

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CROMATOGRÁFICOS E TESTES OPERACIONAIS EM COLUNAS

* Maria Cláudia F.C. Felinto; Terezinha A. Kuada; Mitiko Yamaura
Harko T. Matsuda, Bertha F. Araújo
Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, SP

RESUMO

Cromatografia de extração é uma das técnicas de grande perspectiva para a separação de elementos com propriedades químicas muito semelhantes. Esta técnica combina as vantagens da extração por solventes com as da cromatografia. Neste trabalho apresentam-se os resultados de caracterização espectroscópica e dos testes operacionais dos materiais cromatográficos preparados nos laboratórios da Divisão de Química Quente que serão utilizados na partição de elementos actíneos nos rejeitos radioativos do processo Purex.

INTRODUÇÃO

Numerosos métodos são descritos na literatura para determinação de urânio em uma variedade de matrizes[1,2]. Em muitos casos, a baixa concentração desse elemento na presença de elevadas concentrações de matrizes interferentes requer fases de separação e pré-concentração antes da sua determinação[3-5].

Os rejeitos líquidos provenientes do tratamento de combustíveis irradiados, apresentam uma composição química complexa onde o urânio e seus produtos de irradiação, isto é, os elementos transurânicos (TRU's) encontram-se em concentrações ao nível de traços, em mistura com os produtos de fissão. A recuperação desses TRU's dos efluentes radioativos requer técnicas de separação cada vez mais seletivas, além de exigir operações em células com proteção biológica.

As técnicas de extração por solventes, especificamente, o processo em que se utiliza o TBP como agente extrator, é o mais conhecido e usado no tratamento de combustível irradiado para a separação e purificação de U e Pu dos produtos de fissão. A mesma técnica é aplicada na recuperação de urânio e de TRU's residuais dos efluentes resultantes desse processo[6].

Outra técnica também aplicada é a de troca iônica usando resinas orgânicas ou compostos inorgânicos[7].

Dadas as composições dos rejeitos líquidos, a técnica de cromatografia de extração é, recentemente, uma das técnicas mais utilizadas por diversos pesquisadores[8] para os estudos de partição de TRU's. As vantagens dessa técnica é a combinação da alta seletividade dos agentes extratores e a possibilidade de obtenção de números de estágios incomparavelmente maiores em relação a técnica normal de extração. Essa característica é muito importante na separação de elementos de propriedades químicas semelhantes, em concentrações muito baixas.

Dos agentes extratores, o fosfato de tri-n-butila (TBP) foi o que recebeu maior atenção[9,10]. HAMLIN e colaboradores descreveram um procedimento para separação de urânio, utilizando Kel-F como suporte e como fase estacionária, o TBP. Uma combinação do método de HAMLIN[9] com a cromatografia de troca iônica foi utilizada por HUFF[10] para análise de ligas de urânio.

Outros agentes extratores organofosforados como o ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA) impregnado em kieselguhr, o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) em wolfatit e vários compostos sulfonados como sulfóxido de diocetila (DOSO) foram examinados como fase estacionária. Por outro lado, uma grande variedade de materiais orgânicos e inorgânicos tem sido empregados como material de suporte para a extração cromatográfica[8].

Neste trabalho apresentam-se os estudos realizados com os sistemas TBP/ Biobeads, Aliquat/Biobeads e TOA/Biobeads, visando a sua aplicação à partição de TRU's de rejeitos de alta atividade.

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 0,5M para remoção de resíduos de decomposição do mesmo.

O cloreto de tricapril metil amônio (Aliquat-336), Aldrich, e a tri-n-octilamina (TOA), Fluka, foram utilizados como comercialmente disponíveis.

O suporte Biobeads SM-7 foi da Bio-rad. Os demais reagentes foram da Merck com grau de pureza analítico. A água utilizada foi bidestilada.

Equipamentos. Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 25, com unidade registradora, marca Beckman, USA.

Sistema de detecção gama constituído de detector de Germânio (HpGe), modelo GEM-15180, resolução de 1,8 KeV, Ortec, acoplado a um analisador de pulsos multicanal (4096 canais) modelo 6240, Ortec Inc. Co., USA.

Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho, modelo Bomem MB-102 acoplado a um micro computador 286 com programa Bomem Lab-calc para registro e análise dos espectros.

Procedimento.

