbonato de urânio. Sendo este fato muito importante, já que nesta etapa utiliza-se altos fatores de diluição da amostra durante a etapa de purificação.

2.5 PRODUTOS DE FISSÃO - Zr , Nb , Ce , Ru

2.5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O crescimento constante da indústria nuclear nas últimas décadas, tem preocupado a opinião pública acerca dos efeitos da contaminação radioativa sobre o meio ambiente e o homem.

Este fator é grande considerando-se que são gerados rejeitos em todos os tipos de operações, necessitando de controles e tratamentos adequados, visando a segurança dos trabalhadores e da população da área.

Dentro do processo de obtenção do radioisótopo ^{99}Mo , via fissão do ^{235}U , os rejeitos característicos em termos de atividade, forma e quantidade[36] são produzidos em todas as etapas. Desde a mineração do urânio, o processamento de concentração, o enriquecimento do urânio , a montagem do alvo, a operação no reator, a dissolução do alvo, o tratamento dos gases, a separação e purificação do ^{99}Mo , a recuperação e purificação do urânio não fissionado, a produção de UF_6 e UO_2 , até a fabricação de novos alvos.

Os elementos gerados na fissão do urânio no reator, os quais são chamados de produtos de fissão, são considerados contaminantes. Estes elementos possuem elevada secção de choque e atuam como absorvedores de neutrôns. Portanto a menor presença destes produtos de fissão é indesejável na fabricação de novos alvos, pois estariam diminuindo a quantidade de neutrôns utilizados durante o processo de fissão do urânio [37].

De acordo com a literatura [19] os produtos de fissão contribuem muito pouco em termos de quantidade de massa referente à massa inicial do urânio. Para cada 1 grama de urânio enriquecido, após a fissão são gerados 13 mg de produtos de fissão.

Para cada produto de fissão gerado tem-se várias frações de atividade específica , seja em curie ou em bequerel ,as quais são quantificadas em todas as etapas do processo de obtenção do ^{99}Mo , que é o produto de fissão de interesse.

Para os ensaios de dissolução dos óxidos dos produtos de fissão Zr, Nb, Ce e Ru, obteve-se como referência o trabalho realizado por ENDO et al (1.992) [19], o qual baseou-se em valores de atividade específica dos principais isótopos dos elementos citados acima, obtidos pelo programa ORIGEN-II[38] calculados para a fissão de 1 grama de urânio com tempo de irradiação de 7 dias , fluxo de nêutrons de $5.10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e tempo de resfriamento equivalente a 12 horas antes do processamento.

Os valores de atividade específica em Bequerel e massa em mg dos isótopos destes elementos , estão relacionados a seguir na tabela 2.

Para o cálculo das massas utiliza-se as seguintes equações:

$$A = N * \lambda \quad \text{e} \quad \lambda = 0.693 / T_{1/2 \text{ vida}} \quad , \text{ onde:}$$

A = atividade específica em Bequerel

N = número de átomos

λ = constante de decaimento

$T_{1/2 \text{ vida}}$ = tempo de meia-vida em dias

A escolha por estes elementos é devido ao fato que estes são os mais difíceis de serem separados do urânio não fissionado [39].

Tabela 2 - massa dos produtos de fissão após 12 horas de resfriamento

Isótopos	Ativ. Específica	Massa (mg)	T _{1/2 vida} (dias)
⁹⁵ Zr	1,92558	1,53000E12	64,00000
⁹⁷ Zr	0,16539	1,17000E13	0,70400
^{95m} Nb	4,07484E-4	5,74000E9	3,61000
⁹⁵ Nb	0,08099	1,17000E11	35,20000
⁹⁶ Nb	2,76495E-5	1,43000E9	0,97300
^{97m} Nb	1,54676E-4	1,11000E13	6,94000E-4
⁹⁷ Nb	0,01257	1,25000E13	0,05000
¹⁰³ Ru	0,99711	1,19000E12	39,30000
¹⁰⁵ Ru	0,00213	5,30000E11	0,18500
¹⁰⁶ Ru	0,14534	1,80000E10	368,00000
¹⁴¹ Ce	2,53269	2,67000E12	32,50000
¹⁴³ Ce	0,5964	1,46000E13	1,38000

2.5.2 COMPLEXAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO

Considerando-se que o método baseia-se na diferença de solubilidade dos elementos Zr, Nb, Ce e Ru no meio utilizado para a dissolução do urânio, ou seja Na_2CO_3 e NaHCO_3 , avaliou-se na literatura a formação dos possíveis complexos no meio de dissolução, assim como no meio de eluição com HNO_3 e com o agente oxidante H_2O_2 . As respectivas solubilidades estão citadas abaixo na tabela 3 : [40,41,42].

Tabela 3 - Solubilidade dos elementos Zr, Nb, Ce e Ru em diversos meios.

Elemento	Solúvel em	Insolúvel em
Zr	Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	H_2O
	HNO_3 15 Molar (passivamente)	HCl 6 Molar
	H_2SO_4	NaOH 6 Molar
	HF	
	H_2O_2	
	Água régia	
Nb	Fusão com hidróxidos alcalinos	HCl
	Agentes oxidantes	HNO_3
	Levemente solúvel em soluções alcalinas	água régia
	Soluções diluídas de metais alcalinos	H_2O
	fortes	H_2SO_4 (quente)
	HF	
Ce	Levemente solúvel em carbonatos alcalinos	
	Soluções alcalinas	
	Ácidos concentrados ou diluídos	
Ru	Concentrados alcalinos	ácidos
	Hipocloreto	água régia

2.5.2.1 Zr [43]

Nos estudos realizados, não há nenhuma evidência da formação de íon complexo carbonato de zircônio ou de zirconila. Entretanto, há a formação de hidróxido de zircônio $ZrO_2 \cdot H_2O$, o qual absorve CO_2 da atmosfera ou sob a adição de gás CO_2 pode formar $3ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$ (floculante branco) que se dissolve em excesso de carbonato.

Entretanto quando uma solução de hidróxido de zircônio é fervida juntamente com uma solução de hidrogenocarbonato de amônio, há a deposição de um pó branco. Este soluto é identificado como carbonato de zircônio e amônio, e o mesmo ocorre para os metais sódio e potássio.

O zircônio sob a forma de óxido (ZrO_2) sob o estado de oxidação +4 pode formar $Zr(CO_3)_4$ em meio carbonato[44].

Em meio de peróxido de hidrogênio(0,0115 Molar) o zircônio pode complexar-se em aproximadamente 63% e em meio de ácido nítrico de 20 a 30 % podendo formar $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ou $ZrO(NO_3)_2$ sob a forma de zirconila com concentrações de 2.0 e 1.2 Molar respectivamente[45].

2.5.2.2 Nb

Nos estudos realizados, não se encontrou nenhum dado referente a complexação do nióbio em meio carbonato/bicarbonato, peróxido de hidrogênio ou ácido nítrico ou sobre sua caracterização como composto [46].

2.5.2.3 Ce [47]

Para o elemento cério encontrou-se uma série de informações sobre seu comportamento em meio carbonato onde o cério, assim como as terras raras possuem uma grande facilidade de complexação no meio estudado.

O carbonato ceroso ($Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$) identificado por L.N.Vauquelin et al e posteriormente por P.T.Cleve [47], é formado facilmente mas pode decompor-se em altas temperaturas formando óxido cerosocérico, que em excesso de ar forma óxido cérico.

Posteriormente S.Jolin [47] descreveu carbonato ceroso de sódio, $2Na_2CO_3 \cdot Ce(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ como um pó amorfo, obtido pela mistura de uma solução de um sal ceroso dentro de uma solução fervente de $NaHCO_3$.

Quando H_2O_2 é adicionado à uma solução de carbonato ceroso em uma solução de K_2CO_3 , ocorre oxidação do cério e surge uma coloração vermelha. Aumentando a relação de H_2O_2 a intensidade da coloração aumenta até atingir um máximo onde surge um precipitado laranja-amarelo ou marrom-avermelhado. Deste modo todo o cério pode ser removido da solução.

Um comportamento similar pode ser obtido com uma solução de carbonato cérico por oxidação com H_2O_2 . Neste caso forma-se um precipitado de CeO_4 (tetróxido de cério) que é instável.

Quando a solução de carbonato cérico entra em contato com uma solução de K_2CO_3 , há a liberação de O_2 e surge um cristal vermelho sangue de carbonato percérico de potássio $CeO_3(CO_3)_3 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$.

Não é possível preparar carbonato percérico de sódio pelo método realizado com potássio, provavelmente devido a sua própria baixa solubilidade em Na_2CO_3 . Entretanto se a solução é tratada com excesso de Na_2CO_3 sólido e evaporada em vácuo, forma-se cristais

bem definidos de carbonato percérico de sódio de composição $Ce_2O_4(CO_3)_2 \cdot 4Na_2CO_3 \cdot 30H_2O$.

Este composto a temperatura ambiente hidroliza-se e em contato com grandes quantidades de água decompõe-se completamente como uma formação gelatinoso de coloração laranja-vermelho.

De acordo com Queiroz [48], o Cério quando está sob o estado de oxidação $+3$ e em contato com H_2O_2 , é oxidado a Ce^{4+} , sofre hidrólise e precipita, isto sob a forma de cloreto de cério III e o mesmo comportamento em soluções de bicarbonato ou carbonato de potássio [49].

Para o estado de oxidação do Ce^{4+} a solubilidade em meio aquoso não pode ser relatada de maneira simples, em meio nítrico de baixas concentrações este pode formar espécies do tipo $[Ce(NO_3)_3]^+$. Entretanto se o ânion possuir cargas entre A^{2-} e ou A^{3-} , por exemplo: CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , as forças interiônicas de atração são suficientemente grandes para reduzir a solubilidade[50].

Entretanto pode haver a complexação em meio carbonato do Ce^{+4} formando espécies como $Ce(CO_3)_2$ [49].

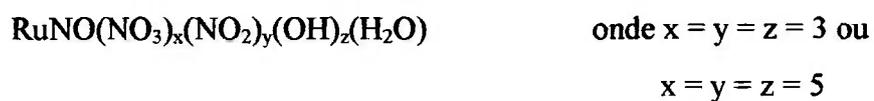
2.5.2.4 Ru [51]

Nos estudos realizados, não encontrou-se nenhum dado referente a complexação do rutênio em meio carbonato/bicarbonato.

Entretanto este forma complexos em meio HNO_3 e sofre redução em meio H_2O_2 .

O óxido de Rutênio IV , quando dissolvido em HNO_3 diluído resulta numa solução vermelha intensa sob redução com H_2O_2 . A evaporação da solução à secura, produz um sólido higroscópico, e o estudo desta solução revelou que o rutênio está no estado de oxidação IV, e que os íons NO_3^- não estavam complexados ao metal sendo sugerido que estivesse sob a forma de $[\text{Ru}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}][\text{NO}_3]_{4-x}$.

Entretanto , em outros estudos realizados [52] notou-se que o elemento rutênio pode formar compostos sob a forma de complexo nitrosilrutênio o qual pode possuir uma fórmula geral como a seguir:



ou sob a forma de trinitrato de nitrosilrutênio ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$).

2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA O CONTROLE DOS ELEMENTOS U,Zr,Nb,Ce e Ru.

Para isto, utilizou-se de algumas técnicas como: volumetria por oxidação-redução para controle dos materiais de urânio; espectrometria alfa para verificação do comportamento do urânio na coluna aniônica utilizando traçador radioativo e espectrometria de massa com plasma indutivo para as análises dos elementos Zr, Nb, Ce e Ru.

2.6.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR OXI-REDUÇÃO

Neste trabalho utilizou-se a técnica de volumetria por oxidação-redução para o acompanhamento de todas as etapas do processo.

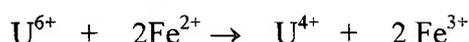
Verificou-se através de análises comparativas de volumetria por oxidação-redução [53,54] uma metodologia mais rápida e fácil para a obtenção dos dados, tendo-se como ponto de partida o método de oxidação-redução utilizado pelo departamento de análises químicas.

O departamento de análises químicas, utiliza-se de uma técnica de volumetria por oxidação-redução[54] para a determinação da concentração de urânio muito lenta, tanto na preparação das amostras quanto nas análises.

Optou-se por outro método de volumetria, visto que a metodologia estudada por DAVIES[53], apresenta maior facilidade na preparação das amostras e a análise ser muito mais rápida do que o outro método anteriormente utilizado.

2.6.1.1 Análise volumétrica de Urânio por oxi - redução com $K_2Cr_2O_7$ 0,025 N [53].

Este método baseia-se na redução de U^{6+} a U^{4+} em meio fortemente ácido, contendo ácido fosfórico concentrado e ácido sulfâmico, conforme a reação:

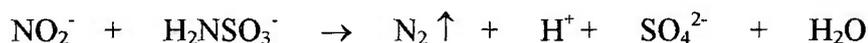


O reagente ácido sulfâmico é utilizado para remover o ácido nitroso formado durante o procedimento, o que poderia oxidar o U^{4+} e o Fe^{2+} ; além disso, se a quantidade desse reagente for insuficiente, o meio não estará condicionado para sensibilizar o indicador e provocar a mudança de cor na solução no ponto de equivalência.

Os íons de Fe^{2+} em excesso são oxidados por ácido nítrico na presença de Mo^{6+} que atua como catalisador; de acordo com as reações abaixo:



Nesta etapa ocorre a produção de uma coloração marrom escura que logo é seguida da evolução de gás incolor, conforme a reação:



Quase ao mesmo tempo ocorre o desaparecimento da coloração marrom, permanecendo uma coloração entre branca a verde piscina, dependendo da concentração da amostra.

Todo este processo ocorre no intervalo de aproximadamente 30 segundos, conforme observado.

A seguir, o U^{4+} é titulado diretamente com uma solução oxidante de $K_2Cr_2O_7$ 0,025 N, até o ponto de equivalência visualizada por uma coloração violeta intensa devido ao indicador difenil aminosulfonato de bário.

A presença de íons nitrato acima de 50 milimoles faz com que o indicador tenha uma resposta lenta, levando a resultados incorretos.

A temperatura ambiente neste procedimento não causa interferências durante a análise, pois na diluição da solução a temperatura interna atinge valores de até 40 °C.

O tempo de titulação após a diluição da solução não pode ultrapassar o intervalo de até 10 minutos, devido a degradação do indicador.

Condições favoráveis onde o método de análise é aplicável:

- soluções de Urânio com concentrações no intervalo de 0 a 300 mg de Urânio;
- soluções com quantidade máxima de 50 milimoles de íons NO_3^- ;
- soluções aquosas em meio Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- e F^- de Urânio;
- soluções de Urânio em uma mistura de TBP/querosene;

e em soluções que contenham a presença de alguns íons metálicos tais como:

Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , W^{6+} , Al^{3+} (até 200 mg) e em até aproximadamente 100 mg de Pu^{4+} e Ti^{3+} (sendo este valor para cada um separadamente).

Condições desfavoráveis onde o método de análise não é aplicável:

- soluções contendo V, Br, I, Ag e Sn que ocasionam sérias interferências na análise;
- soluções com quantidades elevadas de íons metálicos que mascaram a mudança de cor do indicador no ponto final da titulação.

2.6.2 CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

2.6.2.1 Conceitos Gerais[55]

A técnica de cromatografia de troca iônica foi descoberta por Thompson e Way em 1850, mas somente em 1903 foi utilizada em análises cromatográficas.

