

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

MARYCEL BARBOZA COTRIM e HARKO TAMURA MATSUDA

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
CEP 05508-900 - São Paulo

RESUMO

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

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

Os resultados mostraram que nos sistemas em que utilizam TBP como agente extrator, há retenção conjunta de urânio e do neptúncio, obtendo-se a separação mediante a eluição seletiva dos dois elementos. Já no sistema TOA-alumina, obtém-se a separação por retenção do neptúncio, permanecendo o urânio no efluente. A capacidade de saturação da coluna foi de 66,6 mgU/mL e 191,6 mgU/mL para o sistema TBP-alumina e TBP-voltalef, respectivamente.

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

ABSTRACT

NEPTUNIUM SEPARATION IN TRACE LEVELS FROM URANIUM SOLUTIONS BY EXTRACTION CHROMATOGRAPHY

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

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

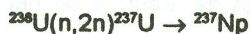
In the systems using TBP as extractant agent uranium and neptunium separation was reached by selective elution after the retention of both elements on the column. U-Np separation by selective retention of Np was possible with TOA system.

The capacity of the column was the 66.6 mgU/mL and 191.6 mgU/mL for the TBP/alumine and TBP/Voltalef systems, respectively.

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

INTRODUÇÃO

Durante a irradiação de urânio no reator, o ^{237}Np é produzido por 2 reações de captura de neutrons:



O aspecto mais importante da química do ^{237}Np relaciona-se ao seu comportamento durante o processo de tratamento do combustível irradiado, visando sua descontaminação dos produtos U e Pu que são utilizados na refabricação de combustíveis.

No processo Purex [11], o neptúnio encontra-se predominantemente, no seu estado pentavalente, permanecendo na fase aquosa residual, juntamente com a maioria dos produtos de fissão. Já em soluções nítricas mais diluídas o Np(IV) [5] é também extraído acompanhado o U e o Pu na fase orgânica. Dependendo do fluxograma de separação U-Pu, o Np pode estar presente tanto nas linhas do U quanto nas do Pu.

Como o Np é um elemento intermediário entre o U e o Pu na série dos actínídeos, seu comportamento químico é similar ao desses elementos, tornando muito difícil a sua separação.

Dentre as técnicas de separação de neptúnio, adotou-se a técnica de cromatografia de extração [6, 7, 8, 10] que reúne a versatilidade da técnica de extração com solventes às facilidades operacionais de cromatografia em coluna.

No IPEN-CNEN/SP, desenvolveu-se um estudo visando a separação de traços de Np de soluções de urânio, utilizando a técnica de cromatografia de extração.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais

Fase Estacionária

- Fosfato de tri-n-butila (TBP), P.A., Merck.
- Tri-n-octilamina (TOA), P.A., Fluka, AG.
- Tenoiltrifluoracetona (TTA), P.A., Reidel.

Fase Móvel

- Solução de nitrato de urânio, obtida por dissolução de U_3O_8 de pureza nuclear.
- Solução padrão de ^{237}Np em meio nítrico da Radiochemical Centre-Amersham.
- Soluções traçadoras de ^{239}Np e ^{234}Th , preparadas segundo procedimentos desenvolvidos por Moore [9] e Abrão [1], respectivamente.

Material de Suporte

- Óxido de Alumínio, P.A., neutro para Cromatografia
- Voltalef UF 300, Alemanha
- Sílica, para cromatografia, Merck

Coluna Cromatográfica de Vidro

- 220mm de comprimento e 6mm de diâmetro interno.

METODOLOGIA

Baseando-se em dados de extração do urânio e do neptúnio em solventes orgânicos, selecionaram-se agentes extratores (fase estacionária). Igualmente, verificaram-se materiais que apresentam 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 [3] e a relação fase estacionária/material de suporte, passando-se ao estudo do comportamento de cada um dos elementos isoladamente. Os sistemas estudados foram: TBP-Alumina, TOA-Alumina e TBP-Voltalef UF-300.

Técnica de Preparação do Material Cromatográfico

Na técnica de evaporação do solvente, a uma certa quantidade do material suporte adiciona-se quantidade conhecida do agente extrator diluído em um solvente volátil (álcool etílico, benzeno, conforme o sistema de cromatografia de extração) e deixa-se evaporar o solvente à temperatura ambiente. Transfere-se o material impregnado para a coluna, usando-se água como veículo. Nesses estudos utilizou-se 2g de material de suporte.

Controle Analítico

Os traçadores de ^{234}Th e ^{239}Np foram controlados por espectrometria gama, pela medida das intensidades dos fotopicos de 0,93MeV e 0,106MeV respectivamente, e o urânio por espectrometria de fluorescência de raio-X [4] e espectrofotometria [2].

