

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

SORÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS EM TROCADORES  
INORGÂNICOS PARTE I SEPARAÇÃO DO NEPTÚNIO NO  
SISTEMA  $Al_2O_3 - HNO_3 - HF - UO_2(NO_3)_2$

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Mstoko Yamaura Haruko Tamura Matsuda  
Bertha Floh de Araujo

PUBLICAÇÃO IPEN 165

JULHO/1988

SORPÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS EM TROCADORES  
INORGÂNICOS PARTE I SEPARAÇÃO DO NEPTÚNIO NO  
SISTEMA  $Al_2O_3 - HNO_3 - HF - UO_2(NO_3)_2$

Christina Aparecida Laño Guedes de Oliveira Mitiko Yamaura Herko Tamura Matsuda  
Bertha Floh de Araujo

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Série PUBLICAÇÃO IPEN

17

INIS Categories and Descriptors

B16 10

NEPTUNIUM

TRANSURANIUM ELEMENTS

SEPARATION PROCESSES

ADSORPTION

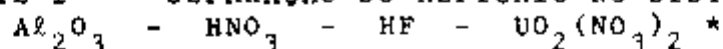
---

IPEN Doc 3037

Aprovado para publicação em 18/03/88

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es)

SORÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS EM TROCADORES INORGÂNICOS  
PARTE I - SEPARAÇÃO DO NEPTÚNIO NO SISTEMA



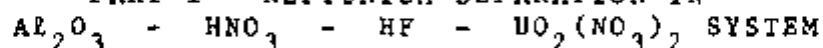
Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira, Mitiko Yamaura,  
Harko Tamura Matsuda, Bertha Floh de Araujo

RESUMO

Estudou-se a separação do neptunio, ao nível de traços, no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Verificou-se, pela variação da valência, que o neptunio é retido na coluna de alumina sob a forma reduzida de Np(IV). Nas condições utilizadas, o íon urânio não é retido, possibilitando a sua separação. A eluição do neptúnio é obtida por reoxidação à Np(V) utilizando-se o íon nitrito. Este procedimento aplica-se a obtenção de traçadores de  $^{239}\text{Np}$  para acompanhamentos analíticos e de processos, assim como, a recuperação de neptúnio de efluentes radioativos e a purificação do urânio no 3º ciclo do reprocessamento do combustível nuclear.

TRANSURANIUM ELEMENTS SORPTION ONTO INORGANIC EXCHANGERS

PART I - NEPTUNIUM SEPARATION IN



ABSTRACT

The neptunium separation, in tracer level, in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  system has been studied. By the valence variation, it was verified, that neptunium is retained in the alumina column as Np(IV). In the fixed experimental conditions, the uranyl ion is not retained, making possible its separation from neptunium. The neptunium elution was obtained by its reoxidation to Np(V), using the nitrite ion. This procedure is useful for analytical and process R&D, using as a tracer for neptunium the gamma-emitter  $^{239}\text{Np}$ . In the recovery of neptunium from LAW and the 3<sup>rd</sup> uranium purification cycle of spent fuel treatment this procedure can be also used.

(\*) Trabalho apresentado no II Congresso Geral de Energia Nuclear realizado no Rio de Janeiro de 24 a 27 de Abril de 1988

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho é um prosseguimento dos estudos realizados no IPEN/CNEN-SP sobre a sorção do tório e terras raras (1) e do plutônio (2) em coluna cromatográfica de alumina

O procedimento aplicado baseia-se na formação de um complexo do actínídeo de interesse com o íon fluoreto, que sob esta forma é retido em alumina

A estabilidade dos actínídeos em solução decresce na sequência  $M(IV) > M(III) \geq M(VI) > M(V)$ . Em outras palavras, os actínídeos tetravalentes formam complexos mais estáveis que os demais (3). No caso do Np(IV), formam-se as seguintes espécies em soluções contendo o íon fluoreto  $NpF^{3+}$ ,  $NpF_2^{2+}$ ,  $NpF_3^+$  e  $NpF_4$ , sendo que o primeiro apresenta a maior constante de estabilidade (3).