Troca iônica define um mecanismo de separação que depende da capacidade de troca ocorrente entre íons. Devido a estas propriedades de troca de íons, estes podem ser chamados de trocadores aniônicos ou catiônicos.

Os trocadores aniônicos têm como interesse a fixação do elemento sob a forma de um íon ou um complexo aniônico. Estas resinas podem ser do tipo forte (aminas quaternárias), fracas (aminas terciárias) ou moderadas (possuem ambas aminas quaternárias e terciárias).

Os trocadores catiônicos, têm como interesse a fixação do elemento sob a forma de um cátion ou um íon complexo catiônico. Estas podem ser do tipo forte (sulfônicas) ou fraca (carboxílicas).

A estrutura de uma resina, seja aniônica ou catiônica, deve ser vista como parte fundamental, pois deve possuir um íon grande permeável , insolúvel nas soluções utilizadas, que não se dissemine, obtido na forma de um polímero de rede cruzada tridimensional. Esta estrutura está associada a um íon oposto, de carga oposta menor, de livre ação em migrar para dentro e para fora da estrutura cruzada tridimensionalmente, obtendo assim condições de troca iônica.(56).

Um fator que deve ser levado em consideração referente a resina, consiste quanto ao diâmetro de seus grãos, pois com a diminuição do grão da partícula ocorrem os seguintes efeitos:

- Diminuição do tempo requerido para atingir o equilíbrio;
- Diminuição da vazão;
- A eficiência de um dado volume de resina aumenta.

O tamanho das partículas das resinas de Grau Analítico são geralmente empregados como a seguir, com faixas específicas designadas por mesh seco.

20 - 50 mesh : razão de fluxo rápido para aplicações preparativas muito grandes

50 100 mesh : razão de fluxo rápido para aplicações preparativas e analíticas

100 - 200 mesh : materiais padrões para aplicações analíticas

200 - 400 : para alta resolução em aplicações analíticas

➤ 400 mesh : para resolução extremamente alta em aplicações analíticas., podendo ser utilizadas pressões moderadas para acelerar a razão do fluxo e adquirir altas velocidades de separação (57).

Na tabela 4, são apresentados os diâmetros de partículas usualmente utilizados.

Tabela 4 - Equivalência entre os diâmetros das partículas

Unidade (mesh)	Diâmetro da partícula (mm)
20 - 50	0.84 - 0.297
50 - 100	0.297 - 0.149
100 - 200	0.149 - 0.074
200 - 400	0.074 - 0.038
> 400	< 0.038

Um outro fator que deve ser levado em consideração é o tipo de resina ,o seu grupo funcional e a carga do íon a ser fixado, pois quanto maior a carga do íon , este terá maior facilidade em fixar-se na resina (35).

2.6.2.2 Coeficiente de Distribuição

O coeficiente de distribuição (Kd) é uma medida direta da extensão da troca pela qual o íon é removido da solução pelo trocador.

A velocidade com que dois constituintes se separam em uma coluna, contendo resina, é determinada pela razão dos seus respectivos coeficiente de distribuição, dado por:

$$K_d = \frac{\text{Quantidade de soluto na resina}}{\text{Peso da resina (g)}} \bigg/ \frac{\text{Quantidade de soluto na solução}}{\text{Volume da solução (cm}^3\text{)}}$$

2.6.2.3 Propriedades físicas e químicas da resina BioRex-5 [57]

O trocador aniônico básico intermediário BioRex-5 contém primariamente grupos amino terciário, mas também contém grupos amino quaternário na rede de polialquilleneamina. Quando a resina é regenerada com base, os grupos amino quaternário estarão na forma hidróxido enquanto os grupos amino terciários estarão na forma de base livre.

grupos de troca : $R-N(CH_3)_2HCl$ & $R-N(CH_3)_2C_2H_4OH$

estabilidade térmica : Boa até 60 °C

estabilidade a solventes (álcoois, hidrocarbonetos, etc.) : Boa

estabilidade à oxidação internamente : Boa

estabilidade à redução : Excelente

designação do mesh seco : 100 - 200

forma iônica : clorídrica

capacidade de troca (meq/ml e meq/g) : 2.5 e 8.8

diâmetro das partículas (microns) : 75 - 150

percentagem de água : 50 - 58

densidade nominal (g/cm³) : 0.7

pH - faixa de operação : 0 - 9

forma física : pedaços esféricos

resinas equivalentes : A-30B (Duolite), IRA 47 (Amberlite)

2.6.3 ESPECTRÔMETRIA ALFA

2.6.3.1 Conceitos Gerais

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectrometria alfa para a avaliação do comportamento do traçador ^{233}U nas colunas de cromatografia de troca iônica.

A técnica de espectrômetria alfa é muito sensível e utilizada na determinação qualitativa e quantitativa dos elementos actinídeos emissores de radiação alfa.

A precisão das análises depende de vários fatores como: o grau de absorção da partícula pelo detetor, a geometria do detetor, dos equipamentos auxiliares e suas características e da qualidade da fonte alfa [58].

Os equipamentos eletrônicos auxiliares devem apresentar boa linearidade, estabilidade e capacidade de realizar contagens rápidas fornecendo análises detalhadas dos espectros para um intervalo grande de energia [59].

Dentre vários tipos de detetores para a medida de fontes de emissão alfa, destaca-se o detetor semicondutor de barreira de superfície, o qual é utilizado para a detecção das partículas alfa através da geração de um campo elétrico com excesso de corrente de fuga.

As amostras para este tipo de análise, devem ser preparadas em superfícies lisas de modo a formar um filme fino e uniforme, evitando-se com isto problemas de auto absorção [60].

A seguir na figura 4 é mostrado o fluxograma simplificado dos equipamentos necessários para a análise por espectrômetria alfa com detetor de barreira de superfície.

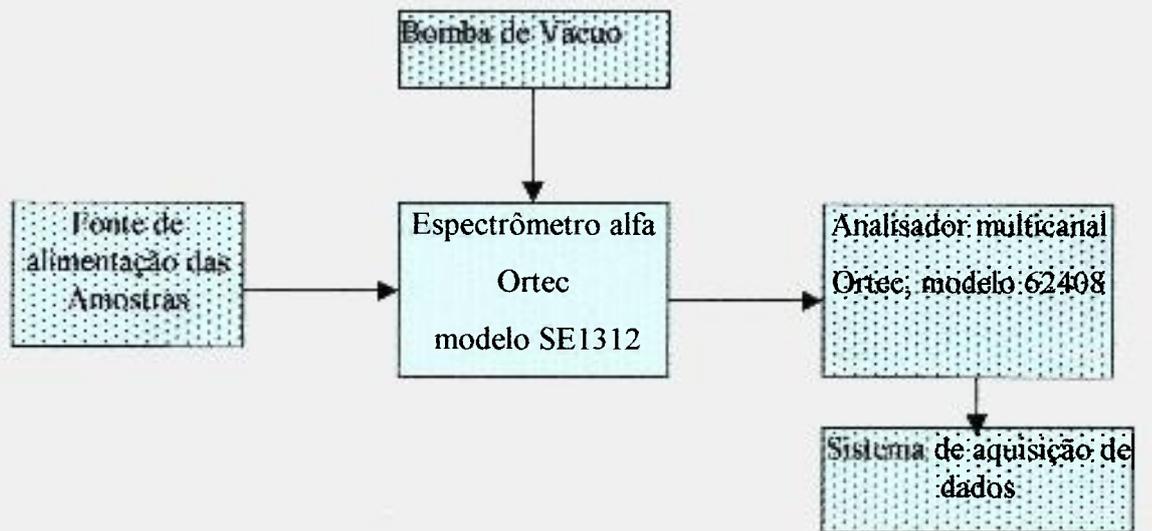


Figura 4 - Fluxograma do sistema de medida de atividade alfa.

2.6.4 ESPECTRÔMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVO - ICP-MS

2.6.4.1 considerações gerais

Neste trabalho utilizou-se a técnica de ICP-MS para a avaliação dos elementos zircônio, nióbio, cério e rutênio nas etapas de dissolução e separação por cromatografia de troca iônica.

Desde a década de 60 tem-se utilizado o plasma indutivamente acoplado (ICP) a espectrometria de emissão atômica. Entretanto nos anos 70 começou a utilização da técnica do ICP com a vantagem do acoplamento com a espectrometria de massa, conhecida como ICP-MS, a qual nos anos seguintes tornou-se como uma técnica analítica das mais poderosas especialmente por causa de sua alta sensibilidade em análises de traços e ultratraços[61].

O princípio da técnica de ICP-MS é representado esquematicamente pela figura 5 abaixo:

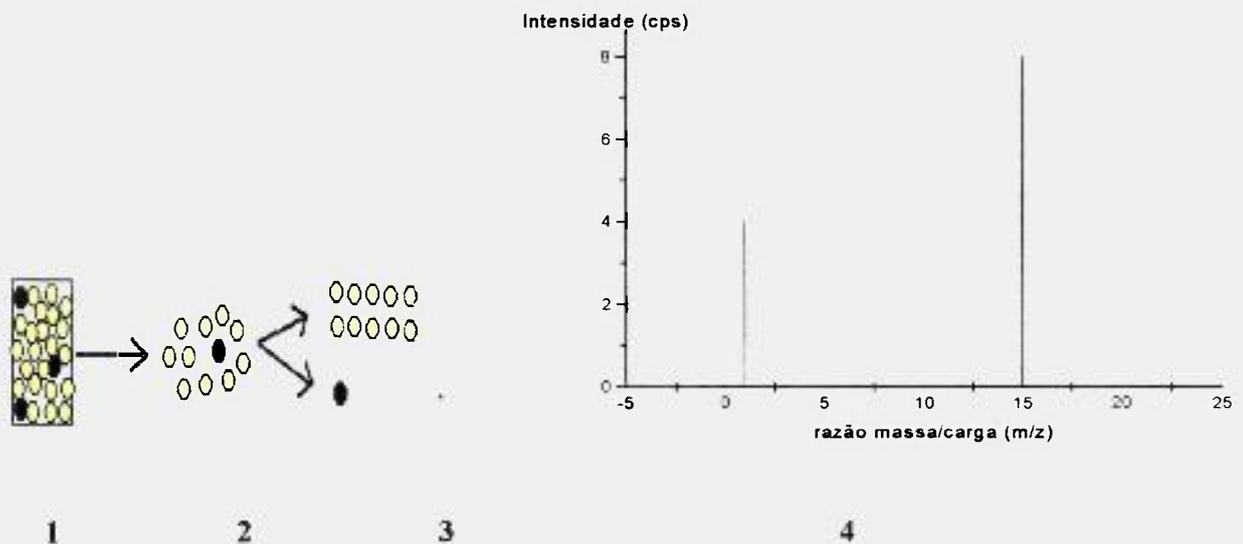


Figura 5 - Princípio do ICP-MS.

A amostra líquida (1) é continuamente aspirada e transformada em uma nuvem de vapor finamente dispersa para o interior de um plasma de argônio . A vaporização instantânea da amostra, em excesso de temperatura 5000 K causa a atomização e a ionização (2). No espectrômetro de massa, os íons dos elementos são separados de acordo com suas razões de massa/carga (m/z) (3) atingindo a região de vácuo do analisador de massa onde é detectado (4), mostrando o resultado em valores de intensidade, contagens por segundo (cps).

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivo é muito utilizada em diversas áreas de conhecimento[72] , com amostras originárias de diferentes tipos de matrizes para a determinação multi elementar qualitativa e quantitativa de forma rápida, sensível e precisa.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

Chapa aquecedora com agitação magnética - Quimis, modelo Q.261,2;

Cronômetro Renê Graf;

Chapa Aquecedora Sybron/Termolyne, modelo nuovaII;

Manta Aquecedora Fisaton, modelo 102;

Variador de tensão Quimis;

Mufla Quimis, modelo 318-24;

Estufa de Secagem e esterilização Fanem, modelo 315-SE;

Colunas de troca iônica, de vidro, com 12 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro interno;

Colunas de troca iônica, de Quartzo, com 26 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro interno;

Reservatório de vidro com capacidade para 200 ml de solução;

Balão de fundo redondo, de vidro, com três saídas superiores e capacidade de 1000 ml;

Balão de fundo chato, de vidro, com uma saída superior e capacidade de 500 ml;

Termômetro de vidro ;

Bastão magnético;

Condensador de vidro liso;

Difratômetro de Raio-X Rigaku, modelo Geiger-Flex;

Espectrômetro alfa Ortec, modelo SE1312;

Analizador multicanal Ortec, modelo 62408;

Amplificador para espectroscopia Ortec;

Estabilizador eletrônico de tensão alternada Tectrol. modelo 3000 TR-1A;

Balança eletrônica Gehaka, modelo BG2000;

Balança analítica Mettler. modelo H54AR.

3.2 REAGENTES

3.2.1 Dissolução do Urânio

Pó de Dióxido de UO_2 , natural;
Bicarbonato de Sódio PA-ACS, Synth;
Carbonato de Sódio PA anidro, Reagen;
Peróxido de Hidrogênio 30% PA, Merck;

3.2.2 Cromatografia de troca iônica

Resina de troca aniônica Bio-Rex 5, grau analítico, 100-200 mesh, Bio-Rad;
Hidróxido de Sódio PA, Merck;
Bicarbonato de Sódio PA-ACS, Synth;
Ácido Nítrico 65% PA, Merck

3.2.3 Métodos analíticos para a determinação da concentração de Urânio

Ácido Sulfâmico PA, Riedel-de Haen;
Ácido Orto-Fosfórico PA, Merck;
Ácido Nítrico 65% PA, Merck
Ácido Sulfúrico PA, Merck;
Ácido Clorídrico Fumegante PA, Merck;
Difenilaminosulfonato de Bário ,indicador redox , PA, Merck;
Sulfato Ferroso PA, Merck;
Cloreto Férrico PA-ACS, Ecibra;
Molibdato de Amônio PA-ACS, Carbo Erba;
Cloreto Mercurioso sublimado PA, Merck;
Cloreto Estanoso PA, Merck;

Dicrômato de potássio PA, Merck;

Dicrômato de potássio PA padrão volumétrico, Merck.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

3.3 METODOLOGIA

No procedimento deste trabalho experimental, estudo-se os fatores que influenciam nas etapas de dissolução do resíduo de urânio e produtos de fissão , assim como a retenção destes nas colunas de troca iônica.

