

SEPARAÇÃO DE ^{232}Th - ^{233}Pa POR CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃOHARKO TAMURA **MATSUDA** E BERTHA FLOH DE ARAUJOCOMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Caixa Postal 11049 - Pinheiros

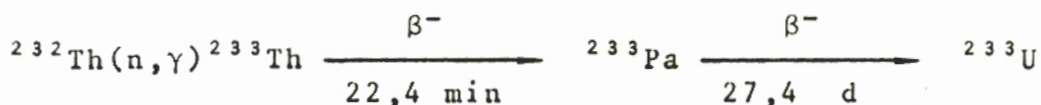
05499 - São Paulo - Brasil

COLEÇÃO PTC

DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

I - INTRODUÇÃO

O tório-232, elemento natural, por reação de captura neutrônica forma o tório-233 que, por desintegração beta, forma o protactínio-233. Este é um gerador de urânio-233, isótopo físsil, formado segundo a reação:



Quando se deseja a recuperação de ^{233}U , uma das alternativas é a separação prévia do seu precursor, o ^{233}Pa . Conhecem-se várias técnicas para a separação do Pa como: coprecipitação com MnO_2 ⁽¹⁾, troca iônica^(2,3), adsorção em sólidos^(4,5,6,7), extração por solventes^(8,9,10) e cromatografia de extração^(11,12,13,14,15). Dentre as técnicas citadas, a da adsorção em vidro vycor é muito utilizada devido à alta seletividade e resistência à radiação e por suas propriedades de adsorção e de sorção reversíveis. Entretanto, os eluentes mais eficazes são os ácidos orgânicos fracos, como o ácido oxálico, meio não usual nas fases do ciclo do combustível. Já os ácidos minerais, com exceção do HF, são pouco eficientes como eluentes.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares desenvolveram-se estudos para a separação do tório do seu produto de irradiação, ^{233}Pa , visando não só a obtenção do ^{233}Pa como traçador, bem como, a recuperação do ^{233}U ao nível de traços, mediante a adsorção em vidro vycor⁽⁷⁾. Devido aos problemas para destruição do ácido oxálico, neste trabalho apresenta-se um estudo sobre o comportamento do tório e do protactínio em diversos sistemas de cromatografia de extração, para a separação do par ^{233}Th - ^{233}Pa , por meio de retenção seletiva do microcons

tituente na coluna e desorção com ácidos minerais.

II - PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes e materiais

- fase estacionária

- . fosfato de tri-n-butila p.a. (TBP), Merck
- . tri-n-octilamina p.a. (TOA), Chemie Test.

- material de suporte

- . alumina para fins cromatográficos, Merck
- . politrifluormonocloroetileno (Voltalef-UF300, diâmetro médio da partícula de 56µm).

- fase móvel

- . soluções de nitrato e cloreto de tório, preparadas a partir de sais de tório nuclearmente puro, obtidos na instalação piloto de purificação do tório, IPEN/CNEN-SP
- . soluções traçadoras de ^{233}Pa e ^{234}Th , preparadas segundo procedimentos desenvolvidos por Araujo⁽⁷⁾ e Abrão⁽¹⁶⁾, respectivamente.
- coluna cromatográfica de vidro borossilicato de 300mm de comprimento por 8mm de diâmetro interno.

2. Metodologia

Baseando-se em dados de extração do tório e do protactínio em vários solventes orgânicos, selecionaram-se agentes extratores (fase estacionária), Igualmente, verificaram-se materiais que apresentam tanto características adequadas para a técnica de operação em coluna como material de suporte. Estudaram-se as condições de impregnação da fase estacionária por técnica de evaporação do solvente⁽¹⁷⁾ e a relação fase estacionária/material suporte, passando-se ao estudo do comportamento de cada um dos elementos isoladamente. Os sistemas estudados foram: TBP/alumina, TBP/Voltalef-UF300 e TOA/Voltalef-UF300.

3. Técnica de preparação do material cromatográfico

A uma certa quantidade do material suporte adiciona-se quanti

dade conhecida do agente extrator diluído em um solvente volátil (álcool etílico, benzeno, clorofórmio conforme o sistema de cromatografia de extração). Deixa-se a mistura à temperatura ambiente até a evaporação completa do diluente. Transfere-se o material impregnado para a coluna, usando água como veículo.

