

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ACTINÍDEOS POR CROMATOLOGRAFIA DE EXTRAÇÃO

Mitiko Yamaura, Harko T. Matsuda,
M. Cláudia F. Felinto e Terezinha A. Kuada

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Neste trabalho apresentam-se os estudos de separação e recuperação de urânio, plutônio e amerício a partir de soluções nítricas por cromatografia de extração utilizando-se o fosfato de tri-n-butila (TBP)/Amberlite XAD-7 como fase estacionária. Estabeleceram-se as condições de retenção dos actinídeos e estudou-se a separação U-Pu. Determinaram-se a capacidade de retenção da coluna e a percentagem de recuperação de U e de Pu de soluções nítricas na presença de Am.

INTRODUÇÃO

O rejeito de alta atividade, caracterizado pela presença de actinídeos e de produtos de fissão de meia vida longa, deve ser isolado da biosfera por um período de milhares de anos até o decaimento dos radionuclídeos em espécies não ativas. Com a finalidade de reduzir os riscos de contaminação do meio ambiente e facilitar a disposição final do rejeito, desenvolvem-se trabalhos de P&D em "partição de actinídeos de rejeito de alta atividade". A remoção dos actinídeos desse meio, de composição química complexa, requer técnicas de separação cada vez mais seletivas. Sendo assim, faz-se necessário o conhecimento detalhado do comportamento de separação dos actinídeos de meio nítrico, entre as várias técnicas existentes.

Na Divisão de Química Quente do IPEN/CNEN desenvolvem-se trabalhos de partição de rejeito radioativo com soluções simuladas [1,2,3], utilizando-se as várias técnicas de separação, tais como cromatografia de extração, cromatografia de troca iônica, extração líquido-líquido e mais recentemente, membranas.

A cromatografia de extração é uma técnica que reúne as vantagens de se obter múltiplos estágios de separação e facilidade de operação da coluna com a alta seletividade dos agentes extratores, sendo intensamente estudada para a separação de actinídeos e lantanídeos ao nível de traços [4,5,6,7,8,9].

Neste trabalho apresentam-se os primeiros estudos de separação e recuperação de urânio, plutônio e amerício a partir de soluções nítricas por cromatografia de extração utilizando-se o fosfato de tri-n-butila, como a fase estacionária, incorporado na resina XAD7.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes. O fosfato de tri-n-butila (TBP), Merck, com grau de pureza 99%, foi previamente lavado com solução de Na_2CO_3 0,5% e água destilada para a remoção dos produtos de degradação do mesmo.

A resina Amberlite XAD7, 35-65 mesh, Rohm e Haas Company, EUA, foi lavada com água destilada até a obtenção de água de lavagem límpida e incolor. Posteriormente, realizaram-se duas lavagens com água e metanol, alternadamente, em um funil de buchner, para a remoção de preservativos e monômeros.

Os traçadores radioativos de ^{239}Pu e ^{241}Am foram fornecidos pelo Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra. Os radionuclídeos foram diluídos em soluções nítricas e as soluções de ^{239}Pu foram utilizadas sem qualquer ajuste de estado de oxidação para os estudos de cromatografia de extração. Em meio nítrico, o Pu encontra-se principalmente no estado de oxidação (IV), aproximadamente 85%, e uma pequena parcela no estado (III) e (VI).

A solução de nitrato de urânio foi obtida por dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro com ácido nítrico.

A solução de nitrato de hidroxilamina foi obtida por percolação da solução de cloridrato de hidroxilamina, Merck, pela coluna contendo a resina Amberlite Ira900 (NO_3^-). A concentração de hidroxilamina foi determinada por espectrofotometria.

Os demais reagentes utilizados foram de marca Merck, com grau de pureza analítico.

Equipamentos. Sistema de detecção alfa, modelo 576, acoplado ao analisador multicanal Spectrum Master, modelo 920A, marca Ortec Inc. Co., EUA.

Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 25, marca Beckman, EUA.

Titulador titroprocessor, modelo 636, Metrohm, Suíça.

Evaporador temporizado, Tectrol, Brasil.

Procedimento.

Preparação do Material Cromatográfico. Impregnou-se o suporte com fase estacionária contactando-se, durante 15 minutos com agitação, uma quantidade conhecida de agente extrator TBP diluído em metanol (1:1) com quantidade conhecida de resina XAD7, umedecida previamente em metanol. Após a evaporação de todo metanol, à temperatura ambiente, lavou-se a resina com água destilada. Após a secagem da resina impregnada com TBP, por vários dias, determinou-se o rendimento por diferença de pesagem. Obteve-se o material cromatográfico TBP(XAD7) com 46% de agente extrator.