Como o plutônio, o neptúnio aparece em solução sob vários estados de valência, principalmente como Np(V). Portanto, para a sua fixação em alumina é necessário levá-lo a Np(IV) por meio de um agente redutor e, depois, complexá-lo com o íon fluoreto.

Nesta primeira parte do estudo, determinaram-se as melhores condições para a separação do neptúnio de soluções de nitrato de urânio, utilizando-se o  $^{237}\text{Np}$ , ao nível de traços.

Este procedimento pode ser aplicado à separação do neptúnio de efluentes de baixa atividade e na purificação das soluções de urânio no 3º ciclo do tratamento do combustível nuclear irradiado.

## PARTE EXPERIMENTAL

## 1 Equipamentos e reagentes

- coluna cromatográfica de vidro, 6mm de diâmetro interno por 220mm de comprimento
- espectrômetro alfa com detector de barreira de superfície, câmara de vácuo e analisador multicanal

- solução de  $^{237}\text{Np}$  2000  $\mu\text{g/mL}$  em  $\text{HNO}_3$  1M  
procedência Amersham/Searle Co, Illinois, USA
- solução estoque de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$   
procedência IPEN/CNEN-SP  
concentração 242,39g U/L  
acidez livre 1,6M
- alumina cromatografica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
procedência E Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental
- sulfamato ferroso [ $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ ]  
preparação reação entre o ferro metálico e o ácido sulfâmico, a quente  
concentração 1M

## 2 Métodos analíticos

Fez-se o controle analítico dos experimentos por espectrometria alfa do  $^{237}\text{Np}$ , medindo-se sua energia de decaimento no pico de 4780 KeV (4)

Determinou-se a acidez livre por titulação potenciométrica (5)

## 3 Técnica experimental

Utilizou-se o seguinte procedimento no estudo do comportamento de sorção do neptúnio em alumina

- a) preparação da coluna cromatográfica de alumina lavou-se uma determinada quantidade de alumina com vários volumes de  $\text{HNO}_3$  (na mesma concentração da solução influente) para a retirada dos finos, em seguida, condicionou-se a alumina preenchendo-se a coluna ate uma altura correspondente ao volume de 1mL
- b) sorção de neptúnio prepararam-se as soluções influentes de neptúnio de modo a obter a melhor retenção do neptúnio, variaram-se as concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico e do agente redutor, percolaram-se as soluções com vazão de cerca de 1mL/min  $\text{cm}^2$

- c) lavagem da coluna variaram-se as concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico e do agente redutor utilizaram-se de 3 a 5mL de solução, com vazão de aproximadamente 1mL/min cm<sup>2</sup>
- d) eluição do neptúncio fez-se a eluição percolando-se uma solução de HNO<sub>3</sub> 3 a 5M - NaNO<sub>2</sub> 0,005M, variou-se o volume do eluente de 10 a 30mL, com uma vazão aproximada de 1mL/min cm<sup>2</sup>

## DADOS EXPERIMENTAIS

### 1 Retenção do neptúncio no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - HNO<sub>3</sub> - HF

#### 1.1 Sorpção do neptúncio

Verificou-se, inicialmente, o comportamento do neptúncio em alumina em meio HNO<sub>3</sub> - HF. Este experimento desenvolveu-se por percolação de 10mL de solução de <sup>237</sup>Np em HNO<sub>3</sub> 0,8M - HF 0,05M. Houve retenção de somente 19,5% do neptúncio alimentado.

Adicionou-se, então, FeSO<sub>4</sub> 0,005M à solução influente e fez-se a percolação, obtendo-se uma retenção de 32,27.

Mudou-se o agente redutor para o sulfamato ferroso na concentração de 0,005M e diminuiu-se a concentração de HNO<sub>3</sub> para 0,5M. Foi obtida uma retenção de 99,77 do neptúncio.

#### 1.2 Lavagem da coluna

Inicialmente, lavou-se a coluna com uma solução HNO<sub>3</sub> 0,5M - HF 0,05M. Isto é, nas mesmas condições da solução de alimentação. Houve uma perda de cerca de 85% do neptúncio influente.