4. Controle analítico

Os traçadores de ^{234}Th e ^{233}Pa foram controlados por espectrometria gama, pela medida das intensidades dos fotopicos de 0,93MeV e 0,31MeV, respectivamente, e o tório por espectrometria de fluorescência de raios-X⁽¹⁸⁾.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre os sistemas cromatográficos estudados (Tabela I), verificou-se que a alumina, sem qualquer tratamento prévio, apresentou dificuldades na impregnação da fase estacionária, tanto com o TBP quanto com o TOA, além de se observar seu desprendimento durante a operação em coluna. Optou-se, então, por outro tipo de material de suporte constituído por polímeros orgânicos, hidrófobo, quimicamente inerte e resistente à radiação. Destes, selecionou-se o politrifluormonocloroetileno, comercialmente conhecido como Voltalef-UF300, Hostaflon ou Kel-F. Os estudos realizados com TOA como fase estacionária mostraram a não adequabilidade deste sistema. Obtiveram-se os melhores resultados com o sistema TBP/Voltalef, para uma relação de 0,7mL fase estacionária/g material suporte.

Estabelecido o sistema, 0,7mL TBP/g Voltalef, os estudos sobre o comportamento do tório e do protactínio mostraram que em meio HNO_3 (fase móvel), a retenção de ambos os elementos aumenta com o aumento da concentração ácida, conforme as curvas de "breakthrough" das Figuras 1 e 2, respectivamente. Já em meio HCl , não há retenção do tório como se observa na curva de "breakthrough" da Figura 3, enquanto nesta mesma condição, a retenção do protactínio é favorecida com o aumento da concentração de HCl , ocorrendo a retenção máxima a partir de 6M (Figura 4). Nesses experimentos utilizaram-se como fase móvel, soluções de nitrato e cloreto de tório, 5g Th/L traçada com ^{234}Th e soluções traçadas de ^{233}Pa . A vazão média foi de 0,8mL/min.cm².

Tabela I - Estudo dos sistemas cromatográficos

Material de suporte	Fase estacionária	Fase estac./ mat. suporte V/m	Características de mat. cromatográfico
Alumina	TBP	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5	impregnação difícil e não homogênea, a partir da relação 0,3
	TOA	0,1; 0,2; 0,3 0,4; 0,5; 0,6	impregnação difícil e desprendimento da fase estacionária durante operação em coluna
Vultalef-UF300	TBP	0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8	impregnação homogênea até a relação 0,7
	TOA	0,2; 0,3; 0,5	não se obteve material cromatográfico adequado

Dentre os eluentes estudados para o protactínio (Figura 5), verificou-se que a solução constituída pela mistura HCl 2M - HF 0,05M é a mais eficiente, porém tanto o HCl 2M quanto HCl 3M apresentaram uma boa recuperação de protactínio. Por outro lado, o HF 0,05M, isoladamente, mostrou-se pouco eficiente como eluente.

Conhecidas as condições de retenção seletiva do protactínio a partir de meio clorídrico e sua eluição, os estudos de separação do par $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{Pa}$ a partir de soluções de tório irradiado, mostraram uma recuperação em ^{233}Pa superior a 90%. Nesses estudos, utilizou-se como fase móvel uma solução clorídrica 10M, resultante da dissolução de 1g de oxicarbonato de tório, irradiado no reator IEA-R1 durante 8 horas a um fluxo de $\sim 10^{12}$ n.cm⁻²s⁻¹ e um tempo de desativação de 70 horas. Como eluente usou-se HCl 3M. O espectro gama da solução de protactínio-233 (Figura 5) mostra a pureza radioquímica do produto obtido.

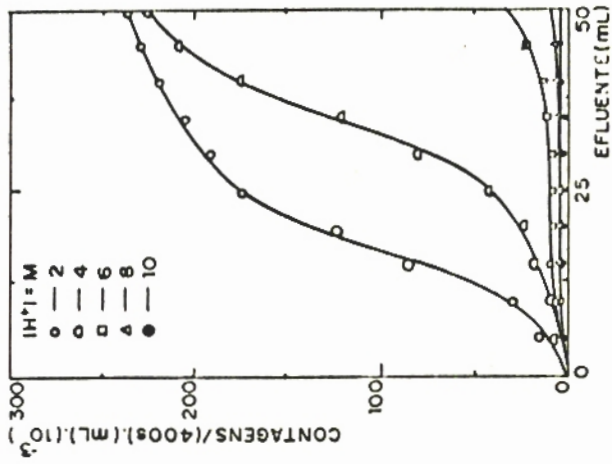


FIGURA 2 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA RETENÇÃO DE PROTACTÍNIO.