Preparação do Material Cromatográfico. O material cromatográfico foi preparado impregnando-se o suporte Biobeads com os solventes não diluídos na concentração de 50 % (m/m), usando-se o procedimento descrito por HORWITZ e colaboradores [11]. O suporte Biobeads foi previamente tratado para a remoção de traços de preservativos e monômeros que não reagiram na polimerização.

Preparação da Coluna e Caracterização. Utilizaram-se colunas cromatográficas de vidro borossilicato com 5 mm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. As colunas foram preparadas utilizando-se 2mL de material cromatográfico úmido como volume de leito padrão e pré-condicionadas com ácido nítrico 0,01 M, 0,1 M e 1,0 M. Em seguida, utilizaram-se 10 FCV (volume livre da coluna) de ácido nítrico 3,0 M para condicionamento antes da adição da carga (solução de nitrato de urânio). A densidade do leito (peso da resina por unidade de volume do leito), o volume da fase estacionária (V_s), e a fase móvel (ou volume livre da coluna) foram obtidos segundo HORWITZ[11].

Determinação do Fator de Capacidade da Coluna (K'). Determinou-se a capacidade da coluna contactando-se um volume conhecido de uma solução de nitrato de urânio de concentração conhecida com uma quantidade de resina de peso previamente determinado. A contactação da resina com a fase aquosa foi realizada utilizando-se um agitador mecânico com velocidade constante de 8 rpm, -durante 15 minutos. Após o equilíbrio,

* Bolsista do RHAE/CNPq

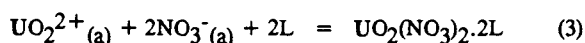
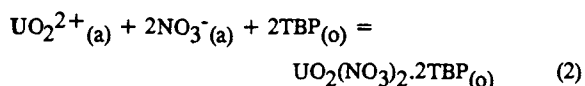
separou-se a fase aquosa e determinou-se a concentração final do metal.

O fator de capacidade K' de uma resina é igual ao número de volumes livres da coluna de eluente necessário para atingir o pico máximo e, é calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$K' = D \times \frac{V_s}{V_m} \quad (1)$$

onde: V_s = volume da fase estacionária
 V_m = volume da fase móvel
 D = coeficiente de distribuição de volume

Determinação da Capacidade de Retenção dos Materiais Cromatográficos TBP/Biobeads, Aliquat-Biobeads e TOA/Biobeads. Os limites máximos da capacidade teórica da extração de U(VI) pelo sistema TBP/Biobeads, Aliquat/Biobeads e TOA/Biobeads foram calculados usando-se as seguintes equações:



onde: L = Aliquat-336 ou TOA

As capacidades máximas experimentais foram determinadas através do coeficiente de distribuição do urânio, obtido por operação, em "batch", dos materiais cromatográficos com a solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Espectros de Infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos para verificação do comportamento do agente extrator em relação ao suporte e verificação da coordenação do complexo metálico após a extração, utilizando-se janelas de CsI. Os espectros de absorção do Biobeads, TOA-Biobeads, TOA-Biobeads-Urânio, TBP-Biobeads e TBP-Biobeads-Urânio foram obtidos utilizando-se solução de Nujol na preparação das amostras, enquanto que os espectros de absorção do TOA, Aliquat e do TBP foram obtidos diretamente.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Levando-se em consideração que os elementos TRU's encontram-se em soluções ácidas em diversos estados de oxidação, nessa primeira fase dos trabalhos selecionou-se como fase estacionária o TBP e o Aliquat-336 por apresentarem maior afinidade para os actínídeos tetra e hexavalentes e o TOA para os trivalentes baseando-se em dados de extração existentes na literatura. Quanto ao material de suporte, verificaram-se aqueles normalmente utilizados como Silica-gel, Kel-F, Kieselguhr, Levetrel e Biobeads.

Dos materiais cromatográficos preparados, verificou-se que, entre os materiais de suporte estudados, o Biobeads foi o que apresentou maior capacidade de impregnação tanto de TBP quanto de TOA e Aliquat usados como fases estacionárias. Os estudos realizados contactando-se esses materiais cromatográficos com HNO_3 de concentrações variadas durante 24 horas, mostraram que são estáveis até a concentração de HNO_3 6,0 M.

