

SEPARAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE URÂNIO DE EFLUENTES RADIOATIVOS E SUA
DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA COM DBM. (*).

IZILDA DA CRUZ DE ARAÚJO, HARKO T. MATSUDA, BERTHA FLOH DE ARAÚJO E
JOSÉ ADROALDO DE ARAÚJO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA / MQR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, SÃO PAULO (CNEN/SP)

(*) TRABALHO APRESENTADO NO XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, REALIZA
DO EM FORTALEZA, DE 07 A 11 DE OUTUBRO DE 1985.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN



SEPARAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE URÂNIO DE EFLUENTES RADIOATIVOS E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA COM DBM.

Izilda da Cruz de Araújo, Harko T. Matsuda, Bertha Floh de Araujo e José Adroaldo de Araújo.

Departamento de Engenharia Química/MQR
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN/SP
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
São Paulo - S.P. - Brasil

RESUMO

Apresenta-se um método espectrofotométrico para de terminação de microquantidades de urânio em efluentes radioativos. O método baseia-se na extração do urânio, após a sua complexação com TPAN em nitrato de alumínio deficiente em ácido e extração com hexona.

A análise é feita diretamente em fase orgânica, utilizando dibenzoilmetano em meio piridina.

O coeficiente de extinção molar médio foi de 10.879 e a sensibilidade de 10^{-6} M. A reta de calibração é linear de 10 a 100 μ g U-VI/10mL, para células de 1cm de caminho óptico, com absorção máxima em comprimento de onda de 410nm. A recuperação do urânio após a extração foi superior a 99%.

Estudos realizados mostraram que pelo método proposto, o urânio pode ser determinado na presença dos produtos de irradiação de urânio com erro relativo de 2,5%.

SEPARATION OF MICROAMOUNTS OF URANIUM FROM RADIOACTIVE WASTE AND ITS
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION WITH DBM.

Izilda da Cruz de Araújo, Harko T. Matsuda, Bertha Floh de Araujo e José
Adroaldo de Araújo.

Departamento de Engenharia Química/MQR
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN/SP
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
São Paulo - S.P. - Brasil

ABSTRACT

A spectrophotometric method for uranium determination in radioactive waste is presented. The selective U-TPAN complex formation in acid deficient aluminium nitrate solution and its extraction in hexon phase has been used as separation method. The uranium determination was carried out directly in organic phase using DBM as chromogenic agent.

The molar extinction coefficient of 10,879 and sensitivity of 10^{-6} M has been achieved. The calibration curve is linear in the range of 10 to 100 μ g U/10mL in 1 cm cell with maximum absorption in 410nm. More than 99% uranium recovery was obtained.

Uranium was determined in simulated waste solutions with 2,5% deviation.

SEPARAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE URÂNIO DE EFLUENTES RADIOATIVOS E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA COM DBM.

I. INTRODUÇÃO

Os efluentes radioativos resultantes do tratamento de urânio irradiado, além de ativos, são soluções quimicamente complexas. A maioria dos métodos analíticos, para determinação de urânio ao nível de traços em tais soluções, sofre limitações dada a interferência dos demais íons, necessitando uma fase de purificação para obtenção de urânio relativamente puro. Normalmente, utiliza-se para separação, técnicas de troca iônica (1) e de extração por solventes (2,3,4,5,6).

Dentre os agentes extratores, o fosfato de tri-n-butila (2) e metil-isobutil cetona (3,4) são geralmente preferidos em relação àqueles cuja extração de urânio se dá por mecanismo de formação de quelatos como 8-quinolinol-clorofórmio (4). Estes requerem múltiplos estágios de extração, fases de lavagem, controle de pH, uso de agentes mascarantes, aumentando consideravelmente o tempo de análise.

A grande aplicação de hexona na separação do urânio deve-se à solubilidade crescente do urânio-VI nos solventes cetônicos, pela formação do par iônico com sais de amônio quaternário, em meio agente salificador, como nitrato de alumínio deficiente em ácido (3).

A acidez da solução do nitrato de alumínio é um parâmetro importante nesse sistema de extração. A adição de nitrato de alumínio deficiente em ácido na fase aquosa, mantém uma alta distribuição (D), facilitando assim, a remoção do urânio-VI durante a extração (3,4).