Retirando-se o HF e reduzindo-se a acidez para 0,1M, chegou-se a uma perda de 77,6% em Np.

Entretanto, mantendo-se a solução inicial HNO<sub>3</sub> 0,5M - HF 0,05M e adicionando-se sulfamato ferroso 0,005M, obteve-se uma perda de neptúncio inferior a 1%.

### 1 3 Eluição do neptúnio

A eluição procedeu variando-se o volume da solução  $\text{HNO}_3$  3M -  $\text{NaNO}_2$  0,005M de 10 a 30mL. Nestas condições obteve-se uma eluição de 937 do Np retido.

Aumentando-se a concentração do  $\text{HNO}_3$  para 5M, chegou-se a 957 de eluição.

## 2 Retenção do neptúnio no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

### 2 1 Sorpção do neptúnio

Preparou-se uma solução influente do neptúnio em  $\text{HNO}_3$  0,5M - HF 0,05M -  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  0,005M contendo 45g U/L.

O urânio não foi retido na coluna, mas houve a retenção de somente 877 do neptúnio.

Para melhorar a sua sorpção aumentou-se a concentração do HF para 0,3M. Obteve-se uma retenção de 99,57 do neptúnio.

### 2 2 Lavagem da coluna

Lavou-se a coluna com 3mL de solução de  $\text{HNO}_3$  0,5M - HF 0,3M -  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  0,005M, observando-se uma perda de somente 0,57 do neptúnio.

### 2 3 Eluição do neptúnio

Fez-se a eluição com 25mL de solução de  $\text{HNO}_3$  5M -  $\text{NaNO}_2$  0,005M, obtendo-se uma eluição de 93,47 do neptúnio.

## CONCLUSÃO

Nos experimentos de retenção do neptúnio verificou-se a necessidade da utilização de um agente fortemente redutor, como o sulfamato ferroso, para levá-lo totalmente ao estado de valência IV. Obteve-se uma retenção de praticamente 1007 do neptúnio influente.

Na lavagem da coluna, devido à elevada perda do neptúnio, concluiu-se que estava ocorrendo uma reoxidação, a qual se dá em meio nítrico. Decidiu-se, portanto, manter os mesmos



reagentes presentes na solução influente de neptúnio

Para a eluição do neptúnio da coluna utilizou-se o íon nítrico como agente oxidante. Este leva o neptúnio ao estado de valência V, forma não retida na coluna. O aumento da acidez do eluente mostrou uma maior eficiência na eluição.

Nos estudos em presença de urânio verificou-se que a concentração do ácido fluorídrico precisava ser aumentada, devido à menor retenção do neptúnio. Isto não alterou o comportamento do urânio. O aumento do ácido fluorídrico para 0,3M reteve cerca de 100% do neptúnio.

Nas Tabelas I, II e III encontram-se as condições e resultados obtidos nos experimentos de sorção, lavagem e eluição, respectivamente. A coluna utilizada, contendo um volume de alumina correspondente a 1mL, possui uma alta capacidade, pois até uma massa de 1mg de neptúnio, observou-se retenção total. Como o objetivo é a retenção de traços de neptúnio, não se determinou a sua capacidade total (curva de "break-through").

Calcularam-se o fator de descontaminação (FD), a porcentagem de retenção (7R) e a porcentagem de eluição (ZE) segundo as expressões

$$FD = \frac{C_{\text{influyente}}}{C_{\text{efluente}} + C_{\text{lavagem}}}$$

$$7R = \frac{C_{\text{influyente}} - (C_{\text{efluente}} + C_{\text{lavagem}})}{C_{\text{influyente}}} \times 100$$

$$ZE = \frac{C_{\text{eluído}}}{C_{\text{influyente}} - (C_{\text{efluente}} + C_{\text{lavagem}})} \times 100$$