Determinação da Razão de Distribuição. 1 mL de solução nítrica contendo os radionuclídeos foi equilibrado com 0,040 g de TBP(XAD7), durante 15 minutos com agitação. As concentrações de U da fase aquosa foram determinadas por espectrofotometria e as de ^{239}Pu e ^{241}Am por espectrometria alfa. A razão de distribuição D dos radionuclídeos foi determinada pela equação abaixo:

$$D = \frac{C_o - C}{C} \frac{V}{M}$$

onde: C_o = concentração inicial do radionuclídeo na fase aquosa

C = concentração do radionuclídeo em equilíbrio na fase aquosa

V = volume da fase aquosa em mL

M = massa do material cromatográfico TBP(XAD7) em gramas

Coluna Cromatográfica. Utilizaram-se colunas cromatográficas de vidro com 4,6 mm de diâmetro interno e 30 cm de altura. As colunas foram preparadas utilizando-se 2 mL de material cromatográfico TBP46%(XAD7) e pré-condicionadas com ácido nítrico 0,1N e 1N. Em seguida, para o condicionamento final utilizaram-se 10 FCV (volume livre da coluna) de ácido nítrico com concentração igual a da solução carga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do Ácido Nítrico na Razão de Distribuição. Estudou-se o efeito da concentração do ácido nítrico na razão de distribuição dos actinídeos no material cromatográfico TBP(XAD7). Os valores de razão de distribuição mostram que a extração tanto de U(VI) quanto de Pu(IV,VI) é favorecida com o aumento da concentração de ácido nítrico (Fig. 1). Por outro lado, o Am(III) é muito pouco extraído em meio ácido nítrico de concentração alta.

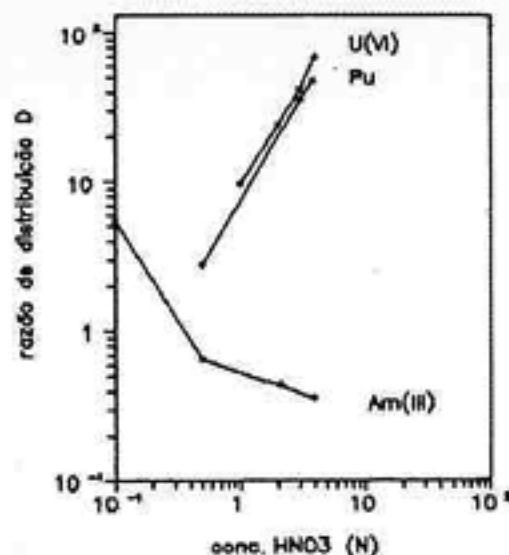


Figura 1. Efeito da Concentração de HNO₃ na Extração de U(VI), Pu e Am(III) pelo Material Cromatográfico TBP(XAD7).

Capacidade da Coluna TBP46%(XAD7). Obtiveram-se as curvas de quebra ("breakthrough") para a determinação da capacidade da coluna TBP46%(XAD7) para o U, variando-se as concentrações de HNO₃ de 2 a 4N (Fig. 2) e os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 1.

Os dados da Tabela 1 mostram que as vazões estudadas não influenciam na retenção de U, a partir de soluções diluídas de U e que o aumento da concentração de ácido nítrico aumenta a capacidade de quebra da coluna.

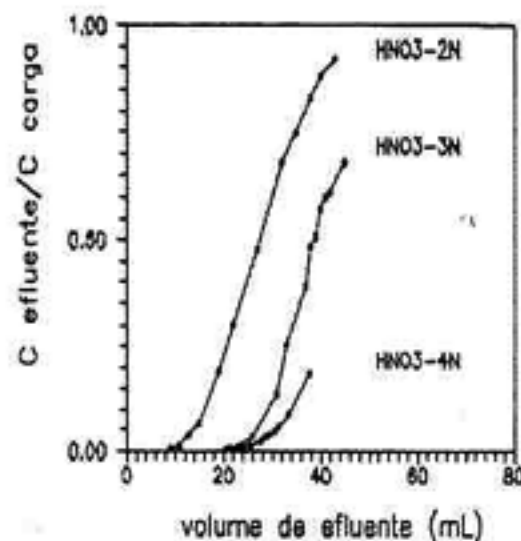


Figura 2. Curva de Quebra de U para a Coluna TBP46%(XAD7). Solução Carga: Solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,59 g U/L. Vazão : 0,3 mL. min⁻¹.

