

# SEPARAÇÃO DE $^{137}\text{Cs}$ COM O TROCADOR FOSFOTUNGSTATO DE AMÔNIO-AMBERLITE IRA-900

Mitiko Yamaura e Harko Tamura Matsuda

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP  
Travessa R, 400 - Cidade Universitária  
05508-900, São Paulo, SP, Brasil  
Fax(011)816-9325

## RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese do trocador inorgânico fosfotungstato de amônio dentro da resina aniônica Amberlite IRA900. Prepararam-se colunas cromatográficas com o fosfotungstato de amônio-IRA900 e estudou-se o comportamento de troca iônica para a separação de  $^{137}\text{Cs}$  de soluções nítricas. A coluna apresentou boa retenção de  $^{137}\text{Cs}$  e uma boa cinética de eluição com solução de nitrato de amônio.

## INTRODUÇÃO

Os nuclídeos  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{137}\text{Cs}$  são os dois maiores geradores de calor do rejeito líquido de alta atividade. A remoção desses radionuclídeos reduz consideravelmente o custo com a blindagem e facilita a disposição final do rejeito [1]. Considerando-se tais aspectos, desenvolvem-se no IPEN, trabalhos em partição de rejeito de alta atividade.

Entre as técnicas de separação existentes, a de troca iônica utilizando os sais de heteropoliácidos [2,3,4,5], tais como o fosfomolibdato de amônio e o fosfotungstato de amônio, foi muito estudada dada a estabilidade à radiação e seletividade desses trocadores inorgânicos. Porém, esses sais apresentam uma estrutura microcristalina, limitando o seu uso em colunas cromatográficas. Vários pesquisadores estudaram a possibilidade de sua incorporação em suportes como papel de filtro, asbestos, sílica-gel, polímeros orgânicos e mais recentemente, resinas para facilitar o uso em colunas.

O presente trabalho descreve a síntese do trocador inorgânico fosfotungstato de amônio no interior de uma resina aniônica Amberlite IRA-900 e sua aplicação à recuperação de  $^{137}\text{Cs}$  de soluções nítricas.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais.** Solução básica de fosfotungstato de sódio obtida por dissolução de 5 gramas de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e 4 gramas de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  com água destilada em balão de 50 mL

Solução básica de tungstato de sódio obtida por dissolução de 8 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  com água destilada em balão de 50 mL.

Resina AMBERLITE IRA900, aniônica forte, macro reticular.

Solução traçadora de cézio-137 em meio nítrico, fornecida pelo RADIOCHEMICAL CENTRE, AMERSHAM, Inglaterra.

Todos os demais reagentes utilizados foram de marca Merck, com grau analítico.

Colunas cromatográficas com 4 mm de diâmetro interno e 300 mm de altura.

**Equipamentos.** Detector NaI(Tl) acoplado ao analisador multicanal ADCAM BUFFER, modelo 918A, da Ortec, EUA.

Titulador Titroprocessor, modelo 636, Metrohm, Suíça.

## Procedimento.

### Preparação do Trocador Fosfotungstato de Amônio-Resina (PWA-R).

1. Preparação da resina na forma de diferentes ânions tungstatos e fosfotungstatos.

As frações de 5 e 2 mL, respectivamente de soluções básicas de tungstato e de fosfotungstato, foram acidificadas adicionando-se 10 mL de solução nítrica de concentrações variadas a fim de preparar os diferentes íons politungstatos e polifosfotungstatos.

Cada fração não acidificada e acidificada foi contactada com 3 g de resina Amberlite IRA900 (na forma nitrato) e mantida em repouso por 2 horas para a fixação dos íons na resina. Após a contactação, eliminou-se o sobrenadante, e lavou-se a resina com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada para retirar os íons intersticiais.