O ^{237}Np foi controlado por espectrometria alfa através dos picos de 4,786MeV e 4,769MeV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

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

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

Com base nos dados obtidos, utilizaram-se os sistemas TOA-Alumina, TBP/Alumina e TBP-Voltalef UF-300.

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

TABELA 1

Relação Fase Estacionária/Material de Suporte Para Diversos Sistemas Cromatográficos

Material de Suporte	Fase Estacionária	Limite Máximo (mLFE/g suporte)	Limite Prático (mLFE/g suporte)
Alumina	TBP	0,30	0,25
	TOA	0,25	0,20
	TTA	*	*
Voltalef UF300	TBP	0,70	0,65
	TOA	*	*
Sílica	TBP	*	*

* Não se obteve material com características adequadas.

Inicialmente, utilizou-se o sistema TBP-Alumina. O neptúlio, como a maioria dos actínídeos hexavalentes apresenta uma distribuição alta em TBP. Com base nesse dado, o neptúlio foi oxidado a Np(VI) com dicromato de potássio 0,4M, e retido na coluna juntamente com o urânio. Pelas curvas das Figuras 1 e 2, nota-se que a retenção tanto do urânio quanto do neptúlio aumenta com o aumento da acidez, confirmando os dados da literatura. Desse modo fixou-se a concentração ácida em 6M, onde ocorreu uma retenção total tanto do urânio quanto do neptúlio.

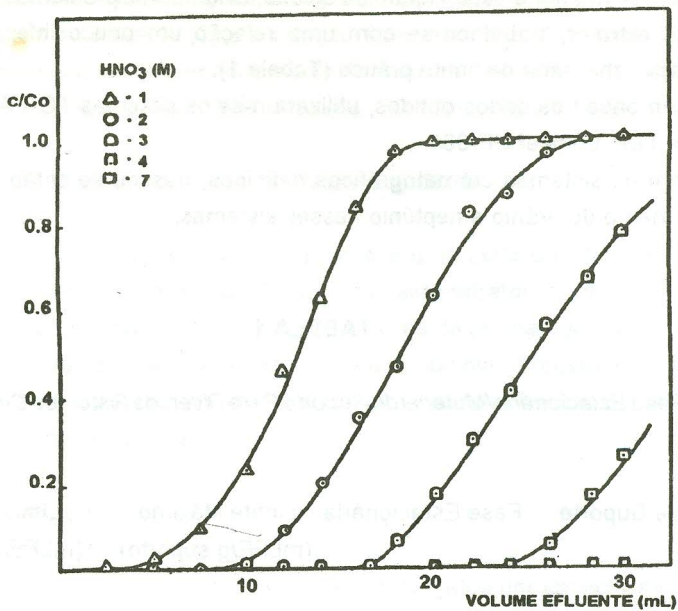


FIG. 1 - Influência da Concentração de HNO₃ na Retenção de Neptúnio Sistema TBP-Alumina.

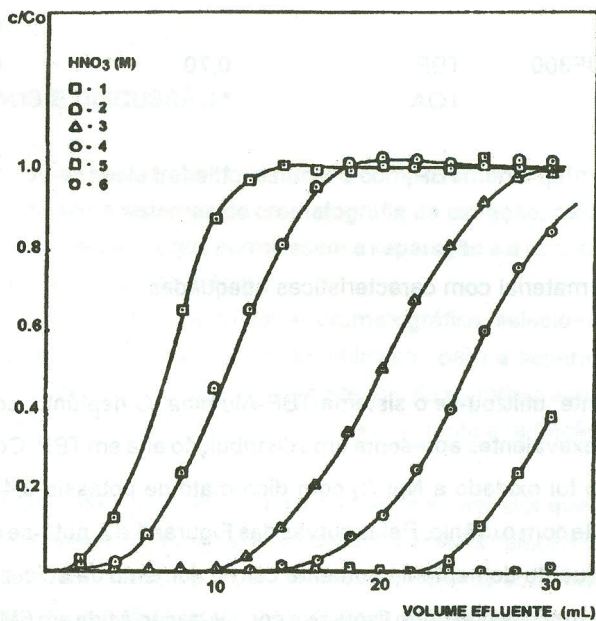


FIG. 2 - Influência da Concentração de HNO₃ na Retenção do Urânio Sistema TBP-Alumina.

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

Quanto a eluição do neptúnio, verificou-se que os melhores eluentes são aqueles constituídos por agentes redutores capazes de levar o Np(VI) a Np(V), espécie menos extraída por TBP, sem contudo reduzir a Np(IV) que apresenta ainda uma distribuição alta em TBP. Dessa forma, dos agentes redutores estudados, a solução de nitrito de sódio 0,2M em meio nítrico 4M (Figura 3), foi a que apresentou maior rendimento de eluição, cerca de 88%, permanecendo ainda aproximadamente, 8% na coluna. Observou-se, também que há formação de bolhas de ar, prejudicando a operação, como também impossibilitando a reutilização da coluna.