As caracterizações espectroscópicas (infravermelho) dos materiais cromatográficos encontram-se na Figura 1 onde observam-se as bandas de absorção do material suporte, dos agentes extratores e dos materiais cromatográficos antes e depois da retenção do urânio. O UO_2 apresenta uma banda de absorção característica na região de $940\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ [12]. Uma análise mais detalhada destes espectros serão publicados posteriormente.

Os resultados da capacidade de retenção dos materiais

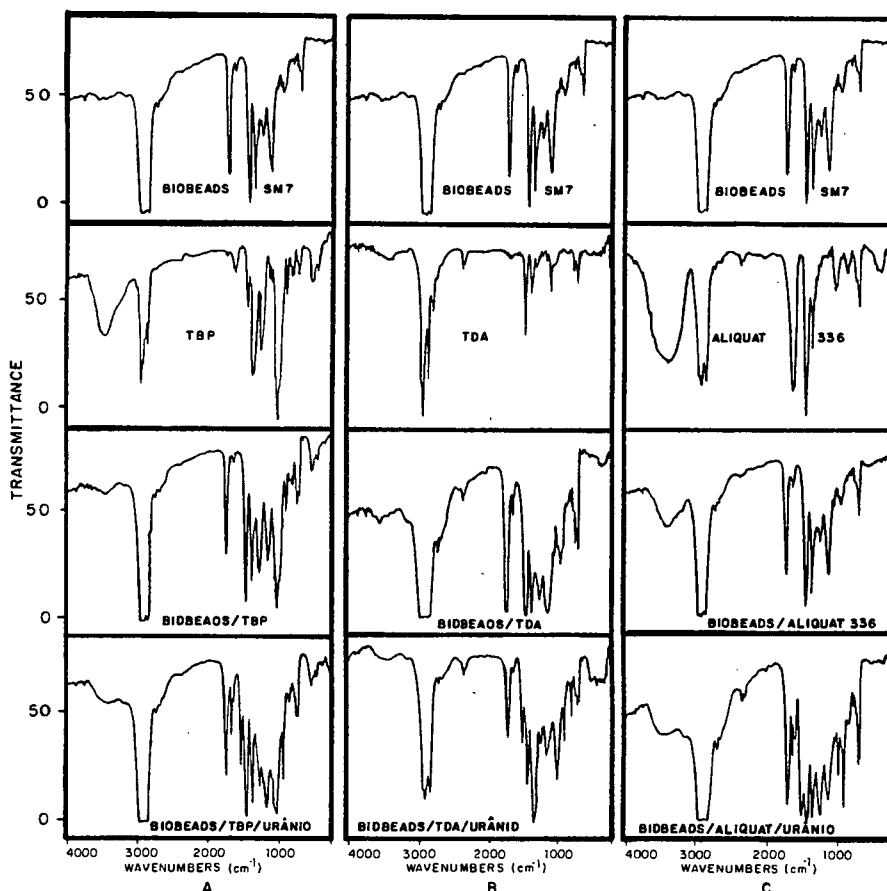


Figura 1 Espectros de infravermelho dos sistemas cromatográficos: (A) Biobeads/TBP/Urânio, (B) Biobeads/TOA/Urânio e (C) Biobeads/Aliquat/Urânio

cromatográficos TBP/Biobeads, Aliquat-336/Biobeads e TOA/Biobeads encontram-se na Tabela 1..

Tabela 1 Capacidade de retenção de Urânio nos sistemas Aliquat/Biobeads, TOA/Biobeads e TBP/Biobeads (solução de alimentação: 615 µgU/mL, HNO₃ 3M; vazão: 2ml/min/cm²)

MATERIAL CROMATOGRÁFICO	CAPACIDADE MÁXIMA TEÓRICA (mgU/g.resina)	CAPACIDADE MÁXIMA EXPERIMENTAL (mgU/g.resina)
Aliquat/Biobeads	147,20	6,03
TOA/Biobeads	168,23	2,20
TBP/Biobeads	223,42	148,90

Na Figura 2 apresenta-se o fator de capacidade K' do urânio e tório nos materiais cromatográficos estudados, em função da concentração do ácido nítrico. Verifica-se que o sistema TBP/Biobeads apresenta maior afinidade pelo urânio do que para o tório na concentração de HNO₃ 3,0 M proporcionando uma boa separação e purificação do urânio. O sistema Aliquat-336/Biobeads, como era de se esperar, apresenta maior afinidade pelos actínídeos tetravalentes (exemplo o Tório) e nos primeiros volumes livres da coluna (FCV) libera o urânio quando em meio nítrico. O sistema TOA/Biobeads não apresenta retenção satisfatória do urânio (VI) em meio nítrico. Segundo dados de distribuição existentes na literatura, a TOA é mais eficiente para extração de actínídeos trivalentes tais como o Am³⁺ e Cm³⁺, em meio nítrico.