2. Precipitação de fosfotungstato de amônio dentro do grão da resina.

2.1. Precipitação usando resina saturada com íons tungstato e politungstato.

As resinas saturadas na forma de tungstato e politungstato foram contactadas, separadamente, com 5 mL de solução de fosfato de amônio dibásico (pH1) (22 g/L em fósforo) e 5 mL de solução de nitrato de amônio 6N ( $H^+=4N$ ) para a precipitação de fosfotungstato de amônio dentro da resina. Após 18 horas em repouso à temperatura ambiente, a resina foi separada, lavada com água e conservada em solução diluída de nitrato de amônio (0,01N).

2.2. Precipitação usando resina saturada com íons fosfotungstato e polifosfotungstato.

Para a precipitação do trocador contactaram-se as resinas na forma fosfotungstato e na forma polifosfotungstato, separadamente, com 5 mL de solução de nitrato de amônio 10N ( $H^+=4N$ ). Após a precipitação, a resina foi tratada segundo o procedimento descrito no item 2.1.

**Preparação da Coluna Cromatográfica.** As colunas foram preparadas com 12 cm de altura de leito formado com o trocador inorgânico PWA-R e previamente lavadas com água destilada para retirar os íons de amônio. Cada coluna cromatográfica foi condicionada com  $HNO_3$  0,01N antes de sua utilização. Durante todo o experimento utilizou-se uma vazão aproximada de  $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, realizaram-se experimentos exploratórios a fim de se observar a viabilidade de precipitação do trocador inorgânico fosfotungstato de amônio dentro da resina aniônica. Preparou-se o trocador PWA-R por contactação da resina com uma alíquota de solução de íons fosfotungstato de sódio ajustado em pH2 e posterior contactação com solução acidulada de nitrato de amônio. Preparou-se um leito cromatográfico com o trocador PWA-R obtido.

Em seguida, percolou-se uma solução nítrica de céσιο-137 pela coluna. Realizaram-se a lavagem com ácido nítrico 0,01N e a eluição com solução de nitrato de amônio 3N, 4N e 8N.

Os resultados mostraram uma perda apreciável de céσιο-137 (15-20%) durante a retenção e lavagem e baixa capacidade da coluna. A eluição com solução de nitrato de amônio mostrou-se eficiente com uma cinética de troca favorável dos íons de amônio pelos íons de céσιο (Fig. 1 e Tabela 1).

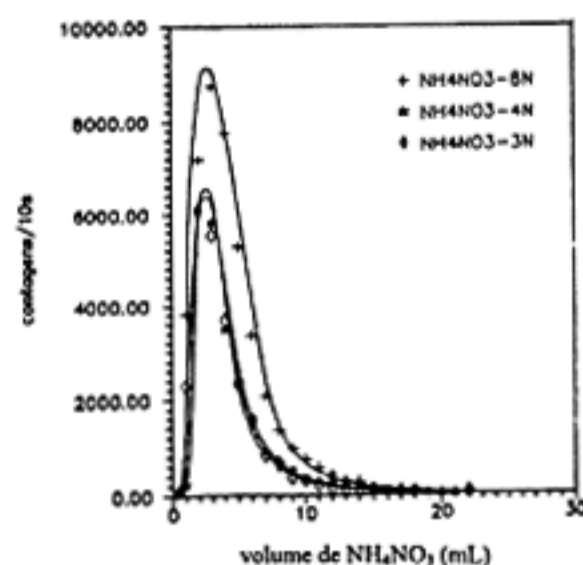


Figura 1. Curva de Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  com Nitrato de Amônio.

TABELA 1. Recuperação de  $^{137}\text{Cs}$  da Coluna com o Trocador PWA-R utilizando o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como Eluente.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$		% recuperação Césio-137
N	mL	
4	16	87
	22	89
8	12	98
	18	99

Em vista dos resultados de retenção de  $^{137}\text{Cs}$  pouco satisfatórios apresentados pelo trocador inorgânico PWA-R como material cromatográfico, estudaram-se as várias condições de obtenção do precipitado. Variaram-se a temperatura e os reagentes de precipitação e, estudou-se a influência dos diferentes íons politungstato e polifosfotungstato para a obtenção de um trocador com as características de troca iônica mais próximas do fosfotungstato de amônio.