As diversas etapas utilizadas neste trabalho são indicadas na figura 6

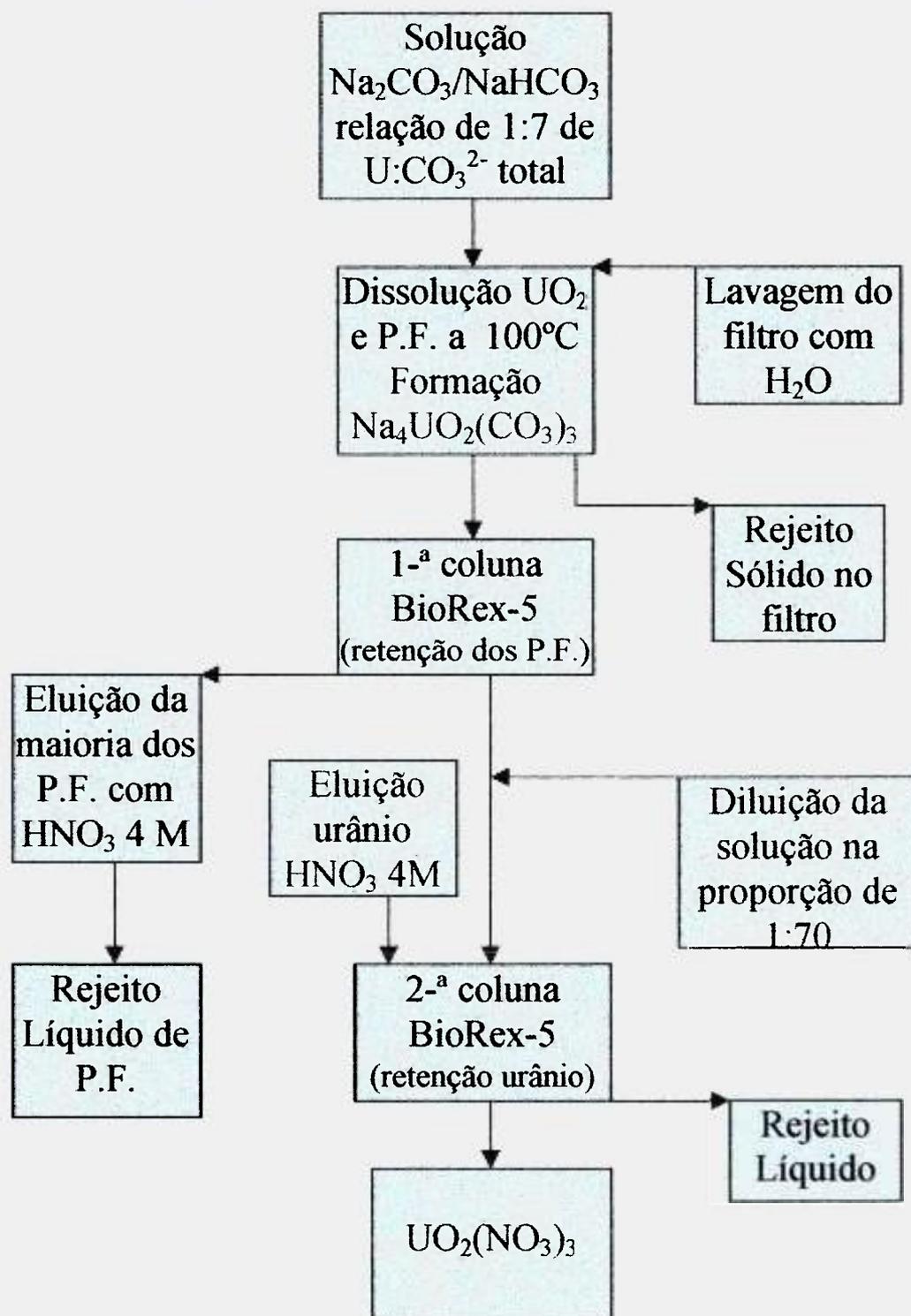
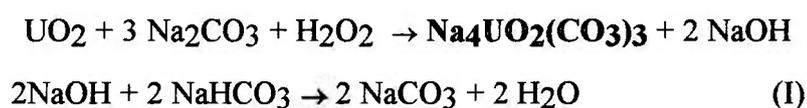


Figura 6 - fluxograma do procedimento químico adotado neste trabalho

3.3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM NA DISSOLUÇÃO DE UO₂.

Para os estudos dos fatores que influenciam na dissolução do dióxido de urânio utilizaram-se amostras simuladas de UO₂. Baseou-se na estequiometria da reação (I)



para 1,00 grama de UO₂, adicionou-se as massas equivalentes de carbonato de sódio (0,39 gramas) e bicarbonato de sódio (0,62 gramas) dissolvidas em 50 mililitros de água.

Posteriormente a adição do volume estequiométrico equivalente de peróxido de hidrogênio a 30% (0,38) ml .

Todos os reagentes foram colocados em um balão de vidro com fundo redondo e três saídas superiores com capacidade para 500 ml, adaptados a uma curva e um condensador para a condensação dos vapores. O balão foi montado sobre uma chapa aquecedora e agitadora para o aquecimento e agitação do sistema.

Ao término do tempo de reação pré determinado em cada etapa, filtrou-se a solução, acertou-se o volume em balão volumétrico e retirou-se alíquotas para análises da concentração de urânio dissolvido.

Um estudo sobre a cinética das reações de dissolução do urânio em meio carbonato e bicarbonato são apresentados e discutidos em várias referências, favorecendo uma análise complementar sobre este estudo[31,62,63].

As diversas etapas estudadas são descritas a seguir.

3.3.1.1 Influência do Tempo de reação.

Determinou-se a influência do tempo de dissolução em intervalos de tempo de 30 minutos até 8 horas para os valores de massa e volume dos reagentes de acordo com a reação estequiométrica citados no item 3.3.1.

Estes resultados podem ser observados no item 4.1.1. na página 57.

3.3.1.2 Influência da Temperatura.

Determinou-se a razão de dissolução do urânio com o aumento da temperatura à pressão atmosférica. O intervalo de temperatura variou de 25 a 100°C, sob condensação dos vapores de H₂O mantendo o volume constante. Para este sistema utilizou-se um balão de fundo redondo com três saídas superiores. Em uma das saídas laterais foi colocado um termômetro para o controle de temperatura interna na solução, na saída central adaptou-se uma curva e um condensador e a outra saída lateral foi utilizada para a retirada de alíquotas e ou adição dos reagentes.

Para o aquecimento do sistema , utilizou-se uma chapa aquecedora com sistema de agitação magnética, contendo um bastão magnético dentro do balão de reação. Utilizou-se o tempo de dissolução equivalente a seis horas de reação.

Os resultados desta etapa podem ser analisados pelo item 4.1.2, ou pela tabela 5(página 59).

3.3.1.3 Influência do Agente oxidante.

Verificou-se a influência da concentração do agente oxidante H₂O₂ na reação sob duas condições de temperaturas (25 e 80°C). As percentagens do oxidante consideradas foram de 20% acima do valor estequiométrico (0,46 ml) e 20% em condição de sub-

estequiometria (0,30 ml), adotou-se o mesmo tempo de reação do item anterior. Estes resultados podem ser analisados no item 4.1.3 na página 60.

3.3.1.4 Influência da concentração dos reagentes.

Variou-se a concentração do bicarbonato de sódio segundo as razões de U/CO_3^{2-} total de 1:3 até 1:9, em termos de equivalentes, baseando-se na reação estequiométrica (I) (anexo A página 98), mantendo-se a concentração do carbonato de sódio constante.

Os resultados desta etapa podem ser analisados no item 4.1.4 da página 62.

3.3.2 PROCEDIMENTO PARA A DISSOLUÇÃO TOTAL DO URÂNIO

Adicionou-se 1 grama de UO_2 , a massa equivalente de Na_2CO_3 (0,39 gramas) e o triplo da massa equivalente de $NaHCO_3$ (1,86 gramas) em meio aquoso de 50 ml, ao sistema de reação citado no item 3.3.1.

O sistema é aquecido a aproximadamente $80^\circ C$ quando é adicionado o volume equivalente do agente oxidante H_2O_2 (0,38 ml) no meio. Através do controle de temperatura, considerou-se o ponto de partida quando a temperatura atinge o valor de $100^\circ C$.

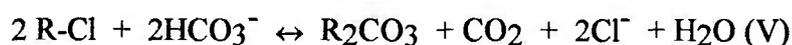
Este sistema é mantido sob agitação magnética e aquecimento por 2 horas.

3.3.3 PRIMEIRA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO URÂNIO POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

Inicialmente a resina deve ser lavada com água em abundância para a retirada dos monômeros, até a solução aquosa apresentar limpidez, aproximadamente 8 volumes de resina, acondicionados em uma coluna ou em um béquer.

3.3.3.1 Condicionamento da resina aniônica BioRex-5

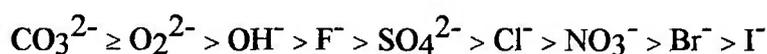
A resina aniônica BioRex-5 é considerada uma resina moderada, pois possui grupos amino terciário e amino quaternário. Sua forma original, Cl^- , deve ser modificada para a forma de CO_3^{2-} possibilitando a utilização na etapa de purificação do Urânio. Inicialmente, percolou-se uma solução de NaHCO_3 com o intuito de condicionar a resina da forma Cl^- para CO_3^{2-} [1]. Observou-se então, a evolução de gases formando caminhos preferenciais possivelmente $\text{CO}_2(\text{g})$, proveniente da reação.



Verificou-se então, a necessidade de uma etapa intermediária a fim de impedir a liberação de $\text{CO}_2(\text{g})$. Assim, optou-se por um condicionamento prévio com NaOH 0,5 M seguido de um condicionamento com NaHCO_3 0,2M ; de acordo com as reações:



Tendo como base a seguinte ordem de deslocamento [33]:



Utilizou-se uma coluna cromatográfica de quartzo com 260 mm de altura e 10 mm de diâmetro contendo 20 ml de resina BioRex-5. Na parte inferior e no topo da coluna (acima da coluna de resina) utilizou-se lã de vidro, previamente limpa com solução sulfocrômica e posteriormente com ácido nítrico 10% . Em seguida lavou-se com água deionizada em abundância até neutralizar o valor do pH.

No condicionamento foram necessários 200 ml de solução NaOH 0,5 M e 300 ml de solução NaHCO₃ 0,2M.

3.3.3.2 Regeneração da resina aniônica BioRex-5

A regeneração da resina é necessária quando a eficiência da troca entre íons for reduzida. Isto ocorre após a utilização da mesma resina por várias vezes , ou seja por aproximadamente 12 a 15 vezes entre tratamento da amostra na coluna e recondicionamento.

Caso não seja realizada a regeneração da resina, esta perderá a sua capacidade de troca entre os íons da resina e da solução, diminuindo a eficiência de separação.

Para isto utilizou-se um béquer de aproximadamente 600 ml colocando-se a resina a ser regenerada. Adicionou-se solução de NaOH 1 Molar , colocou-se no ultra-som por 30 minutos. Em seguida, lavou-se a resina com água deionizada em abundância até o valor de pH retornar próximo ao valor do pH da água ou seja neutro , aproximadamente pH=7.

Em seguida, colocou-se no béquer solução de HCl 1 molar, colocou-se novamente no ultrassom por 30 minutos. Em seguida, lavou-se novamente a resina com água deionizada em abundância até o valor de pH retornar próximo ao valor do pH da água.

3.3.3.3 Comportamento do íon complexo tricarbonato de Uranilo

Todas as frações da amostra foram medidas pela técnica de espectrometria Alfa com tempo de contagem equivalente a 200 segundos para as energias de 4.78 e 4.82 Mev do traçador de ^{233}U [58,60]. Os resultados destes ensaios podem ser observados no item 4.2.1 da página 69.

3.3.3.3.1 Retenção

Preparou-se uma solução de $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ contendo 0,24 gramas do traçador ^{233}U e 1 grama de UO_2 , com as quantidades estequiométricas de todos os reagentes, conforme citado no item 3.3.1 para um volume de solução de 200 ml, a fim de se verificar o carregamento da coluna, coletando-se alíquotas do efluente a cada 5 ml.

3.3.3.3.2 Lavagem da coluna

Após a percolação da solução de carga, utilizou-se uma solução de Na_2CO_3 e NaHCO_3 sob as mesmas proporções para a lavagem dos íons não adsorvidos, coletando-se alíquotas de 5 ml. Utilizou-se um volume da solução de lavagem equivalente a sete vezes a quantidade de resina (140 ml).

3.3.3.3.3 Eluição

Para a eluição, utilizou-se solução de HNO_3 4 Molar como eluente, solubilizando-se então como nitrato de uranilo. Utilizou-se um volume de ácido nítrico 4 molar equivalente a seis vezes o volume de resina (120 ml). Realizou-se a coleta das alíquotas a cada 5 ml.

3.3.3.3.4 Preparação das amostras contendo o traçador ^{233}U

Evaporou-se as alíquotas de 5 ml em tubo de vidro contidas em um suporte metálico sobre uma chapa aquecedora até a secura e redissolveu-se em 200 μl de HNO_3 1.9 Molar.

Retirou-se uma alíquota de 10 μl da amostra a qual foi depositada em pastilha de cerâmica juntamente com 10 μl de tetraetilenoglicol. Secou-se sob lâmpada infravermelho por 20 minutos e calcinou-se por 3 minutos a 700 $^\circ\text{C}$ [60].

3.3.3.4 Fatores que influenciam na retenção do urânio

3.3.3.4.1 A influência do fluxo

O fluxo recomendado por vários autores [22,39] corresponde a 0,5 ml/min. Contudo, neste trabalho, considera-se uma variação entre 0,5 a 0,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, devido o fato de não se empregar um sistema de bombeamento controlado. Os comentários referentes a estes ensaios podem ser analisados no item 4.2.3 na página 73.

3.3.3.4.2 A influência da diluição na solução de carregamento

Para estes e todos os experimentos a seguir, utilizou-se uma solução com a proporção de $\text{U}:\text{CO}_3^{2-}$ equivalente a 1:7 respectivamente.

A solução de carga, com um volume inicial total de 50 ml e concentração de 0,037 Molar do complexo, foi dividida em partes iguais e diluídas nas proporções de 1:2,

1:5, 1:12, 1:15, 1:36, 1:40, 1:50, 1:70 e 1:100 com água deionizada. Estes resultados podem ser analisados no item 4.2.4 na página 73.

3.3.3.4.3 A influência da quantidade de resina

Na quantidade de resina para a percolação da amostra variou-se de 3 , 6 , 9 e 12 vezes mais à quantidade de resina requerida pela estequiometria em miliequivalentes. Utilizando-se volumes de resina úmida equivalentes a 3,7 ; 7,4 ; 11,0 e 14,7 ml respectivamente, as quais foram acondicionadas em colunas de vidro com 10 mm de diâmetro interno e altura de 12 cm e colunas de 260 mm de altura com 10 mm de diâmetro interno.

Os resultados destes ensaios podem ser analisados no item 4.2.5 da página 76.

3.3.4 DISSOLUÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO

Para a dissolução utilizou-se o mesmo sistema descrito no item 3.3.2 adicionando-se ao balão de reação as massas de 2,09 , 5,67 , 0,094 e 1,144 mg de Zr , Ce , Nb e Ru respectivamente, a massa equivalente de Na_2CO_3 e o triplo da massa equivalente de NaHCO_3 para uma grama de UO_2 em meio aquoso de 50 ml.

O sistema é aquecido a aproximadamente 80°C quando é adicionado o volume equivalente do agente oxidante H_2O_2 no meio. Através do controle de temperatura , considerou-se o ponto de partida quando a temperatura atinge o valor de 100°C .

Este sistema é mantido sob agitação magnética e aquecimento por 2 horas. Posteriormente a solução do balão de reação é resfriada e filtrada acertando o volume em um balão volumétrico de 100 mL.

3.3.4.1 Preparação das amostras para análise no HR-ICPMS

3.3.4.1.1 Preparação das soluções padrão para a curva de calibração de Zr , Nb, Ce , Ru .

Em um balão de 100 ml adicionou-se 1 ml das soluções padrões citadas acima contendo uma concentração de $1000 \mu\text{g} / \text{ml}$ de cada elemento, junto com 1 ml de ácido nítrico concentrado suprapur e completou-se o volume do balão com água MILIQ. Deste modo obteve-se uma solução com concentração de 10 ppm ou 10.000 ppb.