(FASE MÓVEL: SOLUÇÃO TRAÇADORA DE ^{233}Pa ;
SISTEMA CROMATOGRAFICO: TBP/VOLTALEF.)

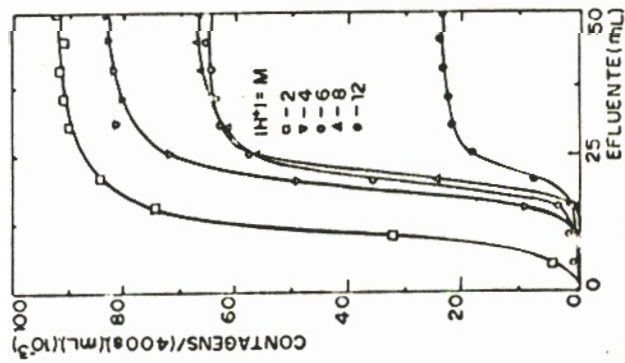


FIGURA 1 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3 NA RETENÇÃO DE TÓRIO.

(FASE MÓVEL: SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO
 $59 \cdot \text{Th/L}$, TRAÇADA COM ^{234}Th ; SISTEMA CRO-
MATOGRÁFICO: TBP/VOLTALEF.)

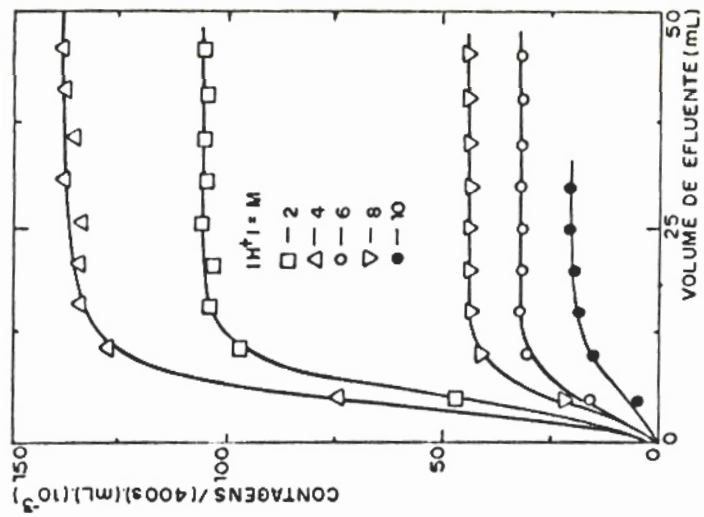


FIGURA 3 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HCl NA RETENÇÃO DE TÓRIO.

(FASE MÓVEL: SOLUÇÃO DE CLORETO DE TÓRIO 5g Th/L; TRAÇADA COM ^{234}Th ; SISTEMA CROMATOGRÁFICO: TBP/VOLTALEF.)

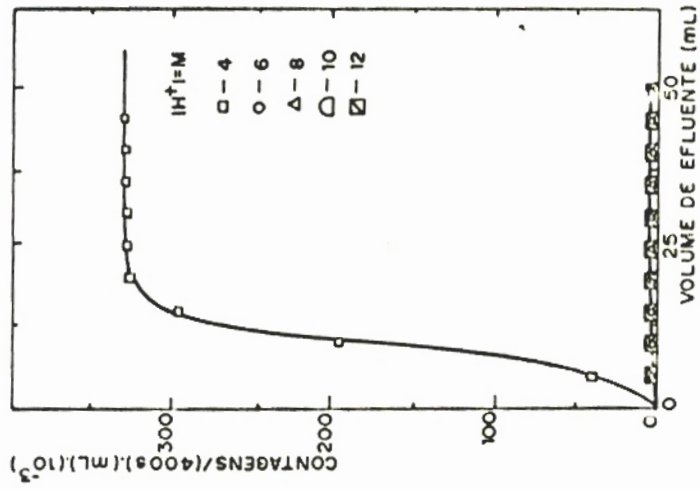


FIGURA 4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HCl NA RETENÇÃO DE PRÓTACTÍNIO.

(FASE MÓVEL: SOLUÇÃO TRAÇADORA DE ^{233}Pa ; SISTEMA CROMATOGRÁFICO: TBP/VOLTALEF.)