Nas Figuras 3 e 4 tem-se as curvas de "breakthrough" de urânio nos sistemas TBP/Biobeads e Aliquat/Biobeads, respectivamente. Nas Figuras 5 e 6 tem-se as curvas de eluição do urânio com ácido nítrico 0,01 M para o sistema TBP/Biobeads, obtendo-se um rendimento de 99,9%, e com ácido clorídrico 0,01 M para o sistema Aliquat/Biobeads, com rendimento de 90,2%, respectivamente. Nesses dois sistemas, todo o processo de pré-condicionamento e carga foram executados em meio HNO₃, para simular o rejeito do processo Purex.

Os resultados apresentados são dados preliminares dos trabalhos de P & D em partição de TRU's em desenvolvimento no IPEN. Os estudos deverão prosseguir com a separação de TRU's em misturas binárias, visando a elaboração de um fluxograma de partição dos TRU's de rejeitos de alta atividade.

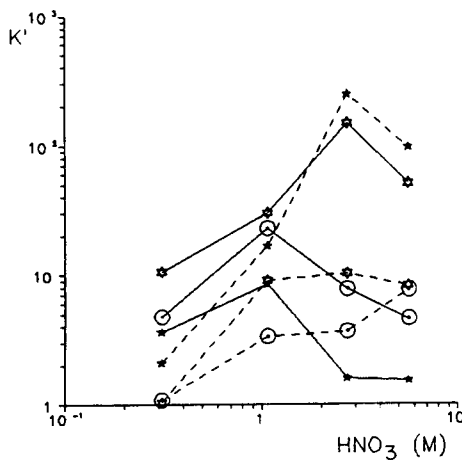


Figura 2 Dependência do fator de capacidade (K') em função da concentração do HNO₃

* TBP -- Urânio
 * Aliquat -- Tório
 ○ TOA

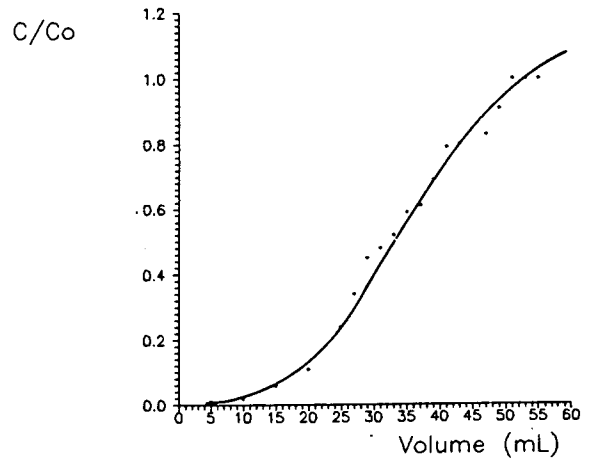


Figura 3 Curva de "breakthrough" do urânio no sistema TBP-Biobeads

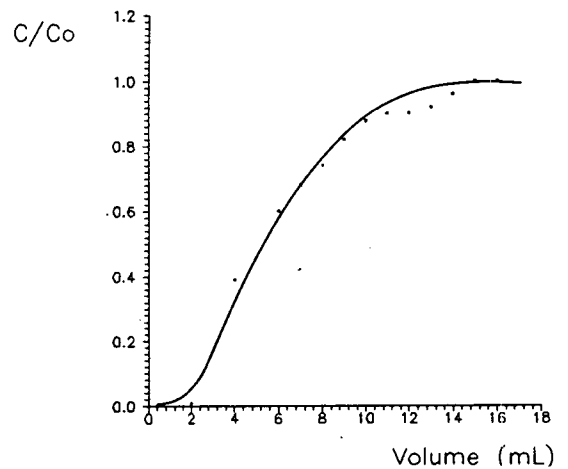


Figura 4 Curva de "breakthrough" do urânio no sistema Aliquat-Biobeads

- Solução de condicionamento: 0,01M, 0,1M e 3,0M HNO₃
 - Solução de alimentação: 615,0 µgU/mL H⁺ 3M
 - Vazão: 2,0 ml.min⁻¹.cm²
 - Volume do leito: 2 mL