A partir desta solução citada anteriormente, retirou-se uma alíquota de 1 ml e transferiu-se para uma balão de 100 ml adicionou-se 1 ml de ácido nítrico concentrado

suprapur completando novamente o volume com água MILIQ. Deste modo obtendo uma solução com concentração de 100 ppb.

Preparou-se uma nova solução a partir de 1 ml da solução de 10 ppm em um balão de 200 ml adicionando 2 ml de ácido nítrico concentrado suprapur completando o volume com água MILIQ, obtendo uma solução de 50 ppb.

Preparou-se outra solução com concentração de 10 ppb, preparada a partir de 1 ml da solução de 10 ppm adicionando 10 ml de ácido concentrado suprapur diluindo-se a 1000 ml com água MILIQ.

3.3.4.1.2 Preparação das amostras dos elementos Zr, Nb, Ce e Ru.

As amostras estavam em meio de solução de carbonato de sódio e necessitavam da mudança do meio básico para o meio ácido, necessário para as análises no HR-ICPMS.

Retirou-se alíquotas de 5 ml das soluções provenientes da etapa de dissolução, evaporou-se até a secura e adicionou-se 2 ml de ácido nítrico concentrado evaporando-se até a secura novamente.

Retomou-se em meio de ácido nítrico 4 Molar acertando o volume do balão de 25 ml.

O mesmo procedimento foi realizado para as amostras efluentes, enquanto que para as amostras eluídas não houve a necessidade da mudança do meio, por estarem em meio de ácido nítrico 4 Molar.

3.3.4.1.3 Análise por HR-ICPMS

Para as análises dos elementos Zr , Nb , Ce e Ru, empregou-se o espectrômetro de massa Element (Finnigan Mat, Bremen).

A calibração do HR-ICPMS foi obtida analisando-se soluções padrões de várias concentrações destes elementos. Obtendo com isso curvas de calibração conforme são mostradas na figura 16 (página 82).

Para tanto preparou-se soluções padrões dos elementos de interesse nas concentrações de 1 , 5 , 10 , 25 , 50 , 75 , 100 $\mu\text{g/L}$.

Utilizou-se soluções padrões na calibração do equipamento para a determinação das concentrações das amostras, conforme citado anteriormente.

As concentrações das amostras foram calculadas empregando-se a equação de avaliação fornecida pela regressão linear, entre os dados de concentração versus intensidade para as soluções de calibração.

3.3.5 RETENÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO NA RESINA BIO-REX5

Retirou-se alíquotas de 5 ml das soluções dos elementos Zr , Nb , Ru e Ce provenientes da etapa de dissolução citadas no item 3.3.4. Percolou-se este volume em colunas contendo quantidades de resina úmida equivalente a 3 e 6 vezes mais que a quantidade requerida pela estequiometria. Os volumes de resina úmida utilizados foram de 3,7 e 7,4 ml respectivamente sob a forma original (Cl^-), previamente condicionada sob a forma de carbonato , sob um fluxo de 0,5 a 0,6 ml por minuto.

Posteriormente , com o mesmo volume de solução 5 ml diluiu-se a 505 ml, na proporção de 1:70 e percolou-se esta amostra em colunas contendo 7,4 ml de resina.

Todos os ensaios experimentais em todas as etapas, foram realizados em triplicata para a confirmação dos resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DISSOLUÇÃO DE UO_2 .

4.1.1 Influência do tempo

No estudo do tempo de dissolução observou-se que até a terceira hora, há um aumento da dissolução do urânio. Após este intervalo a reação torna-se mais lenta passando a valores praticamente constantes, segundo o mostrado na Figura. 7.

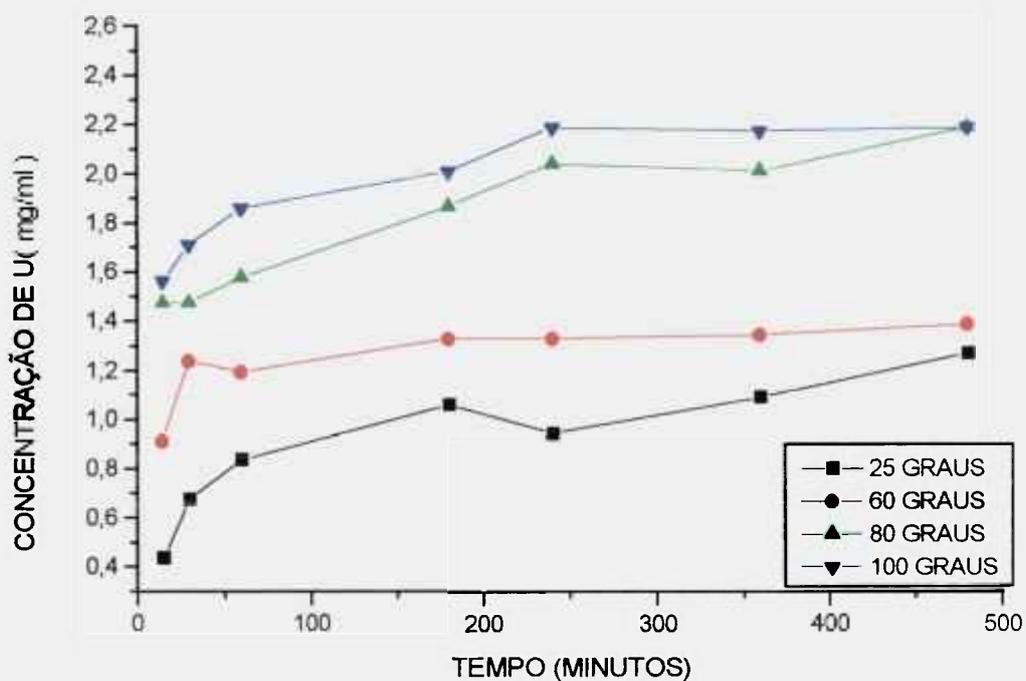


Figura 7 - Influência do tempo

4.1.2 Influência da Temperatura

Observou-se que até 80°C o sistema mantém-se em equilíbrio diminuindo-se consideravelmente o tempo de dissolução. Assim sendo admite-se este como o valor limite para o complexo de tricarbonato de urânio permanecer estável [64]. Esta estabilidade foi verificada pelo não aparecimento de precipitados que indicaria a presença do complexo hidrolisado.

Conforme a literatura [64], em temperaturas maiores o sistema deve ser mantido sob pressão até o limite de 120°C. Inicialmente a temperatura que forneceu melhores resultados foi 80°C sob pressão atmosférica. Este valor é citado por vários autores [24,33], como a que fornece também o menor tempo de dissolução em comparação com aquele realizado à temperatura ambiente.

No entanto, observou-se que os ensaios podem ser realizados até a 100°C, sem a degradação do complexo obtido, desde que sejam condensados os vapores de água. Neste caso, o tempo de dissolução pode ser reduzido de 180 minutos a 90 minutos, obtendo o mesmo resultado. Mas isto só ocorre com excesso de carbonato no meio, que será discutido adiante.

Nos ensaios sob a influência da temperatura obteve-se uma percentagem de dissolução considerável em relação as demais temperaturas estudadas. Realizando a dissolução estequiométrica (relação de U/CO_3^{2-} total de 1:3) obteve-se os resultados mostrados na tabela 5.

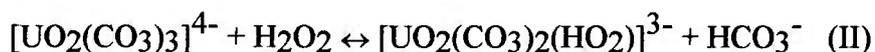
TABELA 5 - Influência da Temperatura

Temperatura (°C)	% Dissolução
25 °C	65
60 °C	76
80 °C	80
100 °C	82

4.1.3 Influência do agente oxidante

Quanto ao agente oxidante, optou-se pelo uso de H_2O_2 , tanto pela facilidade de manipulação como por apresentar uma razão de dissolução mais rápida em relação ao gás oxigênio [63]. Observou-se que em condições de excesso do oxidante obtêm-se a dissolução total do urânio. Entretanto, há a formação de peroxos complexos [33] em sua maioria e pouca formação do complexo de interesse.

Inicialmente atribuiu-se a formação do peroxo complexo $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mas de acordo com ARGANDOÑA et al [65], sua formação ocorre somente em pH da ordem de 0,5 a 3 com um excesso de 30% de H_2O_2 . No entanto verificou-se que, com a adição em excesso do agente oxidante, este também pode reagir com o íon $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ do meio e formar espécies $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{HO}_2^{3-}$ [66] de acordo com a reação:



Foi verificado que em qualquer condição de estequiometria em relação ao agente oxidante (H_2O_2) há a formação do complexo desejado (tricarbonato de urânio e sódio). Estes resultados foram confirmados através de análises de difração de Raio-X, o qual será comentado adiante. Observa-se também a presença de outro complexo não caracterizado. Os possíveis complexos encontrados na literatura são: $[\text{UO}_2(\text{OO})(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ e $[\text{UO}_2(\text{OO})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ que ocorrem na relação de 1:1 de $\text{UO}_2^{2+} : \text{O}_2^{2-}$; ou algum destes outros complexos $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OO})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]$, $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OO})_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_7]$, $\text{Na}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{OO})_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{OO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [66].

Segundo ABERG et al [67], não é possível preparar uma solução contendo somente o complexo tricarbonato de urânio, sempre haverá a formação de um composto mononuclear presente.

Nestes ensaios verificou-se tanto a percentagem de dissolução quanto a de retenção na resina. Observou-se que a presença de uma quantidade maior de oxidante pode aumentar a dissolução do urânio, mas reduz consideravelmente a formação do íon complexo de $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Este complexo pode reagir com o oxidante levando a formação do íon complexo $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\text{HO}_2]^{3-}$ de acordo com a reação (II), que não é retido na coluna contendo resina BioRex-5. Isto impossibilita a sua posterior purificação. Os dados obtidos para estes ensaios podem ser conferidos na tabela 6.

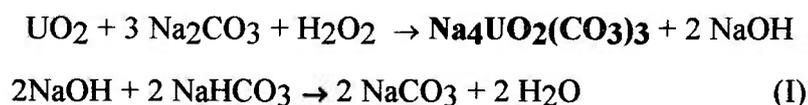
TABELA 6 - Influência do H_2O_2 em relação a Reação Estequiométrica

% H_2O_2	Temperatura °C	% Dissolução	% Retenção
20% super-estequiométrica		87	10
Estequiométrica	80	86	38
20% sub-estequiométrica		74	3
20% super-estequiométrica		75	8
Estequiométrica	25	65	15
20% sub-estequiométrica		48	5

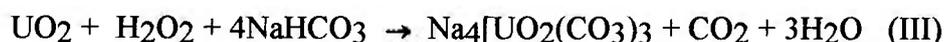
Na tabela 6, observa-se que em condição de reação super-estequiométrica aumenta a dissolução do urânio, mas diminui a retenção na resina devido a provável formação de peroxo complexo, conforme citado anteriormente. Em condições sub-estequiométricas o complexo formado pode hidrolizar-se e não ser adsorvido na resina, provocando a diminuição de retenção.

4.1.4 Influência da concentração total de carbonato

Baseado nos dados acima citados, verificou-se a influência do excesso de NaHCO_3 no meio, variando a sua concentração e mantendo a quantidade de Na_2CO_3 constante, conforme a reação (I).



De acordo com STEPHENS et al [24] é possível realizar a dissolução do urânio somente em solução de bicarbonato de sódio de acordo com a reação :



Entretanto SCHORTMANN e DeSESA [62] verificou que a concentração total de íons carbonato é independente da relação $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ no meio, considerando apenas a concentração total de íons carbonato. A função do íon HCO_3^- , conforme o observado, é neutralizar os íons OH^- formados durante a dissolução. Deste modo obtém-se melhores resultados utilizando misturas de $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ do que com cada um dos reagentes separadamente.

Na tabela 7, observa-se que aumentando a concentração de íons bicarbonato aumenta a dissolução do urânio. Comparando os valores obtidos nas diferentes

temperaturas nota-se que são próximos. A diferença que surge é sentida em relação ao tempo.

Na dissolução a 80°C e na proporção de 1:9 consegue-se obter uma solução límpida em um tempo de 180 minutos e uma dissolução próxima a 99%. Enquanto que à temperatura ambiente para a mesma relação de 1:9 necessita-se de um intervalo de tempo três vezes maior. Entretanto, em experimentos realizados a 100°C notou-se que os resultados melhoram com uma porcentagem menor de íons carbonato do meio, o que favorece a etapa de purificação.

Os resultados obtidos podem ser analisados na tabela 7 e na figura 8.

TABELA 7 - Influência da $[\text{HCO}_3^-]$ em Relação a Reação Estequiométrica

Temperatura	Razão U / CO_3^{2-}	% Dissolução
80°C	1:3	80
	1:5	86
	1:9	98
25°C	1:3	65
	1:5	87
	1:9	94

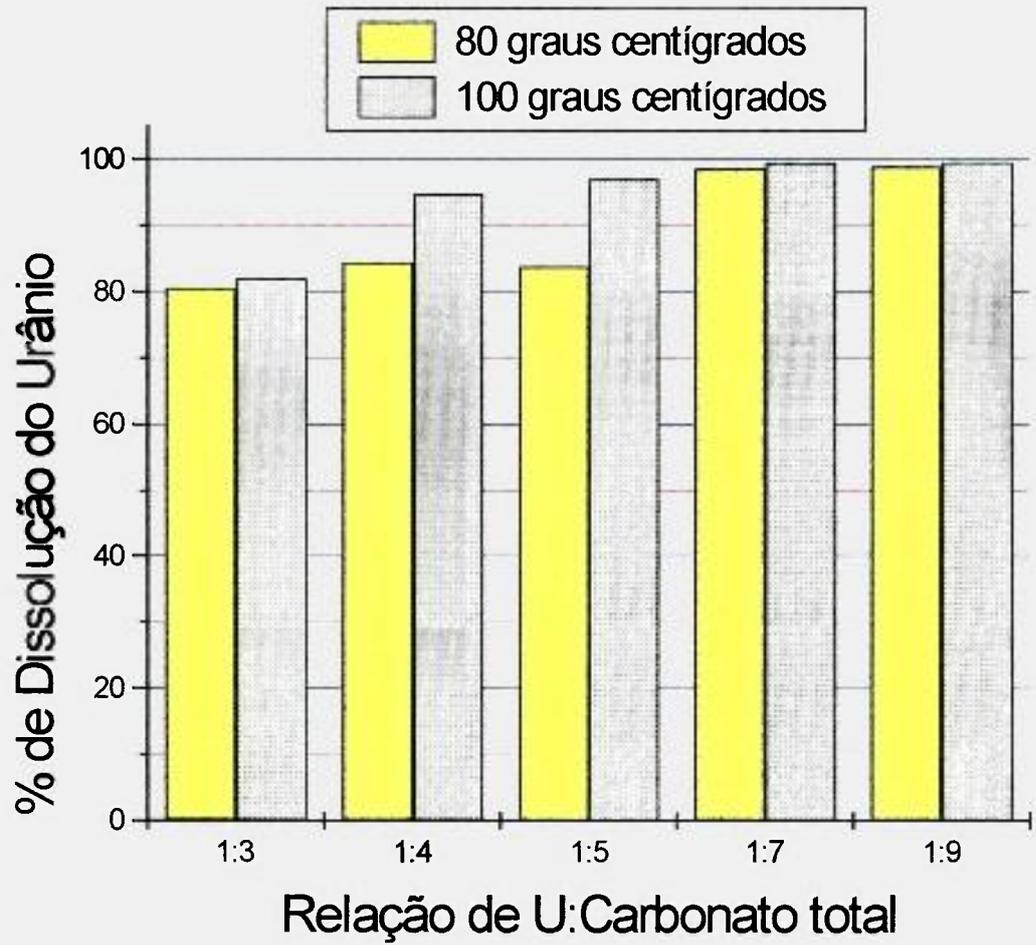
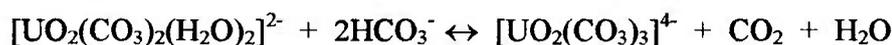


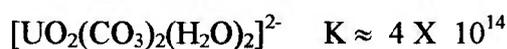
Figura 8. Comparação da dissolução do Urânio a 80°C e 100°C

4.1.4.1 Estabilidade do ion complexo $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$

Segundo LÓPEZ et al [39] o complexo $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ é estável em soluções quando a proporção de CO_3^{2-} para UO_2 excede 3, ou seja, super-estequiométrica. Quando esta proporção iguala ou a solução é muito diluída este complexo sofre hidrólise, formando o ion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, mas esta reação é reversível em excesso de ions CO_3^{2-} ou HCO_3^- ; por isso a necessidade do uso de solução de HCO_3^- super-estequiométrica para evitar hidrólise, conforme reação a seguir:



De acordo com as constantes de formação dos possíveis complexos [23] citados abaixo, verifica-se que o tricarbonato de urânio e sódio possui uma tendência muito maior de ser formado do que o complexo hidrolizado.