Já, quanto a eluição do urânio, não houve problemas, obtendo-se uma recuperação total, utilizando-se como eluente solução de HNO_3 0,01M (Tabela 2).'

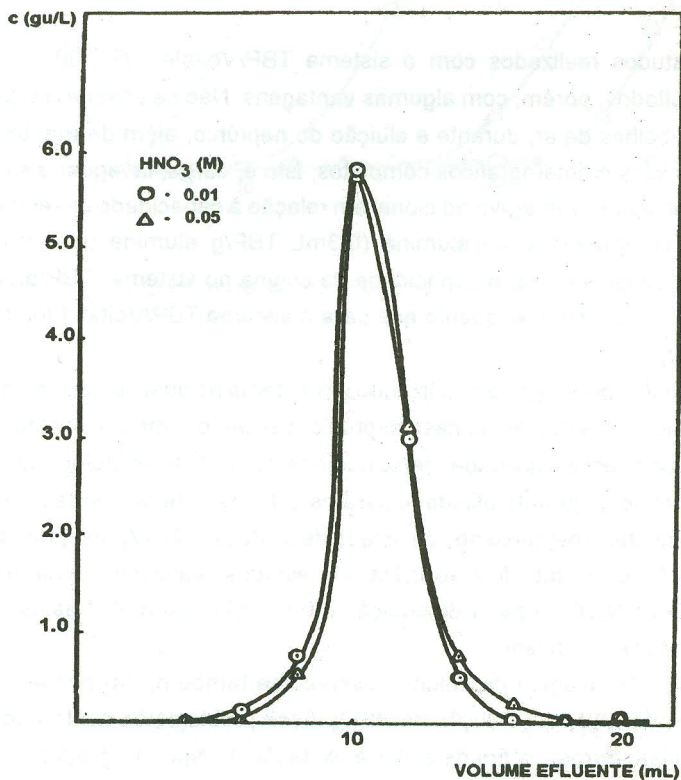


FIG. 3 - Curvas de Eluição do Neptúnio Sistema TBP-Alumina.

TABELA 2

Influência da Concentração de Ácido Nítrico na Eluição do Urânio no Sistema TBP-Alumina

HNO ₃ (M)	Eluição (%)
0,01	99
0,05	98
0,1	99

Os estudos realizados com o sistema TBP/Voltalef UF 300 mostraram os mesmos resultados, porém, com algumas vantagens. Não se observou o problema de formação de bolhas de ar, durante a eluição do neptúncio, além de manter-se estável durante oito ciclos cromatográficos completos, isto é, carga, lavagem e eluição. Além disso, apresenta uma vantagem adicional em relação à capacidade de retenção da fase estacionária comparada à de alumina (0,3mL TBP/g alumina para 0,7mL TBP/g Voltalef). Em consequência, a capacidade da coluna no sistema -TBP/alumina foi de 66,6mg U/mL de alumina, enquanto que para o sistema TBP/Voltalef foi de 191,6 mg U/mL Voltalef).

Os estudos prosseguiram utilizando um sistema no qual houvesse uma retenção seletiva do microconstituente, no caso neptúncio, deixando o macroconstituente (urânio) no efluente. Com essa finalidade, selecionou-se como fase estacionária uma amina terciária (TOA), com grande afinidade para os actinídeos tetravalentes. Dessa forma, procurou-se ajustar o neptúncio ao seu estado de oxidação Np(IV), usando como agente redutor solução de sulfato ferroso 0,2M. Os estudos realizados mostraram que há retenção total do Np(IV) a partir da solução nítrica 4M (Figura 4). Nestas condições o urânio permanece no efluente.

Na fase de lavagem da coluna observou-se também, um pequeno arraste de neptúncio quando feita com solução de HNO₃. Esse problema foi contornado mediante adição de sulfato ferroso, a fim de evitar a oxidação do Np(IV) a Np(V).

Na fase seguinte, isto é, a da eluição do neptúncio retido, o eluente mais eficiente mostrou ser a solução contendo mistura de ácidos: H₂SO₄ 0,5M - HNO₃ 0,5M (Tabela 3), com rendimento de eluição de 91%.