São considerados íons interferentes todos aqueles que competem com o urânio na formação de complexo com sal de amônio quaternário.

Outros sistemas foram propostos para extração de urânio como :tiocianato em butil-celossolve/metil-isobutil cetona (5), óxido de tri-n-octilfosfina em ciclo hexano (6) e fosfato de tri-n-butila em isoctano (2), que requerem um meio salificador forte e um controle da acidez.

Vários agentes quelantes são empregados para formar complexo colorido com urânio-VI, por exemplo: acetilacetona, alizarina, dimetil acetona dicarboxilato, morina, purpurina, ácido ascórbico, benzoil acetona, dibenzoilmetano, 8-quinolinol (2,3,4,5,7,8). Todos complexam o urânio-VI numa determinada faixa de acidez.

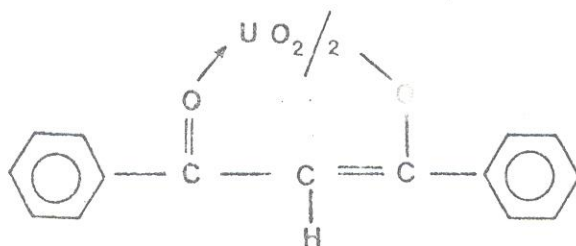
Neste trabalho apresenta-se um método de separação de urânio presente ao nível de traços em efluentes radioativos resultantes do tratamento químico do urânio irradiado, utilizando-se hexona como agente extrator. A determinação de urânio é feita diretamente em fase orgânica usando DBM em meio etanol-piridina como agente cromogênico. Desenvolveu-se todo o trabalho experimental visando a sua aplicação para determinação de urânio em soluções ativas que requerem operações por controle remoto.

I.1. Princípio do Método

O urânio no seu estado hexavalente forma um complexo com nitrato de tetrapropilamônio em meio nitrato de alumínio deficiente em ácido, segundo a reação (3).



O complexo formado é extraído com hexona e determinado, diretamente, em fase orgânica usando-se um reagente cromogênico, dibenzoilmetano (DBM). Este forma um complexo com o urânio-VI de coloração amarela (8,9,10) do tipo :



II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Equipamentos

- Agitador, marca MAIL.
- Espectrofotômetro de feixe duplo, modelo 25, marca Beckman.

II.2. Reagentes e Materiais

- Solução padrão de urânio, 1 g U/L.

Dissolver 1,179 g de U_3O_8 nuclearmente puro (calcinado a $900^{\circ}C$) em 5 mL de HNO_3 concentrado e completar o volume a 1000 mL com água destilada.

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ mgU}$$

- Solução de nitrato de alumínio 2,8M - Deficiente em ácido 1M TPAN 0,1%.

- Dissolver 1050 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ em 400 mL de água destilada, com agitação e aquecimento.

Adicionar 67,5 mL de hidróxido de amônio concentrado (densidade 0,94) com agitação até dissolução total do precipitado que se forma. Esfriar a uma temperatura inferior a $80^{\circ}C$ e, em seguida adicionar 5 mL de nitrato de tetrapropilamônio (TPAN) 20%, agitando até homogeneização total.

Completar o volume a 1000 mL com água destilada.

- Metil isobutil cetona (hexona) p.a. Merck.

- Solução de DBM 1% em etanol-piridina 1:1 V/V

- Outros reagentes grau p.a.

- Frascos de vidro com capacidade de 10 mL de fundo chato, boca larga, com tampa rosqueada. Utilizados em operações de extração.

Selecionou-se esse tipo de frasco para a fase de separação por permitir operações telemanipuláveis de abertura e fechamento do frasco, bem como de pipetagem em caso de amostras ativas.

II.3. Procedimento

II.3.1. Separação de urânio por extração com hexona.

Pipetar, exatamente, uma alíquota de $1000\mu L$ da amostra em um frasco de vidro de 10 mL e adicionar 4 mL da solução de nitrato de alumínio - TPAN. Em seguida, pipetar exatamente $2000\mu L$ de hexona e agitar durante 4 minutos. Após a separação das fases, prossegue-se com a determinação espectrofotométrica utilizando-se a fase orgânica.

II.3.2. Determinação Espectrofotométrica com DBM.

Pipetar $1000\mu L$ da fase orgânica (hexona) resultante da fase de separação em um balão volumétrico de 10 mL.