Conforme mencionado anteriormente no item 2.4.2 a constante de dissociação do complexo tricarbonato de urânio possui um valor muito baixo, quando comparada a sua constante de formação. Em soluções com elevados fatores de diluição, para a separação do urânio, o complexo mantém-se estável devido a alta concentração de carbonato do meio utilizada durante os experimentos de dissolução.

4.1.5 Influência da agitação do sistema

Neste estudo, observou-se um aumento da dissolução do urânio, maior do que os resultados já obtidos anteriormente.

Num sistema anterior utilizava-se apenas uma manta aquecedora com um sistema de condensação dos vapores do balão de reação, obtendo deste modo, um bom rendimento de dissolução.

Entretanto com a otimização do sistema, passou-se a utilizar uma chapa aquecedora com agitação magnética em uma rotação aproximada de 550 rpm , e o mesmo sistema de condensação dos vapores. Observou-se um aumento no rendimento de dissolução atingindo valores próximos a 100 % .

Anteriormente, sem a agitação e conseqüente homogeneização da amostra, obteve-se valores de rendimento de dissolução equivalentes a 98%, somente em concentrações elevadas de carbonato. Ao passo que, inserindo a agitação do sistema obteve-se rendimentos da ordem citada acima , mas em concentrações menores de carbonato.

4.1.6 Caracterização do complexo tricarbonato de urânio

Para a verificação e confirmação do complexo formado, tricarbonato de urânio e sódio, optou-se pela técnica de Difração de Raio-X. Deste modo , o espectro que confirma a presença do complexo tricarbonato de urânio e sódio é representado pela figura 9.

Na análise de difração de Raio-X, utilizou-se radiação de Cobre e comprimento de onda (λ) igual a 1,54178 Å.

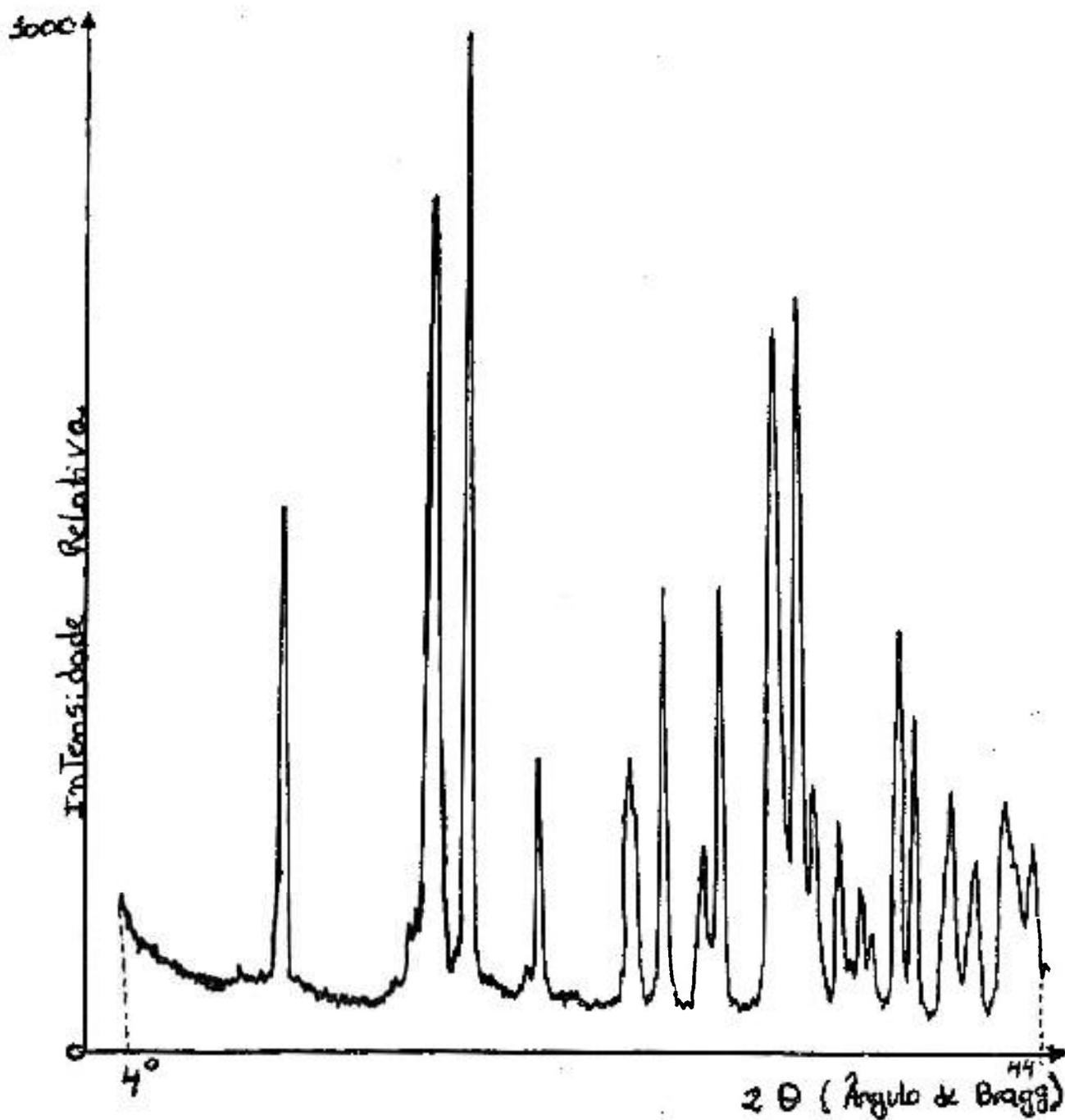


Figura 9 - Difratoograma de Raio-X do composto $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ obtido nas dissoluções de UO_2 em meio $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$

4.2 PURIFICAÇÃO DO URÂNIO POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA.

4.2.1 Comportamento do íon complexo tricarbonato de Uranilo

Para este estudo utilizou-se o traçador radioativo ^{233}U que possui alta emissão de partículas alfa, junto com o urânio da amostra. Deste modo formando o complexo tricarbonato de uranilo e observando seu comportamento na resina BioRex-5.

A medida da atividade alfa foi realizada no espectrômetro alfa Ortec, modelo SE1312, o qual possui duas câmaras de vácuo independente cada uma com um detetor próprio. O sistema é acoplado ao analisador multicanal Ortec modelo 62408 onde as atividades alfa são armazenadas e medidas mostrando a área do pico de energia de interesse, antes os sinais do analisador são ampliados pelo amplificador para espectroscopia Ortec.

O espectrômetro alfa Ortec possui baixa resolução, onde para energias muito pequenas, o valor das contagens mistura-se com os valores de BG (radiação de fundo ou ambiental) o qual é a da ordem 10^{-4} contagens. Enquanto para valores altos de energia (Mev) este possui boa eficiência de análise.

Foram considerados os picos de maior energia citados na tabela 8 abaixo:

TABELA 8 - Características das partículas de emissão alfa de alta energia do ^{233}U .

Energia da partícula (Mev)	Intensidade (%)
4.7830	13.2
4.8247	84.4

Nas figuras 10 ,11 e 12 a seguir os valores foram expressos em contagens por segundo (cps) x volume em mililitros.

4.2.1.1 Retenção do íon complexo tricarbonato de Urânio.

Observando a Figura 10 nota-se que aproximadamente a partir de 3 volumes da resina utilizada (60 mL) a amostra deixa de ser adsorvida na coluna; devido a solução de carga não estar nas condições ideais de retenção, em virtude do excesso de íons CO_3^{2-} no meio durante a dissolução.

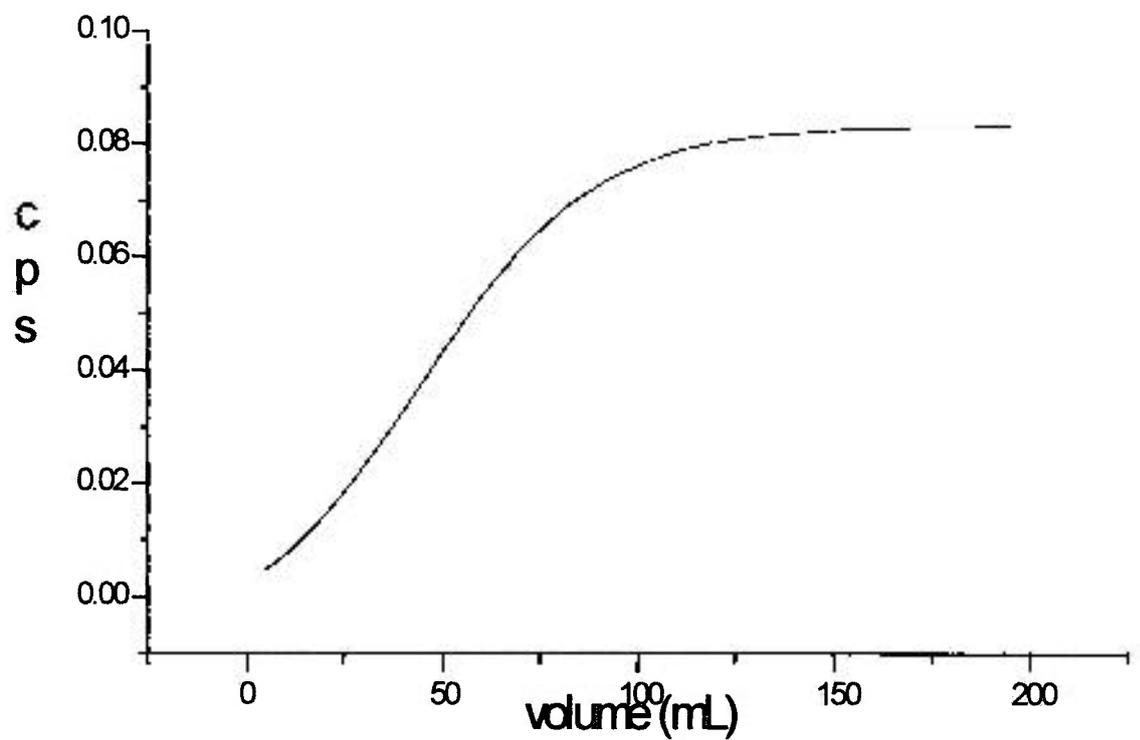


Figura 10- Percolação da Amostra

4.2.1.2 Lavagem dos íons não adsorvidos na coluna

Na Figura 11, nota-se que 3 volumes da resina ou seja 60 mL da solução de lavagem, a qual é constituída de uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio nas mesmas proporções da solução de carga, é a quantidade necessária para retirar os íons complexos não adsorvidos na coluna.

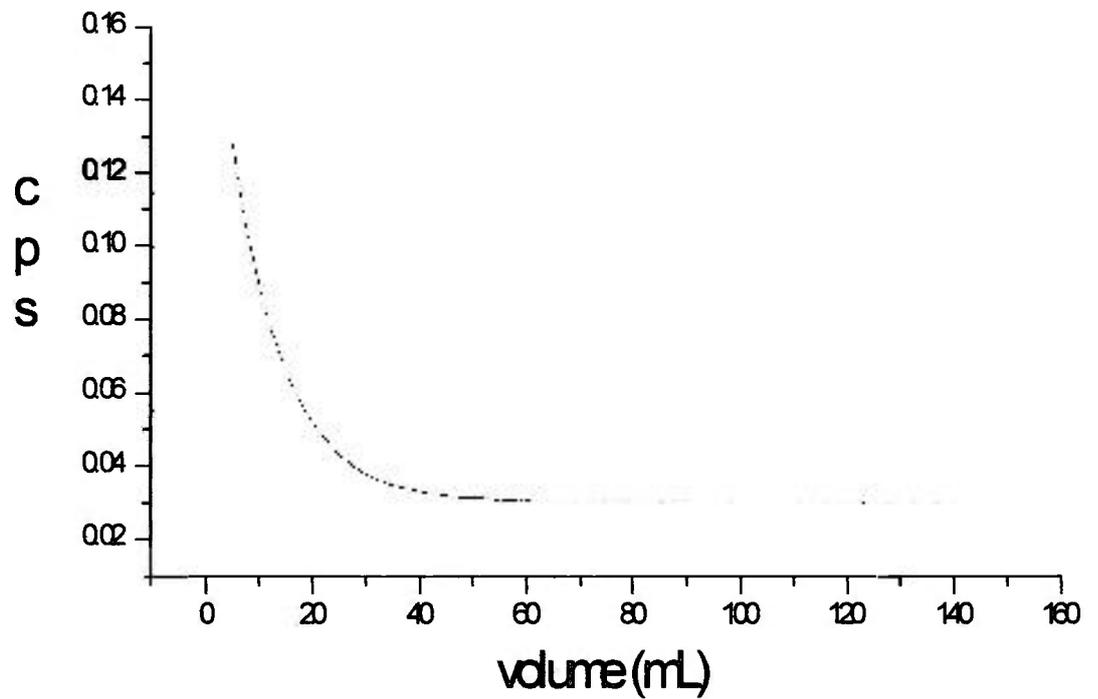


Figura 11 - Lavagem da Coluna

4.2.1.3 Eluição do urânio sob a forma de nitrato de uranilo

Na Figura 12, também com 3 volumes de resina, são eluídos todos os íons retidos na coluna, com uma solução de ácido nítrico 4 molar.