A precipitação feita à temperatura ambiente, à quente ( $60^\circ \text{C}$ ), ou utilizando outros reagentes não apresentou diferença significativa. Porém, observou-se grande influência entre os íons de politungstato e polifosfotungstato. Das Fig. 2, 3 e 4, observa-se que somente o trocador PWA-R obtido com a resina IRA900 carregada com íons politungstato (pH1) (Fig. 2) proporcionou perdas menores de céσιο-137 durante a retenção e lavagem.

As Fig. 5, 6, 7, 8 e 9 mostram que o trocador PWA-R obtido com a resina IRA900 carregada com íons fosfotungstato (pH9) (Fig. 9) e os polifosfotungstato (pH0 e pH8) (Fig. 5 e 8) proporcionou perdas menores de  $^{137}\text{Cs}$  durante a retenção e lavagem.

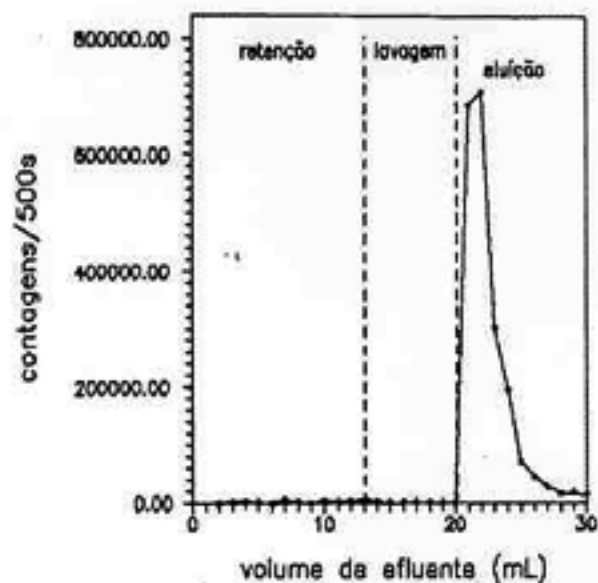


Figura 2. Curva de Retenção e Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Politungstato (pH1).

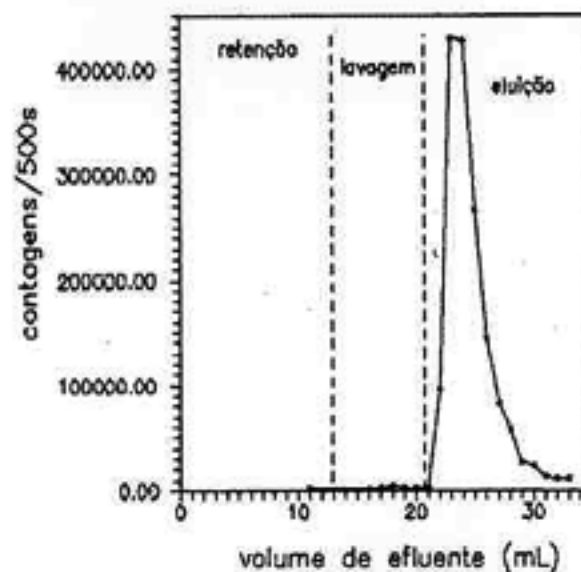


Figura 5. Curva de Retenção e Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Polifosfotungstato (pH0).