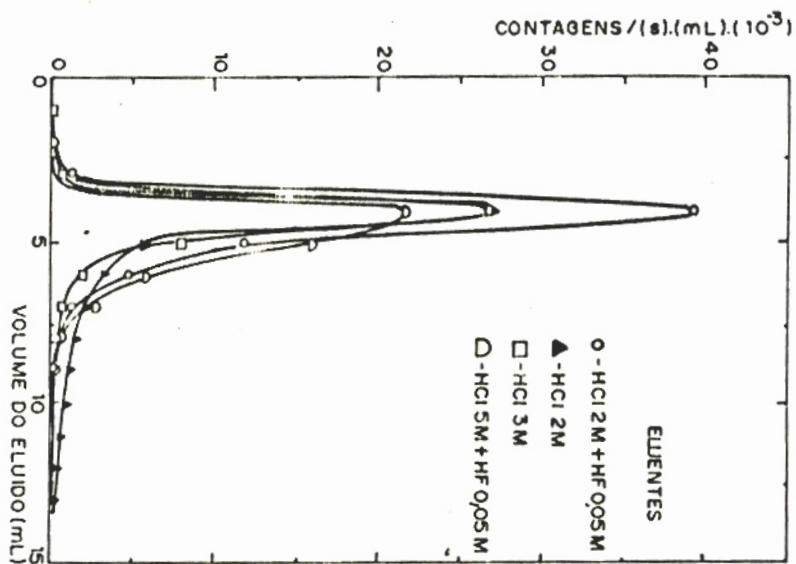


FIGURA 5 - CURVAS DE ELUIÇÃO DO ²³³Po
(SIST. CROMAT. TBP/VOLTALEF.)

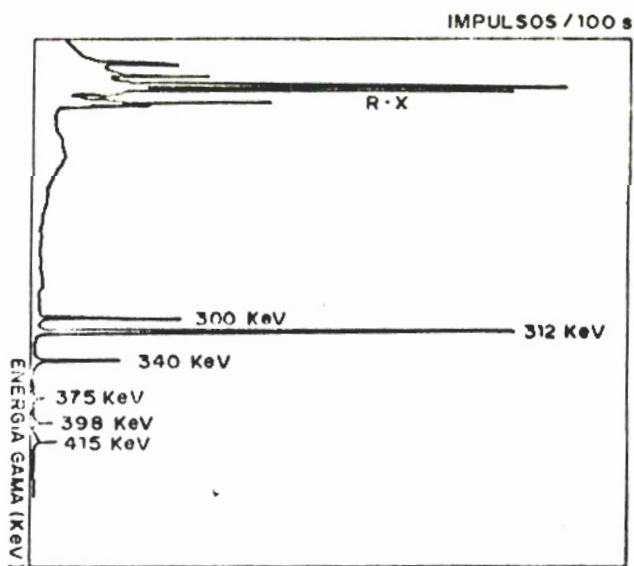


FIGURA 6 - ESPECTRO GAMA DA SOLUÇÃO DE ELUIDO
DO PROTÓTIPO: ²³³Po
(DETECTOR: Ge(Li))

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - KATZIN, L.I. et al. 1956. J. Inorganic. Chem., 3:229-32.
- 2 - KRAUS, K.A. et al. 1950. J. Am. Chem. Soc., 72:4293-4.
- 3 - HARDY, C.J. et al. 1958. J. Inorg. Nucl. Chem., 7:257-75.
- 4 - STARIK, I.E. et al. 1960. Radiochemistry, 1:83-6.
- 5 - STAKANQUE, M. et al. 1966. Radioch. Acta, 5-79.
- 6 - COENEGRACHT, O. et al. 1972. Kerntechnik, 11:526-32.
- 7 - ARAUJO, J.A. et al. 1976. IEA-Pub. 450.
- 8 - MADDOCK, A.G. et al. 1958. J. Inorg. Nucl. Chem., 7:94-112.
- 9 - PEPPARD, D.F. et al. 1957. J. Inorg. Nucl. Chem., 3:370-8.
- 10 - MOORE, J.G. et al. 1963. ORNL-TM-543.
- 11 - FIDELIS, I. et al. 1963. Nucleonika, 8:245-8.
- 12 - STRÓNSKI, I. 1969. Radiochemical Radioanal. Letters 1(3), 191-7.
- 13 - DENIG, R. et al. 1966. Z. Anal. Chem., 216, 41.
- 14 - DENIG, R. et al. 1970. J. Radioanal. Chem., 5:223-31.
- 15 - DENIG, R. et al. 1970. J. Radioanal. Chem., 6:57-65.
- 16 - ABRÃO, A. 1970. IEA-Pub-217.
- 17 - GERSINI, G. et al. 1971. Extraction chromatography. Elsevier Scientific Publishing Company.
- 18 - YAMAURA, M. 1982. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.