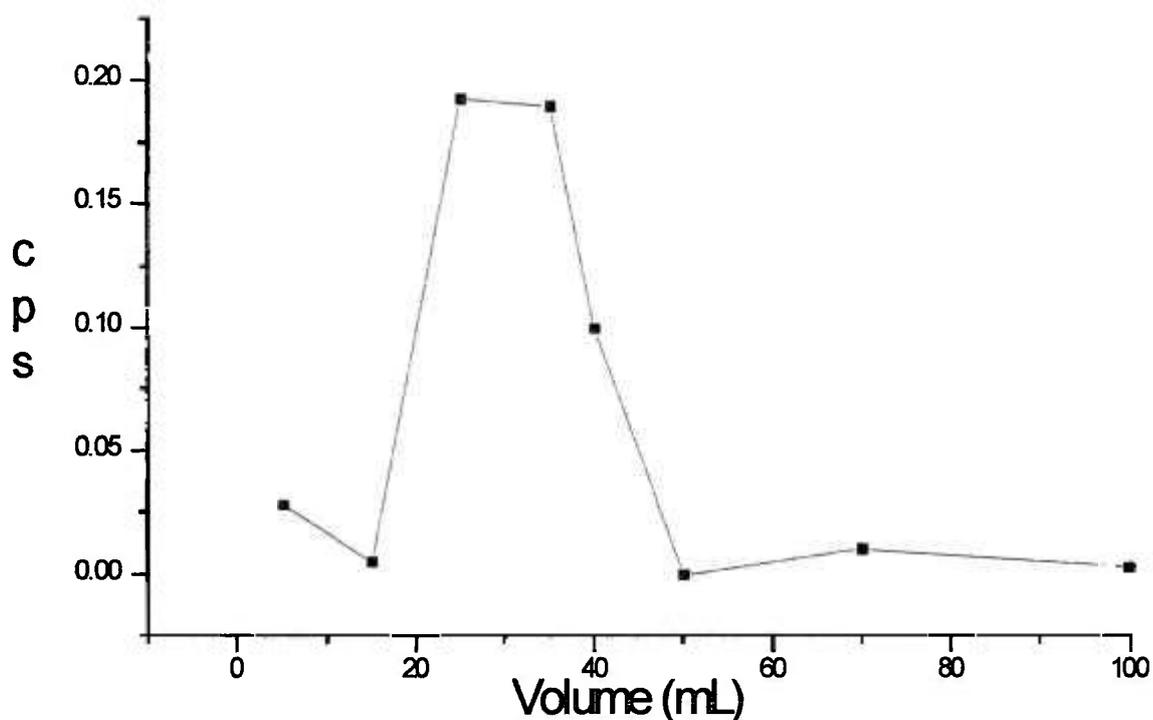


Figura 12 - Eluição do íon complexo

4.2.2 A Influência do pH.

Estudou-se que numa resina aniônica a estabilidade química se limita às ligações C-N e, independentemente desta ser forte ou fraca, ao se condicionar a resina sob a forma R-OH há decomposição da mesma [56]. Neste trabalho, a resina Bio-Rex5 passa por uma etapa intermediária permanecendo sob a forma R-OH, que poderá sofrer decomposição. Portanto o pH deve ser controlado pois sua faixa de operação varia entre pH de 0 à 9. O ideal para a resina Bio-Rex5 seria condicionar previamente na forma R-OH e, logo em

seguida, na forma desejada R_2CO_3 . Para isso utiliza-se uma solução de $NaHCO_3$ 0,2 M como um tampão evitando o aumento do valor do pH este permanecendo igual a 9.

Observou-se durante o condicionamento da forma R-Cl para a forma R-OH a ocorrência do inchamento da resina, devido ao maior grau de hidratação dos íons hidroxila [56]. Na mudança para a forma R_2CO_3 o volume da resina volta aproximadamente ao volume original.

Durante a percolação da solução o pH deve ser mantido em aproximadamente 9, evitando que este valor aumente, que provocaria a precipitação de diuranatos. Durante a etapa de eluição do complexo o valor de pH diminui para 1, devido a eluição ser realizada em meio ácido.

4.2.3 A influência do fluxo.

Observou-se que para fluxos maiores a percentagem de retenção do complexo diminui, enquanto para valores menores de fluxo este valor pode até aumentar, mas com um aumento considerável no tempo de percolação das soluções. Baseado no fato de se tratar de um íon complexo, com valor de carga maior do que as cargas dos íons de condicionamento, este pode estar mais firmemente adsorvido na resina. Durante as etapas de condicionamento da resina BioRex-5, percolação da amostra e lavagem da coluna o fluxo utilizado varia entre 0,5 a 0,6 ml/min de acordo com vários autores[39,68,69].

4.2.4 Influência da relação U/CO_3^{2-} na retenção do íon complexo

Para a retenção do íon tricarbonato de urânio a relação U/CO_3^{2-} é fator determinante.

Quando realiza-se a dissolução, a relação de U/CO_3^{2-} atinge valores de até 1:9 obtendo-se uma maior dissolução; mas quando pretende-se sua purificação, esta relação deve ser diminuída para 1:3 que é a relação ideal para a retenção [22, 68, 70].

Caso esta relação não seja estabilizada, a retenção do complexo será baixa, devido a competição do íon complexo formado, com os íons carbonato em excesso na solução.

Para realizar esta mudança da relação de $U:CO_3^{2-}$ e diminuir a proporção de íons carbonato no meio verificou-se a influência da diluição da solução.

Segundo VOGEL [35] sempre é levado em consideração a natureza dos íons que participarão da troca entre a solução e a resina. Quando um íon de valência mais baixa da resina trocadora for trocado por um íon de valência maior, presente na solução, a troca será favorecida pela alta diluição.

A partir de uma solução com concentração de 0,037 Molar do complexo , e com uma proporção de urânio/carbonato de 1:7 diluiu-se até aproximar da concentração de 0,001 Molar do complexo, onde esperava-se que poderia hidrolisar e começar a precipitar como uranatos[24]. Entretanto, não ocorreu devido ao excesso de íons carbonato no meio como já comentado anteriormente.

Portanto a amostra foi diluída até um fator de diluição de 1:100 e verificado o comportamento da solução de tricarbonato de urânio. Estes resultados podem ser analisados pela figura 13.

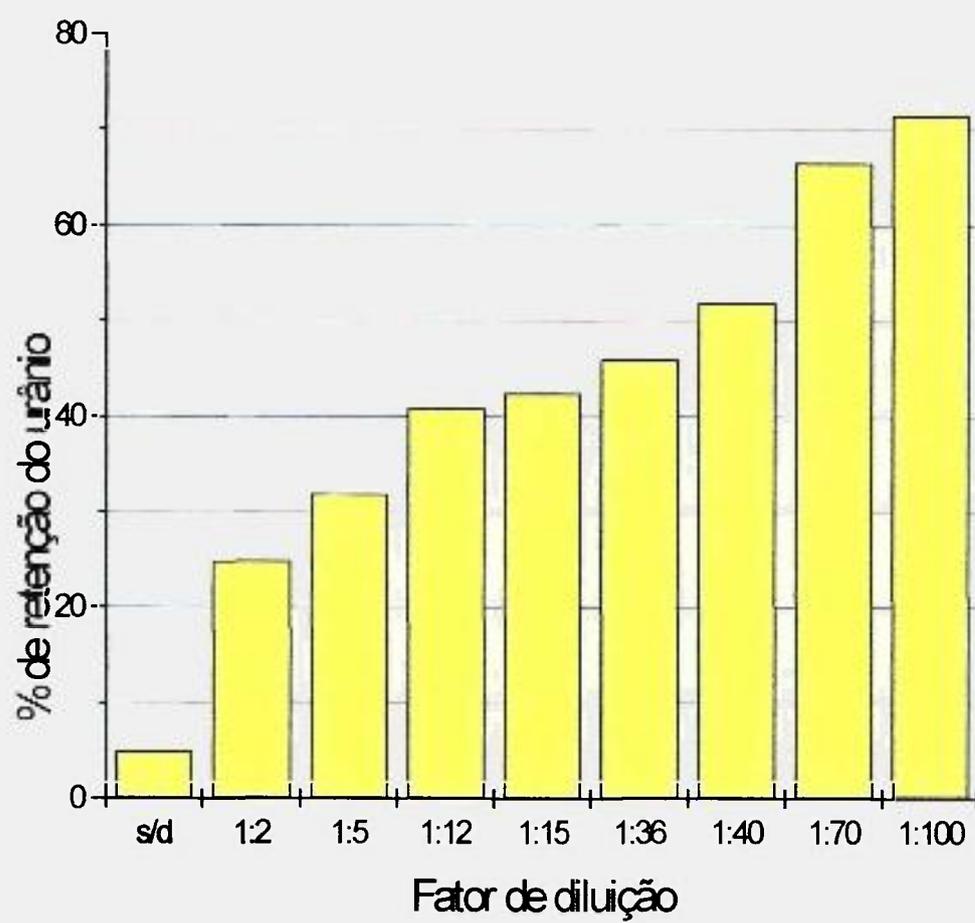


Figura 13 . Influência da diluição da amostra até a concentração de 0,000374 Molar.

Como já visto anteriormente na figura 13, há um crescimento significativo na retenção do complexo tricarbonato de urânio, no entanto não o bastante para uma boa separação dos contaminantes, que serão comentados adiante. Decidiu-se então, verificar qual outro fator poderia melhorar a retenção do complexo de interesse.

4.2.5 Influência da quantidade de resina em amostras diluídas

Nos ensaios realizados até o momento, utilizou-se três vezes a quantidade estequiométrica de resina (3,7 ml em meio aquoso) necessária para a retenção de 45,6 mg de urânio , obtendo os resultados demonstrados anteriormente.

Entretanto, LÓPEZ MUÑOZ [39] cita que, para a retenção total do íon complexo , é necessário uma quantidade maior do que a requerida estequiometricamente; aproximadamente 4,4 vezes a mais do que a estequiometria com uma retenção próxima a 100 %.

Portanto, com base nos resultados apresentados na figura 13, decidiu-se pelas diluições de 1:40 e 1:70 para verificar a influência da quantidade de resina necessária para a retenção total do complexo de urânio.

Inicialmente , com soluções diluídas na proporção de 1:40, percolou-se as amostras em colunas com quantidades de resina equivalentes a 3, 6 e 9 vezes a mais que a quantidade de resina requerida na estequiometria.

Estes resultados podem ser analisados na figura 14.

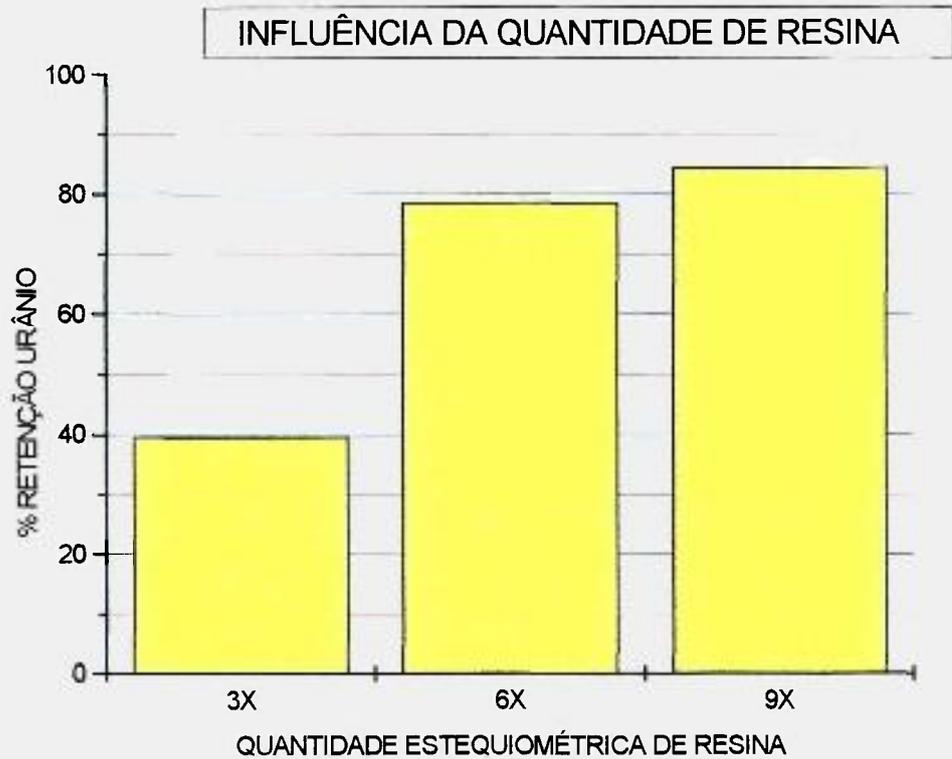


Figura 14 - Soluções diluídas na proporção de 1:40.

Na figura 14 pode-se observar um aumento na retenção, contudo não o bastante, havendo a necessidade do aumento da retenção.

Posteriormente, realizou-se os mesmos ensaios com soluções diluídas nas proporções de 1:70 e observando-se um significativo aumento na porcentagem de retenção do íon complexo tricarbonato de urânio.

Estes resultados podem ser verificados pela figura 15.

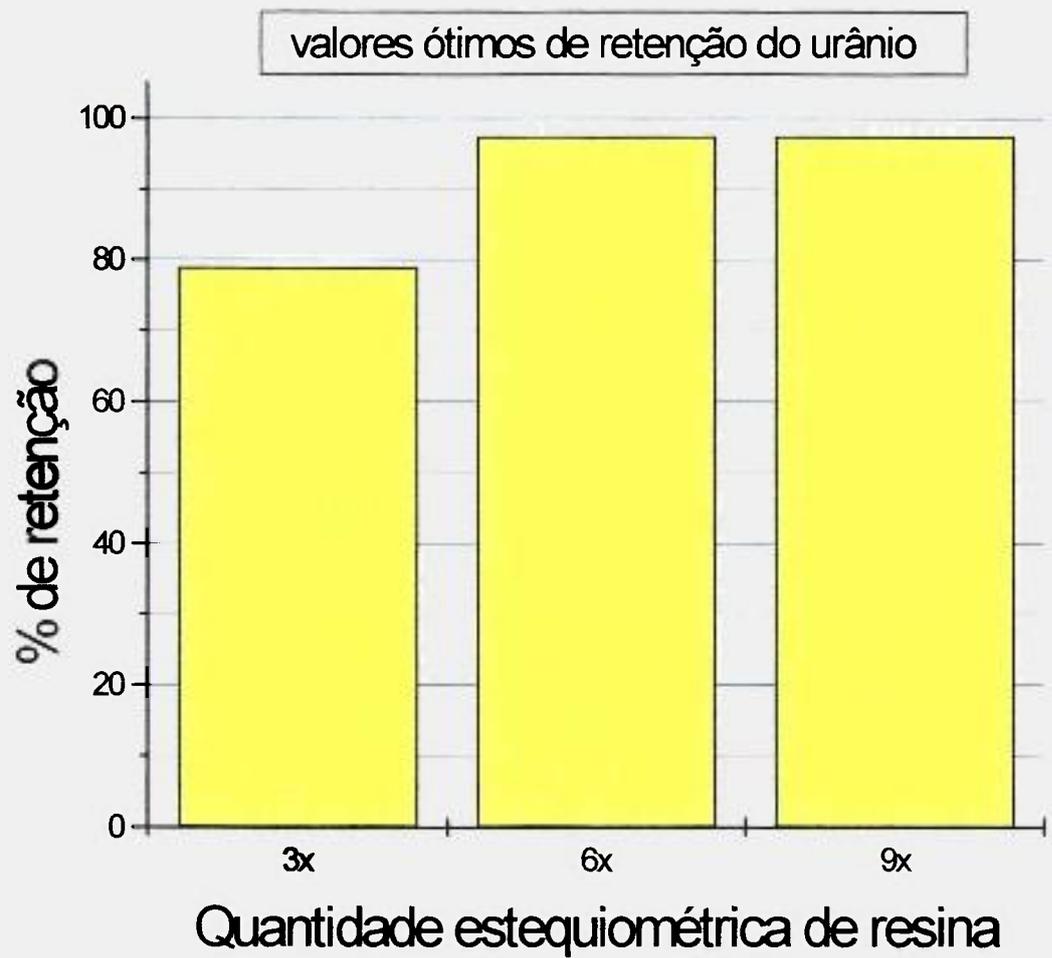


Figura 15 - Soluções diluídas na proporção de 1:70.