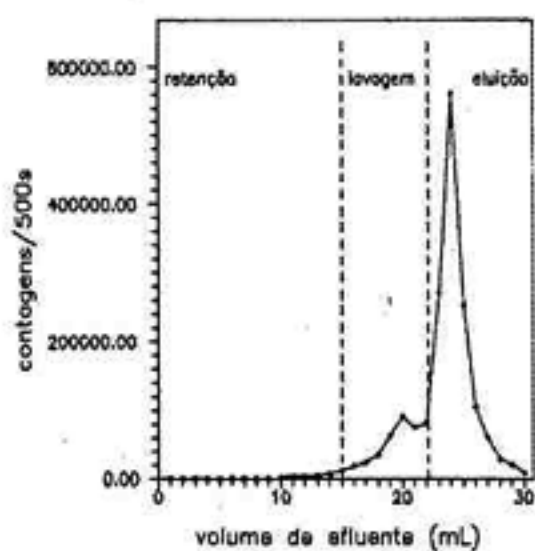


Figura 3. Curva de Retenção e Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Politungstato (pH3).

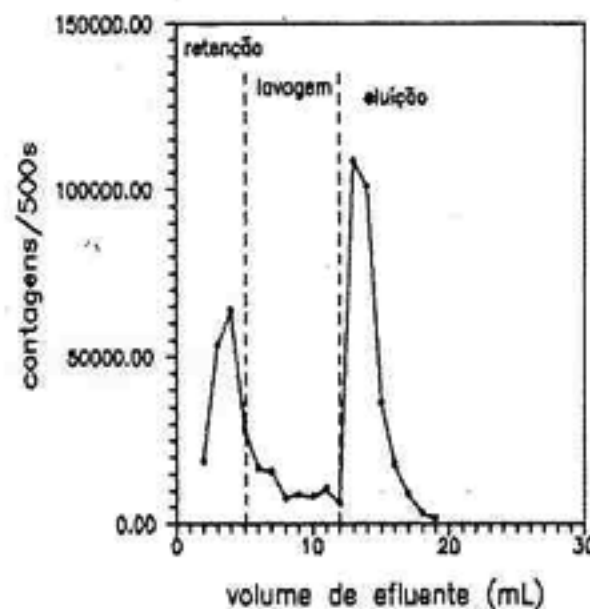


Figura 6. Curva de Retenção e Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Polifosfotungstato (pH1).

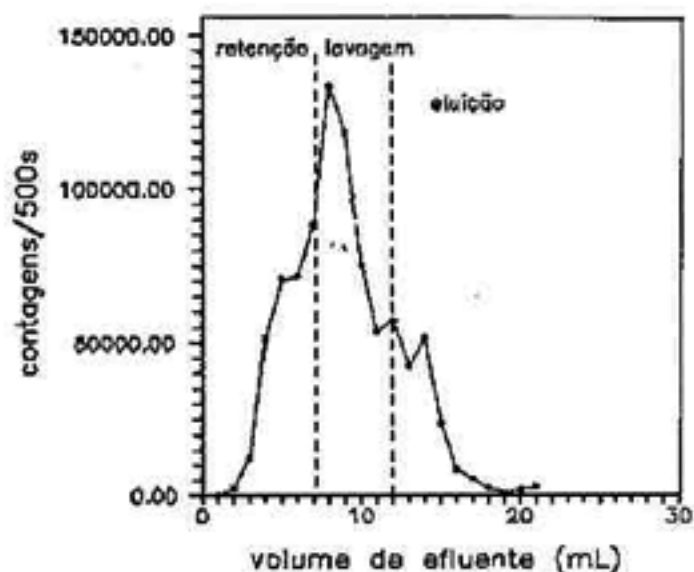


Figura 4. Curva de Retenção e Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Tungstato (pH9).