Retenção e Recuperação de U. Percolou-se uma solução nítrica de U na coluna de TBP46%(XAD7). De meio nítrico 4N, obteve-se uma retenção de 99% de U e uma perda menor que 1% durante a lavagem. Recuperou-se 100% de U retido na coluna utilizando-se 12 mL de HNO₃-0,01N como eluente (Fig.3).

TABELA 1. Capacidade de Quebra (BT) de U em Meio Nítrico. Coluna: 0,9 g de TBP46%(XAD7)

Coluna	HNO ₃ (N)	Vazão mL.min ⁻¹	BT, g U/g TBP46%(XAD7)	
			1%	10%
1	2	0,2	5,0	8,1
2	2	0,3	5,1	8,2
3	3	0,2	12,1	15,6
4	4	0,3	14,7	21,2

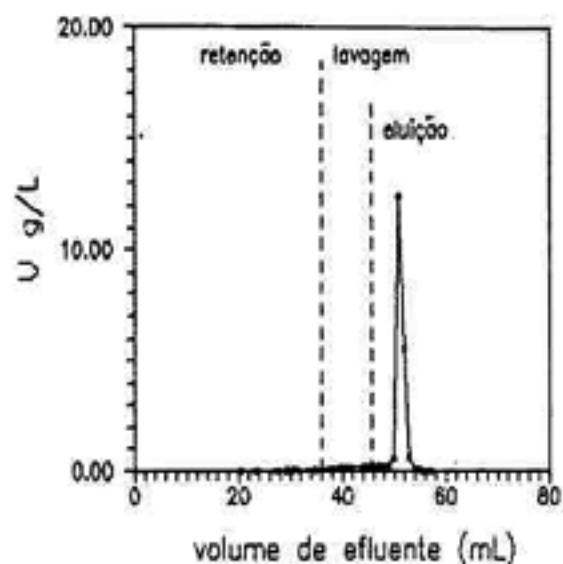


Figura 3. Retenção e Eluição de U. Coluna: 0,94 g de TBP46%(XAD7). Solução Carga: 0,59 g U/L em HNO₃-4N. Lavagem: HNO₃-4N. Eluição: HNO₃-0,01N.

Realizou-se o teste de estabilidade da coluna, repetindo-se 10 ciclos completos de retenção e eluição de U (retenção, lavagem, eluição e condicionamento). Utilizaram-se 4 mL de solução de carga, 2 mL de solução de lavagem, 8 mL de eluente e 3mL de ácido nítrico 4N para o condicionamento da coluna. Os resultados (Tabela 2) mostraram que a coluna apresenta boa estabilidade sem variação nas suas características de retenção e eluição para o U após 10 ciclos.

TABELA 2. Estabilidade da Coluna com 0,94 g de TBP46%(XAD7). Solução Carga: 0,06 gU/L em HNO₃-4N. Lavagem: HNO₃-4N. Eluente: HNO₃-0,01N. Condicionamento: HNO₃-4N.

nº ciclos	% Retenção de U	% Recuperação de U
1	100	100
5	99	100
10	99	100

Retenção e Recuperação de Pu na Presença de Am(III). Percolou-se uma solução nítrica contendo Pu e Am(III) na coluna de TBP46%(XAD7). De meio nítrico 3N, observou-se uma retenção de 84% de Pu e 99% de recuperação utilizando-se o nitrato de hidroxilamina 0,01N/HNO₃-0,6N como eluente (Fig.4).

Quanto ao Am(III), este foi pouco retido pela coluna. Com a lavagem do leito, utilizando-se o HNO₃-3N, todo o Am foi recuperado (Fig.5).

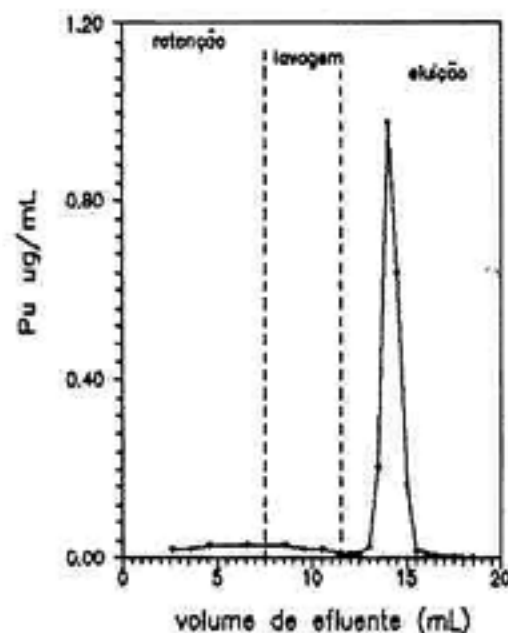


Figura 4. Retenção e Eluição de Pu na Presença de Am(III). Coluna: 0,90 g de TBP46%(XAD7). Solução Carga: 0,147 ug Pu/mL e 0,008 ug Am(III)/mL em HNO₃-3N. Eluente: Nitrato de Hidroxilamina 0,01N em HNO₃-0,6N.