Como pode-se observar na figura 15 , há um aumento significativo da retenção do complexo, atingindo quase a sua totalidade, ou seja 100%, apenas utilizando um fator de diluição maior.

O fato de não utilizar o fator de diluição de 1:100, deve-se ao grande volume de solução e a necessidade de um enorme tempo de percolação da solução de carga, equivalentes a 505 ml e 14 horas respectivamente ; com valores de fluxo de 0,6 a 0,3 ml/min.

4.2.6 Eluição do complexo tricarbonato de Urânio.

A eluição do tricarbonato de urânio, inicialmente, foi realizada utilizando uma solução de Na_2CO_3 0,5 M. Entretanto verificou-se que uma solução mais concentrada de carbonato não eluia todo o íon complexo de carbonato adsorvido na resina [22]. Ao utilizar esta solução (pH 14) pode-se provocar a precipitação de sólidos dentro da coluna e a degeneração da resina.

Posteriormente estudou-se que o método de eluição para urânio, citado por vários autores, utiliza-se de HNO_3 4M. A eluição deve ser realizada em contra corrente, devido a decomposição do carbonato em meio ácido liberando CO_2 (g) [22,39,68,69,70].

Tentou-se realizá-la nestas condições, mas devido a baixa pressão disponível no sistema e o possível empacotamento da coluna de resina o procedimento empregado se deu em fluxo direto, ou seja eluição do topo à base da coluna.

Por este motivo, há a necessidade da colocação de lã de vidro no topo da coluna, para que não haja a saída de resina pelo topo da coluna movida pela gás carbônico formado[71], conforme citado anteriormente.

Portanto , durante a eluição o fluxo da solução eluída varia muito. Inicialmente as bolhas de CO_2 saem pelo topo da coluna , mas com o deslocamento da solução eluente

ocorre a saída de bolhas de CO₂ pela base da coluna, impossibilitando um controle do fluxo de eluição sem amparo instrumental.

4.2.7 Método de determinação da concentração de urânio das amostras

A metodologia de volumetria por oxi-redução para a determinação de urânio [53] foi estudada e realizada para acelerar a obtenção dos resultados das amostras de urânio, comparando-os com a metodologia utilizada no departamento de análises químicas [54].

Deste modo , consegue-se obter e concluir os resultados com maior rapidez e facilidade na preparação das amostras para análise, evitando assim desperdício de tempo tanto na preparação das amostras quanto no tempo de análise.

O procedimento estudado demonstrou ser mais eficiente , quando comparado com o método utilizado anteriormente principalmente em relação ao tempo e a facilidade.

4.3 DISSOLUÇÃO E RETENÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO

Para os ensaios de dissolução dos elementos Zr, Nb, Ru e Ce , partiu-se de amostras padrões.

No caso dos elementos zircônio e cério (ZrO_2 e CeO_2) ambos estão sob o estado de oxidação +4 e possuem um comportamento similar em soluções de carbonato. O cério pode formar $Ce(CO_3)_2$ e o zircônio $Zr(CO_3)_4$ [43], obtendo resultados semelhantes em todas as etapas as quais serão discutidas adiante.

Para os elementos Ru e Nb devido a não disponibilidade de obtenção dos mesmos sob a forma de óxidos utilizou-se soluções padrões salinas de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ e NH_4NbF_6 .

Estas soluções foram levadas a secura em béquer de teflon e adicionadas ao sistema conforme descrito no item 3.3.4.

Assim sendo de modo a avaliar a eficiência de dissolução dos produtos de fissão de Zr , Ce , Nb e Ru submeteu-se as amostras ao procedimento descrito no item 3.3.4.1.3 .

As curvas de calibração obtidas no decorrer das análises, são mostradas na figura 16 a seguir.

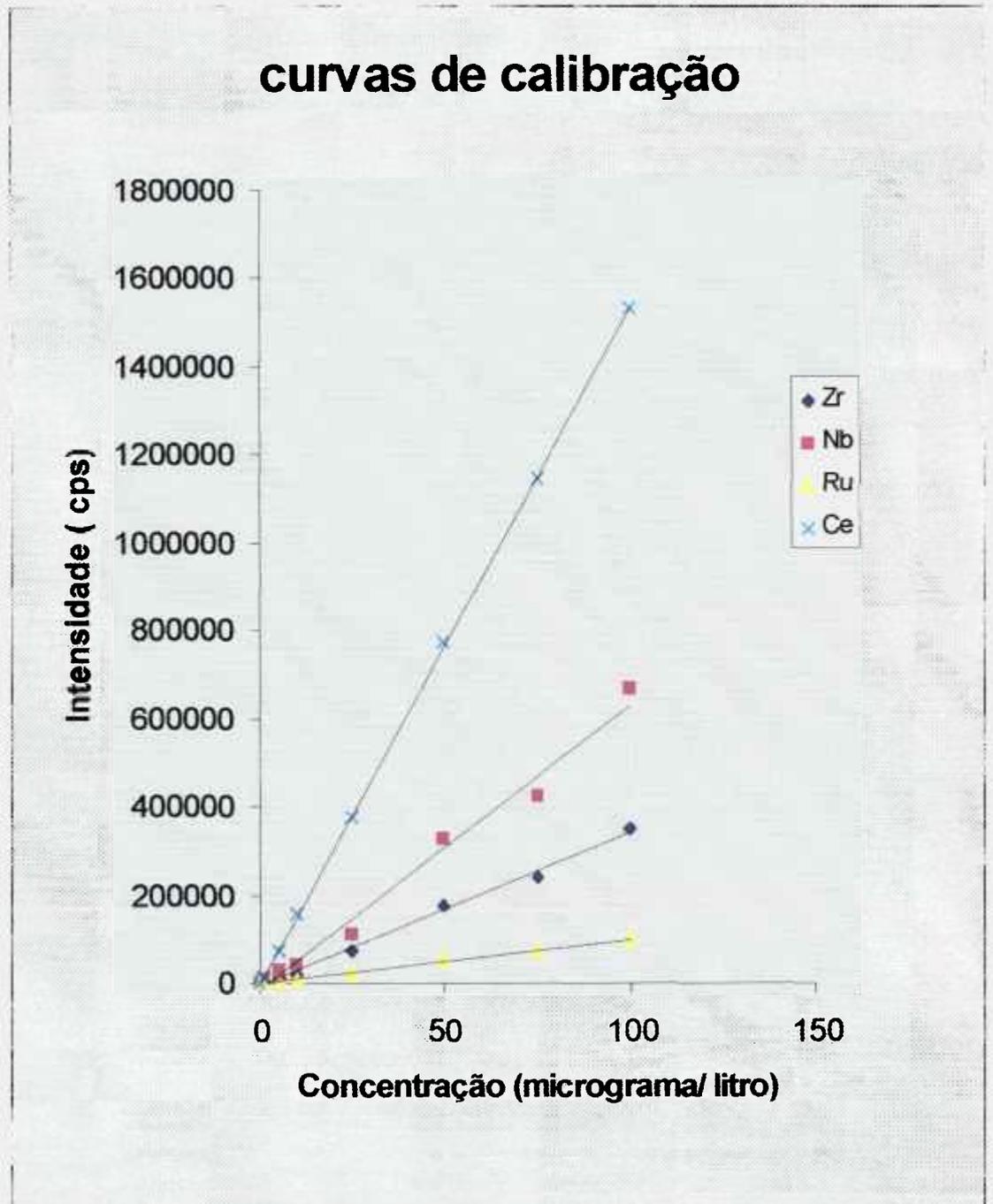


Figura 16 - Curvas de calibração dos elementos de interesse.

Para estes ensaios foram utilizados os seguintes isótopos dos elementos de interesse:

Zr	→	⁹⁰ Zr
Nb	→	⁹³ Nb
Ru	→	⁹⁹ Ru
Ce	→	¹⁴⁰ Ce

Na tabela 9 são mostrados os coeficientes angular (a) e linear (b) da reta de calibração para os isótopos: zircônio-90, Nióbio-93, Rutênio-99 e Cério-140 e seus respectivos erros mediante a regressão linear.

Tabela 9 - Reta de calibração linear

Isótopo	Coeficiente		Erro padrão		r^2 (coeficiente de correlação)
	a	a	b	b	
⁹⁰ Zr	3538,55	100,59	-6758,26	5481,72	0,99
⁹³ Nb	6664,93	234,61	-16152,50	12785,01	0,98
⁹⁹ Ru	993,37	29,80	-203,05	1624,17	0,98
¹⁴⁰ Ce	15337,16	336,05	427,44	18312,88	0,99

Os coeficientes citados acima se relacionam segundo a equação $Y = aX + b$.

A resposta da curva de calibração foi significativamente linear com base no gráfico e no coeficiente de correlação (r^2), quanto mais próximo do valor 1, melhor o resultado obtido.

4.3.1 Dissolução dos elementos zircônio , cério, rutênio e nióbio.

Em alguns ensaios preliminares avaliou-se a percentagem de dissolução dos elementos zircônio , cério, rutênio e nióbio. Para isto utilizou-se as mesmas condições necessárias para a dissolução total do urânio, citada anteriormente no item 3.3.2, com uma relação de U/CO_3^{2-} equivalentes a 1:7 em quantidades de carbonato/bicarbonato de sódio.

Nas análises das amostras pelo HR-ICPMS obteve-se as seguintes taxas de dissolução: 0,24% , 0,03% , 37,73% e 13,61% para os elementos zircônio, cério, rutênio e nióbio respectivamente.

Deste modo, apenas na etapa de dissolução consegue-se uma descontaminação da ordem de 99,76 % para o zircônio, 99,97% para cério , 66,27% para rutênio e 86,39% para nióbio. Em solução junto com o urânio a ser purificado na primeira etapa , permanecerá apenas uma pequeníssima quantidade destes elementos.

4.3.2 Avaliação da retenção dos elementos produtos de fissão.

Para a avaliação da retenção dos elementos Zr , Nb , Ru e Ce estudou-se a influência de dois parâmetros. O primeiro consiste na avaliação da quantidade de resina necessária para a sua retenção, o segundo consiste na avaliação da diluição da solução conforme citado nos itens 4.2.4 e 4.2.5 .

4.3.2.1 Influência da quantidade de resina

Nestes ensaios avaliou-se a quantidade de resina necessária para a maior retenção dos produtos de fissão, baseando-se nas quantidades de resina utilizadas para a retenção do urânio.

Na primeira coluna da etapa de purificação percolou-se soluções dos elementos Zr, Nb, Ru e Ce em meio carbonato/bicarbonato de sódio, em colunas contendo 3,7 ml e 7,4 ml de resina BioRex-5 em sua forma original, previamente condicionada sob a forma de carbonato.

Os resultados obtidos pela técnica do HR-ICPMS , referente as amostras são demonstrados na tabela 10.

Tabela 10 - Retenção dos elementos produtos de fissão.

Elemento	Quantidade de percolação em μg	Quantidade eluída em μg	% de retenção com 3,7 ml de resina	Quantidade eluída em μg	% de retenção com 7,4 ml de resina
Zr	7,27	$1,00 \pm 0,06$	13,76	$2,30 \pm 0,04$	31,64
Nb	21,41	$2,04 \pm 0,06$	9,53	$4,46 \pm 0,05$	20,83
Ru	563,81	$51,92 \pm 0,99$	9,21	$72,35 \pm 0,85$	12,83
Ce	2,62	$0,144 \pm 0,01$	5,34	$0,028 \pm 0,008$	0,73

4.3.2.2 Influência da diluição da solução de carga.

Nas amostras utilizou-se um fator de diluição de 1:70, percolando-se as soluções em colunas contendo 7,4 ml de resina úmida previamente condicionada sob a forma carbonato.

Neste ensaio avaliou-se o comportamento dos produtos de fissão na segunda coluna de purificação, a qual realiza-se a retenção do urânio na coluna.

Os resultados obtidos destes ensaios podem ser avaliados conforme a tabela 11.

Tabela 11 - Influência da diluição da solução carga na retenção.

Elemento	Quantidade de percolação em μg	Quantidade eluída em μg	% de retenção com 3,7 ml de resina
Zr	7,27	$0,87 \pm 0,02$	11,97
Nb	21,41	$3,81 \pm 0,05$	17,80
Ru	563,81	$67,49 \pm 1,39$	11,97
Ce	2,62	$0,16 \pm 0,01$	6,11

Como pode-se observar , a percentagem de retenção para estes elementos em soluções diluídas sofre uma considerável redução, exceto para o elemento Ce.

Este dado entretanto deve ser visto cuidadosamente pois as quantidades medidas foram muito pequenas e o valor obtido pode estar dentro do erro do método.

As quantidades retidas destes elementos nesta segunda coluna, são consideradas como contaminantes e posteriormente serão separadas pela segunda etapa de purificação denominada cromatografia de extração, citada no item 2.2 .

5 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados descritos no item 4, as conclusões podem ser destacadas do seguinte modo:

1 – Dissolução do U e dos produtos de fissão Zr , Nb , Ru e Ce em meio carbonato/bicarbonato de sódio.

Entre as principais conclusões desta etapa observou-se que a dissolução total do urânio sob a forma de UO_2 pode ser realizada a temperatura de $80^\circ C$, na proporção de U/CO_3^{2-} 1:9 ou a $100^\circ C$ na proporção de U/CO_3^{2-} 1:7.

A estabilidade do complexo formado tricarbonato de uranilo em solução , é confirmada pela ausência de precipitados , em excesso de carbonato mesmo em soluções diluídas. Neste caso a constante de dissociação apresenta um valor muito baixo quando comparado a constante de formação do complexo. Caso não houvesse o excesso dos íons carbonato , o complexo seria hidrolisado e precipitaria.

Quanto ao agente oxidante, deve-se evitar quantidades super estequiométricas, pois o complexo tricarbonato de uranilo será destruído formando um peroxo complexo. Portanto , utiliza-se apenas a quantidade estequiométrica necessária para a oxidação do U^{4+} a U^{6+} .

Entretanto obteve-se uma percentagem de dissolução do urânio equivalente a 99.9 % nas condições citadas no item 3.3.2.

Em relação aos produtos de fissão Zr, Nb, Ru e Ce (amostras simuladas), observou-se que durante a etapa de dissolução obtém-se uma boa separação destes elementos do elemento de interesse , o urânio. Deste modo apenas uma pequena percentagem destes elementos vai para a solução a ser purificada na primeira etapa.

A possibilidade de formação de complexos de Zr, Nb, Ce e Ru em meio carbonato baseia-se apenas em dados teóricos. Entretanto nos estudos realizados notou-se que estes elementos não formam complexos que possam interferir na retenção do íon complexo tricarbonato de urânio. Estes formam apenas complexos hidrolisados ou sais carbonatados, que possuem uma solubilidade muito baixa no meio utilizado.

Entretanto nos ensaios citados pela literatura [19] utilizou-se em excesso de carbonato de sódio, e nos ensaios realizados neste trabalho utilizou-se em excesso de bicarbonato de sódio e apenas a quantidade estequiométrica de carbonato de sódio.

2 – Purificação do urânio em relação aos elementos produtos de fissão Zr , Nb , Ru e Ce em colunas contendo resina aniônica Bio-Rex5.