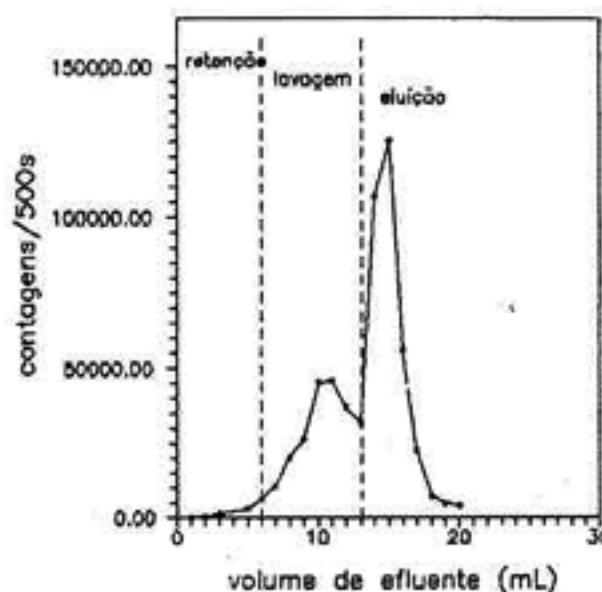


Figura 7. Curva de Retenção e Eluição de  $^{137}\text{Cs}$  de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Polifosfotungstato (pH3).

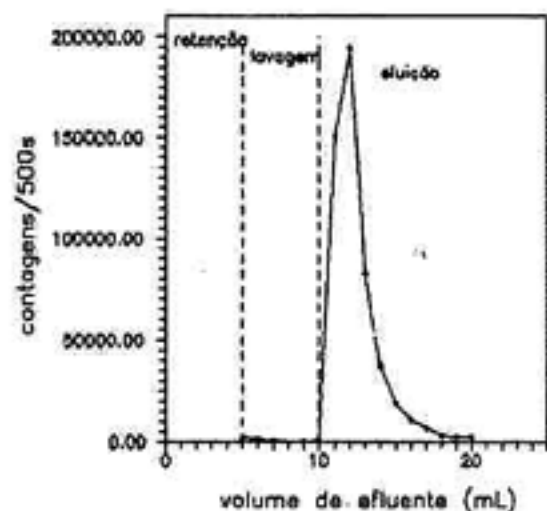


Figura 8. Curva de Retenção e Eluição de <sup>137</sup>Cs de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Polifosfotungstato (pH8).

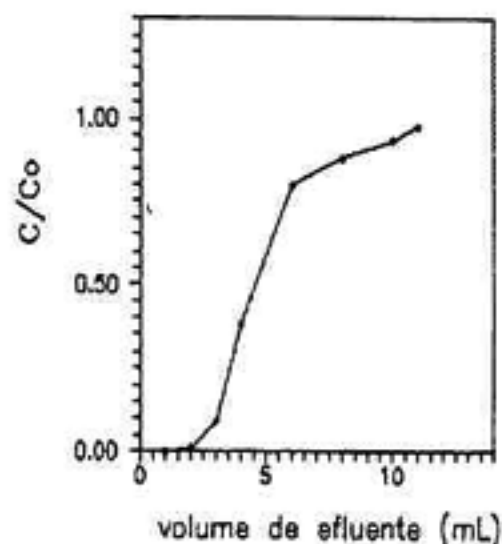


Figura 10. Curva de Quebra para o Cs com o Trocador PWA-R obtido a partir de íons Politungstato (pH1). Leito: 12 cm. Solução Carga: 2,8 ug Cs natural/mL em HNO<sub>3</sub> 0,01 N (traçador: <sup>137</sup>Cs).

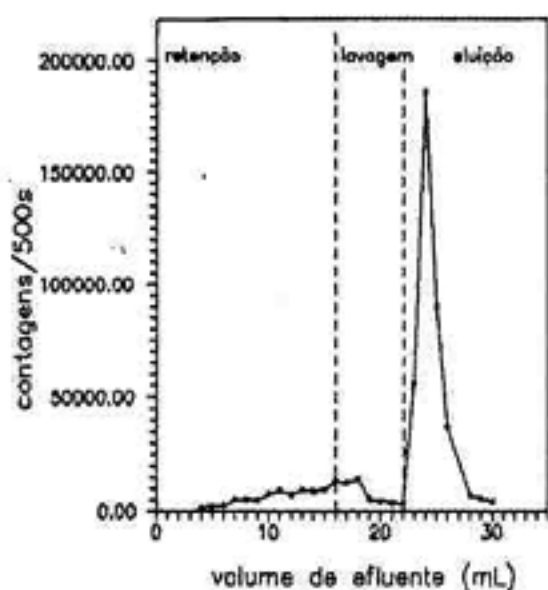


Figura 9. Curva de Retenção e Eluição de <sup>137</sup>Cs de Solução Nítrica 0,01 N. Leito: Trocador PWA-R obtido a partir de Íons fosfotungstato (pH9).