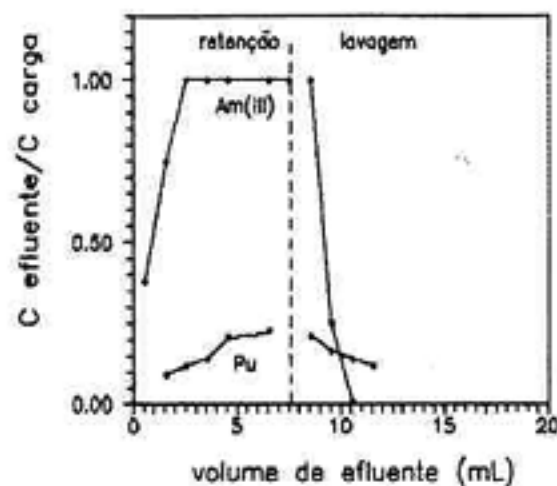


Figura 5. Comportamento de Pu e Am(III) Durante a Retenção e Lavagem na Coluna com 0,90 g de TBP46%(XAD7). Solução Carga: 0,147 ug Pu/mL e 0,008 ug Am(III)/mL em HNO₃-3N. Lavagem: HNO₃-3N.

Separação de Pu do U. Para a separação de U e Pu retidos na coluna, verificou-se o comportamento de U durante a eluição de plutônio com solução de hidroxilamina 0,01 N, variando-se a concentração de HNO₃ (0,6 e 1,0 N). A Fig. 6 mostra as curvas de eluição

do U. Observam-se pelos dados de Tabela 3 que com nitrato de hidroxilamina em meio nítrico 1N, é necessário um volume de eluente maior para reversão de U. Este comportamento leva a sugerir que a separação U-Pu pode ser obtida mediante a eluição do Pu com solução de hidroxilamina 0,01N/HNO₃-1N, seguida, da recuperação de U com HNO₃ diluído.

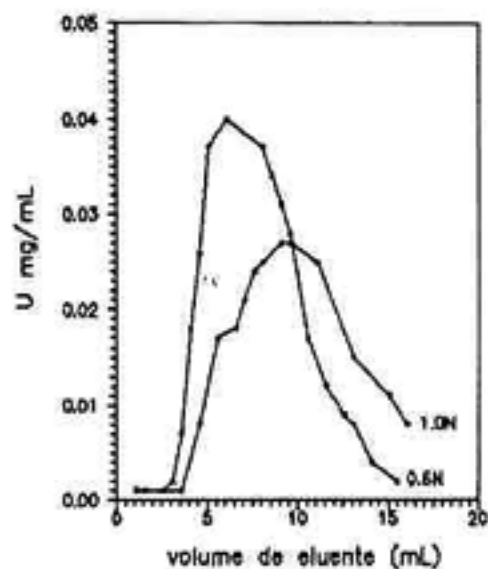


Figura 6. Eluição de U da Coluna com 0,94 g de TBP46%(XAD7). Eluentes: Nitrato de Hidroxilamina 0,01N/HNO₃-0,6N e Nitrato de Hidroxilamina 0,01N/HNO₃-1,0N.

TABELA 3. Percentagem de Recuperação de U com Nitrato de Hidroxilamina (HN) em Concentrações Diferentes de HNO₃.

HN (N)	HNO ₃ (N)	% recuperação (vol. eluente em mL)	vol. de eluente(mL) (pico máximo)
0,01	0,6	88 (15,6)	6,0
0,01	1,0	75 (16,0)	9,0

Separação de U e de Pu do Am(III). Percolou-se uma solução nítrica 4N contendo os actinídeos U(VI), Pu(IV,VI) e Am(III) pela coluna com 0,90 g de TBP(XAD7). Todo o Am(III) foi recuperado após a lavagem da coluna com HNO₃-4N separando-o do Pu e U(VI) retidos na coluna. Recuperou-se 91% de Pu retido na coluna, com uma contaminação de U da ordem de 3%, utilizando-se 4,5 mL de nitrato de hidroxilamina 0,01N/HNO₃-1,0N. Por sua vez, recuperou-se 97% de U, contaminado com 7% de Pu, utilizando-se o HNO₃-0,01N como eluente (Fig. 7).