Adicionar 2 mL da solução de DBM-Piridina e completar o volume em hexona. Após 15 minutos, fazer a leitura em comprimento de onda de 410 nm, usando como referência, a prova em branco dos reagentes em celas 1 cm de caminho óptico.

II.4. Resultados e Discussão

II.4.1. Determinação do comprimento de onda de máxima absorção. ($\lambda_{\text{máx}}$).

Realizaram-se medidas, utilizando-se uma solução de nitrato de urânio 105,50 $\mu\text{g/mL}$, a sua separação segundo procedimento descrito (Ítem II.3), no intervalo de 350nm - 650nm utilizando-se como referência a prova branca dos reagentes.

A Figura 1 mostra o espectro de absorção, onde se pode observar que o comprimento de onda de máxima absorção corresponde a 410nm.

FIGURA 1

II.4.2. Estabilidade do complexo

Verificou-se a estabilidade do complexo U-VI/DBM variando-se o tempo entre a reação de coloração e a leitura da absorbância de 3 a 60 minutos. Os resultados encontram-se na Tabela I.

TABELA - I

Observa-se pelos dados que a reação se completa após 15 minutos, permanecendo estável por 45 minutos. Após este tempo, nota-se uma variação da absorbância indicando a instabilidade do complexo.

II.4.3. Estudos dos Parâmetros que Influem na Separação de Urânio com Hexona.

II.4.3.1. Influência da concentração ácida na formação do complexo urânio-nitrato de tetrapropilamônio e sua extração com hexona.

Realizaram-se experimentos segundo o procedimento descrito no item II.3, variando-se a concentração ácida da solução de urânio e mantendo-se constantes a concentração e acidez da solução de nitrato de alumínio-TPAN e a massa de urânio de 97,0µg.

Neste estudo variou-se a acidez de solução de nitrato de urânio de 1 a 5M.

TABELA - II

Pelos dados da Tabela II, observa-se que até 3,5M não há interferência na formação do complexo U-TPAN em meio nitrato de alumínio deficiente em ácido 1M. Para solução com acidez maior, deve-se utilizar um agente salificador mais deficiente em ácido ou neutralizar a solução antes da reação de complexação.

II.4.3.2. Influência da concentração de TPAN na complexação do urânio.

Realizaram-se os experimentos mantendo-se constantes a concentração de nitrato de alumínio e sua acidez, a quantidade de urânio (90 µgU) e variando-se a concentração de TPAN.

Os resultados da Tabela III mostram que não há interferência da concentração de TPAN. Dessa forma, definiu-se a mais baixa, visto que essa concentração corresponde a um excesso em relação à quantidade de urânio

TABELA - III

II.4.3.3. Influência da concentração do nitrato de alumínio

Realizaram-se estudos para verificação da influência da concentração do agente salificador, visto que o aumento da concentração do nitrato de alumínio, aumenta a extração do urânio como também dos demais íons presentes na solução, após a complexação com TPAN.

Variaram-se as concentrações de 2,4 a 2,8M e os dados encontram-se na Tabela IV. Observa-se que nas concentrações estudadas, obtém-se uma recuperação sempre superior a 99%, obtendo-se melhores resultados na concentração de 2,8M.

TABELA - IV

II.4.3.4. Determinação da curva de calibração.

Estabelecidas as condições de separação e determinação espectrofotométrica de urânio, construiu-se uma curva de calibração no intervalo de concentração de 10 a 100 $\mu\text{g U}/10 \text{ mL}$.

Os resultados encontram-se na Tabela V.

TABELA - V

O coeficiente de extinção molar médio (ϵ) foi de 10.879 e a sensibilidade do método foi de 10^{-6}M . Observa-se pelos dados da calibração que a reta é linear de 10 a 100 $\mu\text{g U}/10 \text{ mL}$ (Figura 2).

FIGURA - 2

II.4.3.5. Estudo dos elementos interferentes.

Como interferentes na determinação de urânio estudaram-se aqueles, normalmente, presentes em soluções de efluentes radioativos resultantes do tratamento de combustível irradiado. Para tanto, considerou-se um elemento combustível padrão de um reator PWR com queima média de 33.000 mwd/tU, fluxo neutrônico de $3,2 \cdot 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ e um tempo de desativação de 2 anos, apresentando-se a seguinte composição : 3,5% em produtos de fissão, 1% em transurânicos e 95,5% de urânio.