De todos os trocadores, somente aqueles obtidos a partir das resinas IRA900 carregadas com politungstato (pH1) e polifosfotungstato (pH0) proporcionaram as melhores características de leito cromatográfico. Durante a retenção e lavagem da coluna, esses trocadores apresentaram uma perda de césio-137, de aproximadamente 1%, e uma eluição maior que 98%. Obtiveram-se a curva de quebra e a capacidade da coluna utilizando-se o trocador PWA-R (politungstato-pH1) como mostra a Fig.10 e a Tabela 2.

TABELA 2. Capacidade de Quebra da Coluna com 12 cm de Trocador PWA-R obtido a partir de Íons Politungstato (pH1).

Quebra	ug Cs/g PWA-R
10 %	14
50 %	22

## CONCLUSÃO

A precipitação do fosfotungstato de amônio é facilmente obtida dentro da resina IRA900 aniônica, macroporosa. O precipitado é obtido contactando-se a resina com solução de tungstato ou fosfotungstato e, posteriormente, com solução acidulada de fosfato de amônio ou nitrato de amônio, respectivamente. Porém, somente os precipitados obtidos a partir de resinas contactadas com soluções de tungstato de pH1 e fosfotungstato de pH0 apresentaram boas características de um leito cromatográfico. Os elementos do grupo V e VI da Tabela Periódica exibem uma tendência pronunciada de formar ácidos condensados com a diminuição do pH da solução. Assim sendo, quando as soluções básicas de tungstato e fosfotungstato são acidificadas gradualmente, ocorre uma condensação dos anions com formação de muitos politungstatos e polifosfotungstatos diferentes. Esses diferentes poliânions são retidos pela resina IRA900 dando origem aos precipitados de fosfotungstato de amônio com estrutura molecular diferente e conseqüentemente com propriedades de troca iônica variáveis.

Os trocadores apresentaram boas perspectivas de aplicação na recuperação de césio-137 do rejeito radioativo, e também para a concentração de césio de amostras biológicas e ambientais.

## REFERÊNCIAS

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Feasibility of separation and utilization of caesium and strontium from high level liquid waste, **Technical Reports Series, n° 356**, Vienna, 1993
- [2] KRTIL, J., Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids-II, **Journal Inorganic Nuclear Chemistry**, vol. 19, p.298-303, 1961.
- [3] DUTTA ROY, S.; SANKAR DAS, M., Studies on the cation-exchange behaviour of ammonium 12-molybdophosphate, **Analytica Chimica Acta**, vol. 51, p.509-515, 1970.
- [4] MOSKIN, L.N., MEL'NIKOV, V.A., Isolation of radioactive cesium on ammonium phosphomolybdate with polytetrafluoroethylene as binder, **Soviet Radiochemistry**, vol. 16, p.49-51, 1974.
- [5] MURTHY, G.S.; REDDY, V.N.; SATYANARAYANA, J., Isolation of caesium from fission product solution on new complex inorganic exchangers, **Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options. Global'93**, Seattle, Washington, USA, p.998-1002, 12-17 sept. 1993.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis of ammonium phosphotungstate into the Amberlite IRA900 anion exchange resin. Ammonium phosphotungstate-resin beads have been prepared and tested as ion exchange columns for cesium removal from nitric acid solutions. Cesium-137 may easily be desorbed with ammonium nitrate solutions. A good kinetics of ion exchange was observed.