onde C é a concentração do neptúnio na solução em µg/mL

Na Tabela IV estão os valores calculados

Tabela I - Sorção do neptúnio em coluna cromatográfica de alumina

Numero do Experimento	$^{237}\text{Np}$ influente ( $\mu\text{g}$ )	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ( g/L )	$\text{HNO}_3$ ( M )	$\text{HF}$ ( M )	Sulfato Ferroso ( M )	Sulfamato Ferroso ( M )	$^{237}\text{Np}$ Retido ( % )
1	30 0	-	0 8	0 05	-	-	19 5
2	31 2	-	0 8	0 05	0 005	-	32 2
3	57 6	-	0 5	0 05	-	0 005	99 7
4	123 0	-	0 5	0 05	-	0 005	99 2
5	61 1	-	0 5	0 05	-	0 005	98 5
6	89 8	-	0 5	0 05	-	0 005	98 8
7	103 3	-	0 5	0 05	-	0 005	99 5
8	82 5	45 0	0 5	0 05	-	0 005	87 1
9	92 4	45 0	0 5	0 30	-	0 005	99 5

Tabela II - Lavagem da coluna

Numero do Experimento	$\text{HNO}_3$ ( M )	$\text{HF}$ ( M )	Sulfamato Ferroso ( M )	Volume de Lavagem ( mL )	$^{237}\text{Np}$ no Efluente ( $\mu\text{g}$ )	% Perda de Np
1	0 8	0 05	-	5 0	5 0	85 4
2	0 8	0 05	-	5 0	3 9	38 7
3	0 5	0 05	-	5 0	4 8	8 3
4	0 5	-	-	5 0	13 5	11 0
5	0 1	-	-	5 0	62 1	77 6
6	0 5	0 05	0 005	5 0	0 8	0 9
7	0 5	0 05	0 005	3 0	0	0
8	0 5	0 05	0 005	3 0	0 5	0 8
9	0 5	0 30	0 005	3 0	0 5	0 5

Tabela III - Eluição do neptúnio

Numero do Experimento	HNO <sub>3</sub> (N)	NaNO <sub>2</sub> (M)	Volume do Eluente (mL)	<sup>237</sup> Np na Coluna (µg)	<sup>237</sup> Np no Eluido (µg)
1	3,0	0,005	20,0	0,8	0,2
2	3,0	0,005	20,0	6,2	1,3
3	3,0	0,005	10,0	52,6	13,3
4	3,0	0,005	30,0	108,5	101,1
5	3,0	0,005	12,0	17,8	4,8
6	5,0	0,005	15,0	87,8	83,5
7	3,0	0,005	30,0	102,8	45,0
8	3,0	0,005	25,0	63,6	46,3
9	5,0	0,005	25,0	91,4	85,3

Tabela IV - Eficiência da coluna de alumina

Numero do Experimento	F D	Z R	Z E
1	1,0	2,7	25,0
2	1,3	19,7	21,0
3	11,6	91,4	25,3
4	8,5	88,2	93,2
5	1,3	22,0	27,0
6	48,5	97,9	95,1
7	230,0	99,6	43,8
8	4,4	77,1	72,8
9	91,5	98,9	93,4

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABRÃO, A Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earth from uranium using alumina-hydrofluoric acid Preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Junho 1970 (IEA-Pub-217)
- 2 ARAUJO, J A Estudo da sorção de plutônio em coluna de alumina no sistema  $\text{HNO}_3$  - HF Aplicação à recuperação de plutônio de soluções de tratamento do combustível nuclear irradiado São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977 (Tese de Doutorado)
- 3 KELLER, C The chemistry of the transuranium elements Weinheim, Germany, Verlag Chemie, 1971 (Kernchemie in Einzeldarstellung, 3)
- 4 MERTZIG, W , MATSUDA, H T , ARAUJO, B F , ARAUJO, J A Uso da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras de  $^{237}\text{Np}$  e sua determinação por espectrometria alfa São Paulo, IPEN/CNEN, maio, 1981 (IPEN-Pub-25)
- 5 COHEN, V H , MATSUDA H T , ARAUJO, B F , ARAUJO, J A Determinação potenciométrica de urânio em soluções simuladas do processo purex por acidimetria Anais Assoc Bras Quim , 34/35(1-4) 55-60, 1983/84