Baseando-se nestes dados, verificaram-se as interferências de Zr, Ru, Mo, Ce, Sr e elementos das terras raras como representantes dos produtos de fissão e, Fe como produtos de corrosão.

Estudou-se o comportamento de cada um dos elementos separadamente, adicionou-se quantidades equivalente àqueles presentes na solução de combustível irradiado. Complementaram-se esses estudos, analisando-se urânio, também, na presença de quantidades correspondentes ao dobro e ao triplo.

Os resultados encontram-se na Tabela VI onde pode-se observar que, não há interferência na análise espectrofotométrica do urânio após uma separação, segundo procedimento II.3.

TABELA - VI

Após esses estudos realizaram-se análises de urânio (segundo procedimento II.3) contendo a mistura de todos os elementos, a fim de simular a composição dos efluentes radioativos provenientes do processo de tratamento de urânio irradiado. Os dados encontram-se na Tabela VII.

TABELA - VII

Na Tabela VIII vê-se que o urânio pode ser determinado com um erro de 2,56% para uma relação U/I de 27,9, superior à quantidade encontrada em solução dessa natureza.

III - CONCLUSÃO

O método mostrou-se preciso para determinação de urânio em efluentes radioativos, após separação prévia com hexona. Obteve-se uma recuperação superior a 99,8% e o método é usado em análises de controle de processo na Divisão de Reprocessamento. Toda fase de separação foi adaptada para operação por controle remoto, possibilitando a realização de análises em soluções ativas. Os estudos deverão ser complementados para determinação de urânio em efluentes radioativos contendo traços de Pu e Np.

TABELA I - Influência da Estabilidade do Complexo (82,50 µg/10mL)

Tempo (min)	Absorbância
3	0,295
5	0,300
10	0,304
15	0,307
20	0,307
25	0,307
30	0,306
35	0,307
40	0,307
45	0,308
50	0,310
55	0,316
60	0,323

TABELA II - Influência da variação da acidez no comportamento de extração de urânio (solução de nitrato de alumínio 2,8M deficiente em ácido 1M - TPAN 20%)

H ⁺ (M)	Absorbância
1,0	0,452
2,0	0,451
3,0	0,451
3,5	0,450
4,0	0,372
4,5	0,282
5,0	0,274

TABELA III - Influência da variação da concentração de TPAN na extração de urânio com hexona (solução de nitrato de alumínio 2,8M deficiente em ácido 1M).

Concentração do TPAN (%)	Absorbância
0,1	0,399
0,2	0,398
0,3	0,399

TABELA IV - Influência da variação da concentração de nitrato de alumínio deficiente em ácido 1M (105,50 µg U, TPAN 20%)

Al (NO ₃) ₃ (M)	Recuperação de U (%)
2,4	99,52
2,6	99,63
2,8	99,81

TABELA V - Valores de absorvância para diversas concentrações de urânio para elaboração da curva de calibração.

$\mu\text{g U-VI}/10 \text{ mL}$	Absorbância	ϵ
105,50	0,483	10.896
94,95	0,430	10.778
84,40	0,387	10.913
73,85	0,347	11.183
63,30	0,290	10.904
52,75	0,250	11.280
37,90	0,181	11.366
31,65	0,135	10.152
21,10	0,089	10.039
10,55	0,050	11.280

TABELA VII - Análise de urânio em soluções simuladas de efluentes radioativos (massa de urânio adicionada : 99,42 μg)

U/I	Absorbância	Encontrado (μg)	Erro relativo (%)
-	0,224	98,63	0,79
9,30	0,221	97,31	2,12
27,90	0,220	96,31	2,56

TABELA VI- ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DE ALGUNS ELEMENTOS NA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO-VI (U = 99,42 µg).