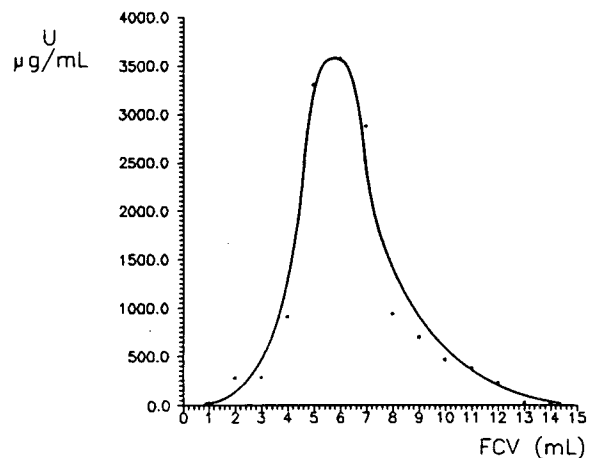


Figura 5 Curva de eluição do urânio no sistema TBP-Biobeads

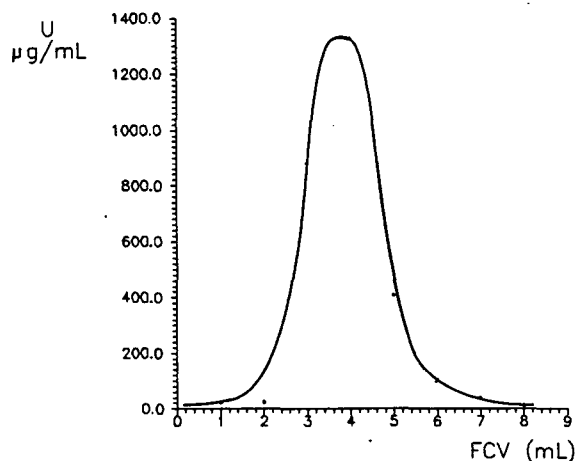


Figura 6 Curva de eluição do urânio no sistema Aliquat-Biobeads

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KEER, A. et alii. Determination of Thorium and Uranium in Natural Groundwaters Using High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, 60: 2729-2733, 1988.
- [2] HONDA, T. et alii. Determination of Thorium and Uranium in Hot Spring and Crater Lake Waters by Neutron Activation Analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 139: 65-77, 1990.
- [3] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium Supplement, D2, Solvent Extraction, Berlin, Springer-Verlag, 1982.
- [4] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium supplement, D3, Anion Exchange, Berlin, Springer-Verlag, 1982.
- [5] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium Supplement, D4, Cation-Exchange and Chromatography, Berlin, Springer-Verlag, 1983.
- [6] SCHULZ, W.W. et alii. Science and Technology of Tributyl Phosphate. Vol. III, Boca Raton, Florida, CRC, 1990.
- [7] WALTON, H.F. & ROCKLIN, R.D. Ion Exchange in Analytical Chemistry, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1990.
- [8] BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction Chromatography, Amsterdam, Elsevier, 1975.
- [9] HAMLIN, A.G. et alii. Separation of Uranium by Reversed-phase Partition Chromatography on a Kel-F Column. *Anal. Chem.*, 33: 1547-1552, 1961.
- [10] HUFF, E. Trace Impurity Analysis of Thorium-Uranium and Plutonium-Thorium-Uranium Alloys by Anion Exchange-partition Chromatography. *Anal. Chem.*, 36:533-536, 1965.
- [11] HORWITZ, E.P. et alii. A Novel Strontium Selective Extraction Chromatographic Resin. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 10: 313-336, 1992.
- [12] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, John Wiley & Sons, 1986.

ABSTRACT

Three chromatographic resins for partition of actinides from nitric acid solutions comprised of tri-n-butyl-phosphate, Aliquat-336 and tri-n-octyl amine sorbed on an inert polymeric support (Biobeads SM #7) are described. Uranium sorption by the resin are shown to be most efficient at high (> 1,0 M) acid concentration. Sorbed uranium can be eluted using only dilute acid.