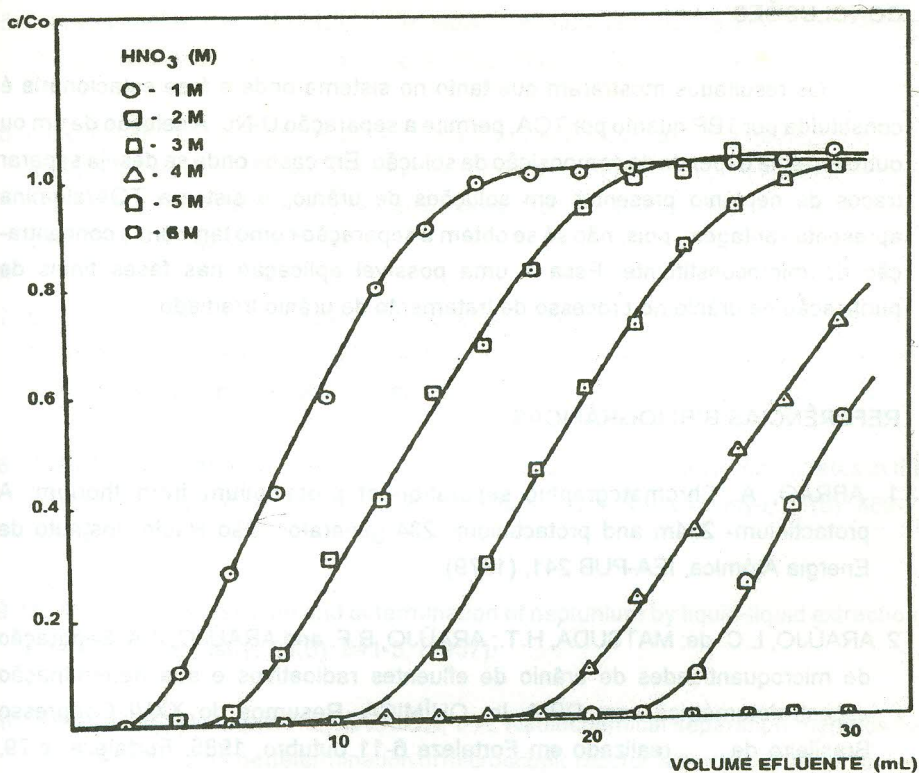


FIG. 4 - Influência da Concentração de HNO₃ na Retenção do Neptúnio Sistema TOA - Alumina

TABELA 3

Percentagem de Eluição do Neptúnio Sistema TOA - Alumina

Eluente	Eluição (%)
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,03M HNO ₃ 0,2M	73
H ₂ SO ₄ 0,5M - HNO ₃ 0,5M	91

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

CONCLUSÕES

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Chromatographic separation of protactinium from thorium: A protactinium- 234m and protactinium- 234 generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, IEA-PUB 241, (1979).
2. ARAÚJO, L.C. de; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F. and ARAÚJO, J.A. Separação de microquantidades de urânio de efluentes radioativos e sua determinação espectrofotométrica com DBM. In: QUÍMICA. Resumos do XXVI Congresso Brasileiro de..... realizado em Fortaleza 6-11 outubro, 1985. Fortaleza, p.79, (1985).
3. BRAUN, T. and GHERSINI, G. Extration Chromatography. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975 (Journal of chromatography library, v.2).
4. COHEN, V.H.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; and ARAÚJO, J.A. Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X à determinação de urânio. In: ACIESP: 10. Simpósio Anual do realizado em São Paulo, 06-08 novembro, 1985, v.1: química dos lantanídeos e actinídeos. São Paulo, p.209-23, (1986).

5. DUCKWORTH, J.P.; MICHELS, L.R. New neptunium recovery facility at the Hanford Purex Plant. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 3: 302-6, (1964).
6. GOURISSE, D. and CHESNE, A. Separation analytique de trace de neptunium de solutions tres concentrees en uranium par chromatographie en phase inversee dans le systeme TLA-HNO₃. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Etudes Nucleaires, (Rapport CEA-R-3245), May 1967.
7. MADIC, C. and col. Ten years of experience in extraction chromatographic process for recovery, separation and purification of actinides elements. Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses, (CEA-CONF-7776), Jun. 1984.
8. MARKOV, V.K. and USOLKIN, A.N. The use of quaternary ammonium nitrates in the extraction-chromatographic separation of neptunium. *Radiokhimiya*, 21(6): 862-7, (1979).
9. MOORE, F.L. Separation and determination of neptunium by liquid-liquid extraction. *Analytical Chemistry*, 29(6): 941-3, (1957).
10. PERRICOS, D.C. and THOMASSON, J.A. Radiochemical separation methods for ²³⁹Np and ⁹⁹Mo for the determination of microscopic reactor lattice parameters. Kjeller, Norway. Institutt for Atomenergi, (KR-83), (1964).
11. VONDY, D.R.; LANE, J.A. and GRESKY, A.T. Production of ²³⁷Np and ²³⁸Pu in thermal power reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 3:239-301, (1964).
12. WEHNER, H.; AL-MURA, S. and STOEPLER, M. Extraction chromatographic separation of ²³⁹Np from fission and activation products in the determination of microgram and submicrogram quantities of uranium. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 13(1):1-6, (1973).