INTERFERENTES	U/Elemento Interferente m/m	Absorbância	U Encontrado (µg)	Erro Relativo %
Zr	-	0,224	98,63	0,79
	10	0,220	96,87	2,56
	20	0,221	97,31	2,12
	30	0,222	97,75	1,98
Ru	-	0,224	98,63	0,79
	10	0,220	96,87	2,56
	20	0,221	97,31	2,12
	30	0,221	97,31	2,12
Mo	-	0,224	98,63	0,79
	10	0,221	97,31	2,12
	20	0,219	96,43	3,00
	30	0,220	96,87	2,56
Ce	-	0,224	98,63	0,79
	10	0,220	96,87	2,56
	20	0,220	96,87	2,56
	30	0,221	97,31	2,12
Sr	-	0,224	98,63	0,79
	10	0,219	96,43	3,00
	20	0,220	96,87	2,56
	30	0,223	98,19	1,24
T.R.	-	0,224	98,63	0,79
	10	0,220	96,87	2,56
	20	0,221	97,31	2,12
	30	0,221	97,31	2,12
Fe	-	0,224	98,63	0,79
	5	0,221	97,31	2,12
	10	0,223	98,19	1,24
	20	0,222	97,75	1,98

TABELA VIII- Análise de urânio em soluções simuladas de efluentes radioativos (massa de urânio adicionada : 99,42 µg).

U/I	Absorbância	U Encontrado (µg)	Erro relativo (%)
-	0,224	98,63	0,79
9,30	0,221	97,31	2,12
27,90	0,220	96,31	2,56

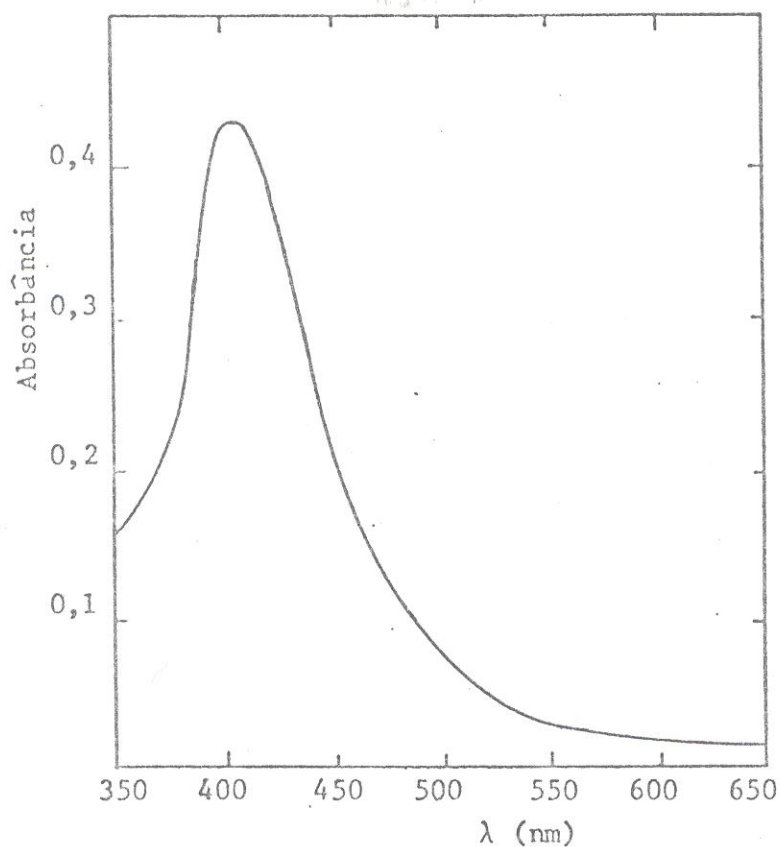


FIGURA - 1: Curva de Absorção do complexo U-VI/DBM para determinação espectrofotométrica de urânio (82,50 µg/10 mL)