Nesta etapa pode-se concluir que a retenção do complexo tricarbonato de urânio, é influenciada por diversos fatores.

Um dos fatores importantes refere-se a quantidade total de íons carbonato no meio. Verifica-se que com quantidades de íons $[\text{HCO}_3^-]$ acima do que a requerida na estequiometria ocorre um aumento significativo na dissolução do urânio. Entretanto, nestas condições ocorre uma diminuição da retenção na resina devido a competição entre os íons $\text{CO}_3^{2-}/[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Desta forma, diminui-se a competição entre estes íons através do deslocamento de equilíbrio de dissolução/retenção pela diluição do soluto, como demonstrado no decorrer do texto. Para isto realizou-se vários fatores de diluição, onde obteve-se o melhor resultado de retenção para o urânio com uma porcentagem de 97 % para soluções com fator de diluição da ordem de 1:70. Valor este próximo aos citados pela literatura [22,39,68].

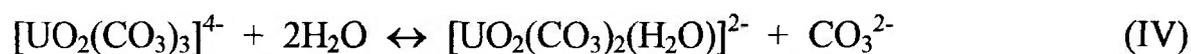
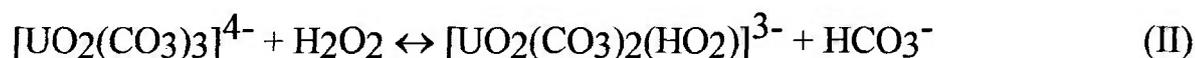
Portanto, conclui-se que mesmo com o excesso de íons carbonato no meio, pode-se conseguir uma boa retenção do urânio apenas com a diluição da solução de carga.

Quanto aos produtos de fissão, consegue-se uma boa separação logo na etapa de dissolução e a quantidade dissolvida é muito pequena, conseguindo-se uma boa separação nas 2 colunas da primeira etapa de purificação.

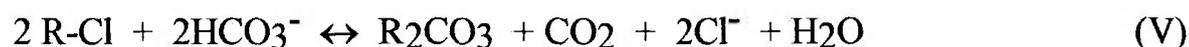
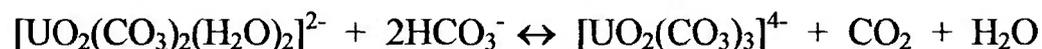
A pequena quantidade remanescente dos produtos de fissão em solução, será separada pela segunda etapa de purificação do urânio denominada cromatografia de extração em um futuro trabalho.

APENDICE A

REAÇÕES



e



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROADMAP TO THE PROJECT ACHRE REPORT. **Radioisotopes: What are they and how are they made?** 1997.
- [2] URANIUM INFORMATION CENTRE LTD. **Radioisotopes in Medicine.** Nuclear Issues Briefing Paper 26, December 1997.
- [3] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEAR, 1998.
- [4] ROCHA, ANTONIO F.G. **Medicina Nuclear.** Editora Guanabara Koogam, Rio de Janeiro, 1976.
- [5] URANIUM INFORMATION CENTRE LTD. **Radioisotopes in Industry.** Nuclear Issues Briefing Paper 27, May 1995.
- [6] SHIKATA, E.; IGUCHI, A. **Production of ^{99}Mo and its application in nuclear medicine.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, v.102 (2), p. 533-550, 1986.
- [7] ZAIDI, J. H. ; KARIM, H. M. ; ARIF, M.; QURESHI, I. H.; QAIM, S. M. and STÖCKLIN,G. **Fission Neutron Spectrum Averaged Cross Sections of some Threshold Reactions on Molybdenum: Estimation of Radioactive Impurities in (n, γ)-Produced ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generator System .** Radiochimica Acta v.49, p.107-112 , 1990.
- [8] BREMER, KARL-HEINZ. **Large-Scale Production and Distribution of Tc-99m Generators for Medical Use.** Radiochimica Acta 41 , p. 73-81 , 1987.
- [9] JONES, A.G. **Technetium in Nuclear Medicine.** Radiochimica Acta v.70/71, p.289-297, 1995.

- [10] CARVALHO, FÁTIMA M.S. **Três Reações Seletivas para a precipitação de Mo(VI)- Processo Alternativo para a Separação e Purificação de Molibdênio.** São Paulo (1.995). Tese de Doutorado . Instituto de Química USP.
- [11] LIESER, K.H. **Technetium in de Nuclear Fuel Cycle, in Medicine and in the Enviroment .** Radiochimica Acta. v.63, p.5-8, 1993.
- [12] FERREIRA, N.G. ; SILVA, C.P.G. et al. **Controle de Calidad de radiofarmacos.** Asociacion Latino-americana de Sociedades de Biologia e Medicina Nuclear (ALASBIM) Montevideo, 1986.
- [13] FERNANDES, L.; MORAES, V. **Aplicação da Tecnica de Troca Iônica no processo de purificação do Molibdênio-99.** 5º Congresso Geral de Energia Nuclear (CGEN) , 28 de agosto a 2 de setembro , Rio de Janeiro, 1994.
- [14] SILVA, CONSTÂNCIA P.G. Comunicação pessoal. 1998.
- [15] KRISTENSEN, K. ; NØRBYGAARD, E. **Safety and Efficacy of Radiopharmaceuticals.** Martinus Nijhoff Publishers, Denmark , 1987.
- [16] SILVA, CONSTÂNCIA P.G. **Produção de Radioisótopos , para uso em Medicina Nuclear, no IPEN-CNEN/SP.** Symposium on Nuclear Radiation for the Development of Latin America, June 2-6 Veracruz, Ver - Mexico , 1996.
- [17] RODRIGUES, CLAUDIO. **Ciência e Tecnologia para as doenças do Brasil pobre.** Brasil Nuclear ano2, nº8, fevereiro, 1996.
- [18] **Radiofármacos,** IPEN/CNEN/SP - fevereiro 1987.
- [19] ENDO, L.S.; DELLAMANO, J.C. **Caracterização dos rejeitos da produção de ⁹⁹Mo de Fissão.** São Paulo:1992. (IPEN-Pub-371).

- [20] FALLAIS , Ch. J. **Le Technetium-99m : ses proprietes, sa preparation, ses usages.** Revue IRE Tijdschrift, v. 3, N° 2 , 1978.
- [21] BEAVER, J.E. ; HUPF,H.B. **Production of 99mTc on a medical cyclotron: a feasibility study.** Journal of Nuclear Medicine v.12 (11), p.739-741 , 1971.
- [22] SAMEH.A.ALI.; ACHE,HANS J. **Production Techniques of Fission Molybdenum-99.** Radiochimica Acta v.41,p. 65-72, 1987.
- [23] MCCLAIN, L. A.; BULLWINKEL, E.P.; and HUGGINS, J.C., USA. **Carbonate Chemistry of Uranium : Theory and Application.** Int Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf. Bd. ,v.8, p. 26-37, 1955.
- [24] STEPHENS, F.M.; JR and MACDONALD, R.D., USA. **Alkaline Leaching of Uranium Ores.** Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf. Bd, v.8, p. 18-25, 1955.
- [25] SAMEH, A.ALI.; BERTRAM-BERG, A . **Heu and Leu MTR Fuel Elements as Target Materials for the Production of Fission Molybdenum.** CONF. 9209266 , ANL-RERTR/TM-19 , United States, 1993.
- [26] GEL'MAN, A. D. et al. **Complex Compounds of Trans-uranium Elements.** Consultants Bureau, New York , 1962.
- [27] KROEBEL, R.; MALERA. Int. Solv. Extr. Conf. Lyon 35, 2095. 1974.
- [28] ESCHRICH, H.; OCHSENFELD, W. Sep. Sci. Technol. 15, 697. 1980.
- [29] MACIEL, A.C.; CRUZ,P.R. **Perfil Analítico do Urânio.** Ministério das Minas e Energia-Departamento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro, 1973.

- [30] RODDEN, CLEMENT J. **Analysis do Essential Nuclear Reactor Materials**. New Brunswick Laboratory, USAEC, 1964.
- [31] HISKEY, J.B. **Kinetics of Uranium dioxide dissolution in ammonium carbonate**. Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), v.79, September, 1979.
- [32] GMELIN, LEOPOLD. **Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie**. Springer-Verlag, New York, 1983.
- [33] CHERNYAEV, I.I. **Complex Compounds of Uranium**. Jerusalem. Israel Program for Scientific Translations, 1966.
- [34] MEINRATH, G. **Coordination of Uranyl (VI) Carbonate Species in Aqueous Solutions**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, v.211 (2), p.349-362, 1996.
- [35] VOGEL, ARTHUR. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. edição, Editora Guanabara, 1986.
- [36] SATO, IVONE M. **Determinação dos Produtos de Fissão em Rejeito Líquido de Atividade Alta por Fluorescência de Raios-X. Correção da interferência espectral pela razão das intensidades**. São Paulo 1988. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [37] LOBÃO, AFONSO DOS S. T. **Estudo da extração urânio-cério e sua aplicação ao tratamento de urânio irradiado**. São Paulo: 1979. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN.
- [38] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. **The origen2 computer code**. ORNL-4628, may 1973.

- [39] LÓPEZ MUÑOZ, B.E.; SERRANO GÓMEZ, J.; FUCUGAUCHI, L.A. **Separation de uranio de algunos productos de fisión por cromatografía de intercambio iónico.** Revista Técnica del SUTIN, Investigación mas desarrollo, p. 56-62, nov. 1991.
- [40] LIDE, DAVID R. **Handbook of Chemistry and Physics.** 74th edition, 1993-1994.
- [41] VOGEL, ARTHUR I. **Química Analítica Qualitativa.** 5^a edição, Editora Mestre Jou, 1981.
- [42] STECHER, PAUL G. **The Merck Index.** 8^a edition, Rahway N.J., U.S.A. 1968.
- [43] MELLOR, J.W. **Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.** v. VII, p.160-161, Longmans, 1947.
- [44] ACÁCIO, JOÃO ; BURROWS, H. D. ; ZIKOVSKY, L. and LIPPONEM, MAIJA. **Study of Thorium and Cerium Carbonate Complexes. Determination os the Stability Constants os Pentacarbonatothorate(IV) and Dicarbonatocerate(IV) Ions, at pH 8.8 .** Radiochimica Acta v.68, p.177-183, 1995.
- [45] STEINBERG, ELLIS P. **The Radiochemistry of Zr and Hf.** Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, January 1960.
- [46] CLARK, R.J.H. and BROWN, D. **The chemistry os Vanadium. Niobium and Tantalum.** Pergamon Press, 1975.
- [47] MELLOR, J.W.: **Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.** v. V, Longmans, 1952.
- [48] QUEIROZ, CARLOS A.DA S.; SOOD,S.P.; ABRÃO, ALCÍDIO. **Preparação de cério e fracionamento de Terras raras a partir de cloretos mistos.** VI Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo.p. 200-224. S.l.,s.d.

- [49] ABRÃO, ALCÍDIO. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Série Tecnologia mineral nº 66 , Rio de Janeiro, CETEN/CNPQ , 1994.
- [50] BAILAR, J.C.; EMELÉUS, H.J.; NYHOLM, Sir RONALD; TROTMAN-DICKENSON, A. F. **Lanthanides, Transition Metal Compounds**. Comprehensive Inorganic Chemistry . v.4 , New York , 1973.
- [51] SEDDON, ELAINE A.; SEDDON, KENNETH R. **The Chemistry of Ruthenium**, Monograph 19, Topics in Inorganic and General Chemistry, Elsevier , 1984.
- [52] SATO, TADASHI. **Chemical Species of Fission Product Ruthenium in the Solution of Irradiated Uranium Dioxide in Nitric Acid**. Radiochimica Acta v.47 , p.219-228, 1989.
- [53] W. DAVIES. and W. GRAY. **A rapid and specific Titrimetric method for the precise Determination of Uranium using Iron (II) sulphate as Reductant**. Talanta , v.11, p.1203-1211 , 1964.
- [54] MAIN, A. R. **Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride**. Analytical Chemistry. v.26 , nº 9, p.1507-1509, September 1954.
- [55] KORKISCH, J. **Modern methods for the separation of rarer metal ions**. Pergamon Press, Hungary. first edition 1969.
- [56] ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica**. Instituto de Energia Atômica, 1972.
- [57] BIO-RAD. **Chromatography Electrophoresis Immunochemistry and HPLC**. catalogue I , 1983.
- [58] GLOVER, K.M. **Alpha-particle spectrometry and its applications**. Int.J.Appl. Radiat. Isto.v. 35 , p. 239-50 . 1984.

[59] SHIHOMATSU, H.M. **Aplicação das técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa e alfa na determinação de urânio e avaliação da sua distribuição em materiais geológicos.** São Paulo 1987. Dissertação (Mestrado) , Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

[60] SARKIS, J.E.S.; KAKAZU, M.H.; LEAL, M.M.S. **Método de preparo de fontes de ^{233}U pela técnica de evaporação com tetraetilenoglicol para espectrômetria alfa.** 3º Congresso Geral de Energia Nuclear (CGEN) , 22-27 abr. 1990.

[61] LAPITAJIS, G.; GREB, DR. ULRICH. International Laboratory, p. 21-27, 1995.

[62] SCHORTMANN, W.E.; DeSESA, M.A. **Kinetics of de Dissolution of Uranium Dioxide in Carbonate-Bicarbonate Solutions.** Sec. U.N. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy Genf., Bd. 3, p. S.333-341 , 1958.

[63] HISKEY, J.B. **Hydrogen peroxide Leaching of Uranium in Carbonate Solutions.** Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), v.89, p. C145-C152, December , 1980.

[64] Technical reports series n. 359. **Uranium Extractions Technology.** 1993.

[65] ARGANDOÑA , J.R.; TURNBULL , R.; RÍOS, A. **Obtencion de peroxido de urânio.** Rev. Soc. Quim. Mex. V. 17 (3) , p. 133-138, Mayo-Junio, 1973.

[66] ESTEN AHRLAND et al.: **Uranium.** Gmelin Handbook Of Inorganic Chemistry, Gmelin-Institut, Supplement v. D1,p. 148-149, 8th edition , 1984.

[67] ABERG, M. ; FERRI, D.; GLASER, J.; GRENTHE, I. **Studies of Metal Carbonate of the Hexakis(carbonato)tris[dioxouranato(VI)] Íon in Aqueous Solution. Na x-ray Diffraction and ^{13}C NMR study.** Inorganic Chemistry, v. 22, nº 26, p.3981-3985, 1983.

[68] RODRÍGUEZ , S.A.; LÓPEZ MUÑOZ , B.E.; FUCUGAUCHI , L.A. **Separacion Del ion tricarbonato de uranilo por cromatografia de intercambio iónico. Parte I e Parte II.** Rev. Soc. Quim. Méx. vol 34 (4) , p. 161-166, 1990.

[69] HAAG, J.; SAMEH, A. ALI. **Dynamic Experiments on the Separation of Uranium Tricarbonate Ions on Three Different Anion Exchangers and Studies os the Elution Properties.** KFK-3015. Karlsruhe Nuclear Research Center , 1981.

[70] SAMEH, A.ALI.; ACHE, HANS. J. **Actinide Separation MAW Process Streams via Ion-Exchange Techniques.** Radiochimica Acta v.36, p. 89-94 , 1984.

[71] BACCAN, N. **Química Analítica Cuantitativa Elementar.** Editora Edgard Blücher, 1979.

[72] JARVIS, K.E. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.** Chapman and Hall, New York , 1992.