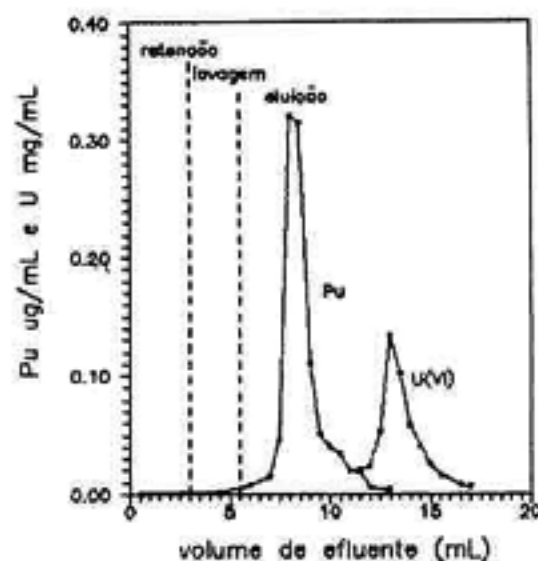


Figura 7. Separação de U e de Pu de Meio Nítrico 4N contendo Am(III) por Cromatografia de Extração utilizando-se a Coluna TBP46%(XAD7). Solução Carga: 0,06 g U/L, 0,091 ug Pu/mL e 0,008 ug Am/mL em HNO₃-4N.

CONCLUSÃO

O material cromatográfico TBP(XAD7) mostrou-se eficiente com relação a separação e recuperação de U e de Pu do Am(III) de meio nítrico e apresentou boa estabilidade sem variação na capacidade de retenção para o U mesmo com 10 ciclos de utilização (retenção, lavagem e eluição). É um material com alto potencial para a separação e recuperação de actinídeos de rejeito radioativo e pode ser utilizada também para a separação e concentração dos radionuclídeos em análises de amostras ambientais ou biológicas.

REFERÊNCIAS

- [1] FELINTO, M.C.F.C.; KUADA, T.A.; YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., **Preparação e caracterização de materiais cromatográficos e testes operacionais em colunas.** Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear, vol.III, p.781-784, Rio de Janeiro, 1994.
- [2] KUADA, T.A.; FELINTO, M.C.F.C.; YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., **Aplicação da técnica de cromatografia de extração na separação de elementos transurânicos.** V Congresso Geral de Energia Nuclear, vol.III, p. 809-813, Rio de Janeiro, 1994.
- [3] MATSUDA, H.T.; FELINTO, M.C.F.C.; YAMAURA, M.; KUADA, T.A., **Estudo do efeito sinérgico no sistema de cromatografia de extração TBP/TOPO . Aplicação na partição de actinídeos no rejeito de alta atividade.** XXXIV Congresso Brasileiro de Química, out., 1994.

[4] MATHUR, J.N.; MURALI, M.S.; IYER, R.H.; RAMANUJAM, A.; DHAMI, P.S.; GOPALAKRISHNAN, V., **Partitioning of actinides from acid waste solutions of PUREX origin using CMPO**. Proceedings of the International Conference and Technology. Exposition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options. GLOBAL'93, Settle, Washington, EUA, 12-17 set. 1993.

[5] HORWITZ, E.P.; CHIARIZIA, R.; DIETZ, M.L.; DIAMOND, H., **Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography**. Analytica Chimica Acta, vol.281, p. 361-372, 1993.

[6] MATHUR, J.N.; MURALI, M. S.; NATARAJAN, P.R., **Uptake of actinides and lanthanides from nitric acid by dihexyl-n,n-diethylcarbamoylmethylphosphonate adsorbed on chromosorb**. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 162(1), p.171-178,1992.

[7] HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L.; CHIARIZIA, R., **The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions**. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 161(2), p.575-583, 1992.

[8] PIETRELLI, L.; SALLUZZO, A.; TROIANI, F., **Sorption of europium and actinides by means of octyl(phenyl)-n,n-diisobutyl carbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) loaded on silica**. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 141(1), p.107-115, 1990.

[9] KIMURA, T., **Extraction chromatography in the TBP-HNO₃ system**. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 141(2), p.307-316, 1990.

ABSTRACT

The work presents the separation and recuperation of uranium, plutonium and americium from nitric acid solutions by extraction chromatography using tributyl phosphate (TBP)/Amberlite XAD7 as stationary phase. Retention conditions of actinides were established and U-Pu separation was studied. The column capacity was investigated, as well as the U and Pu recovery yields from nitric solutions containing Am.