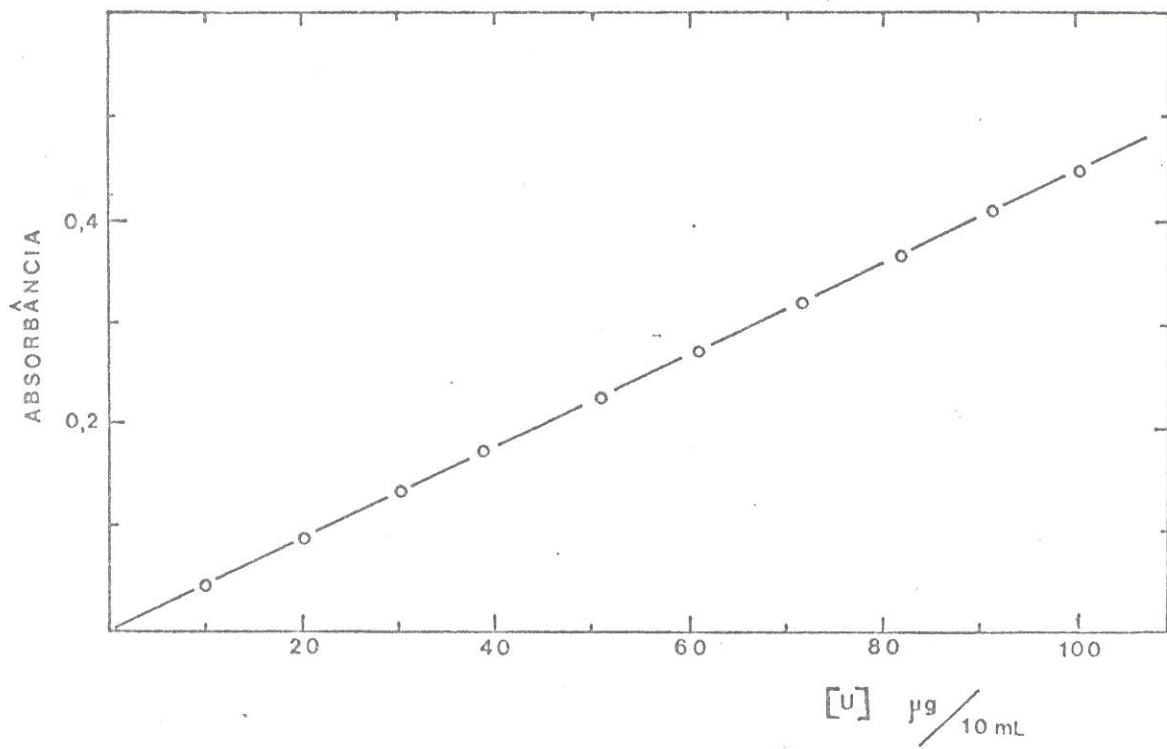


FIGURA 2 : Curva de Calibração para Determinação Espectrofotométrica U-VI após Extração com Hexona.

FIGURAS

FIGURA - 1 : Curva de absorção do complexo U-VI/DBM para determinação espectrofotométrica de urânio (82,50 $\mu\text{g}/10\text{mL}$).

FIGURA - 2 : Curva de calibração para determinação espectrofotométrica U-VI após extração com hexona.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SEIM, H.J. et al. 1959. Application of ion exchange to the colorimetric determination of trace amounts of uranium using dibenzoylmethane. Anal. Chem., 31 :957-58.
- 2 - FRANCOIS, C.A. 1958. Rapid spectrophotometric determination of submilligram quantities of uranium. Anal. Chem., 30 : 50-54
- 3 - MAECK, W.J. & REIN, J.E. 1959. Spectrophotometric extraction methods specific for uranium. Anal. Chem., 31: 1130-34.
- 4 - MAECK, W.J. & BOOMAN, G.L. 1958. Separation of uranium from diverse ions methyl isobutyl ketone liquid-liquid extraction system. Anal. Chem., 30: 1902-7.
- 5 - NIETZEL, O.A. & SESA, M.A. 1957. Spectrophotometric determination of uranium with thiocyanate in butyl Cellosolve-Methyl Isobutyl Ketone - Water medium. Anal. Chem.; 29 :756-59.
- 6 - HORTON, C.A. & WHITE, J.C: 1958. Separation of uranium by solvent extraction with tri-n-octyl phosphine oxide. Direct colorimetric determination with debenzoylmethane. Anal. Chem., 30 : 1779-84.
- 7 - EBERLE, A.R. & LERNER, M.W. 1957. Separation of uranium from thorium, bismuth, and ores with tributyl phosphate. Spectrophotometric determination with 8-quinolinol. Anal. Chem., 29 : 1134-37.
- 8 - YOE, J.H. et al. 1953. Colorimetric determination of uranium with dibenzoylmethane. Anal. Chem., 25 : 1200-04.
- 9 - SANDELL, E.B. 1959. Colorimetric determination of traces of metals. New York, Interscience. v.3. p. 918-19.
- 10 - ANIL, K. DE et al. 1970. Solvent extraction of metals. New York, Reinhold. p. 52-53.