

1011-11-4007

BR7701166

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
VINCULADO À SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTÁRQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

NOVA TÉCNICA PARA A SÍNTESE DE FOSFOMOLIBDATO DE AMÔNIO:
PRECIPITAÇÃO EM RESINA COMO SUPORTE. APLICAÇÃO EM COLUNAS
CROMATOGRAFICAS PARA A RECUPERAÇÃO DE CÉSIO-137

HARKO TAMURA MATSUDA

SÃO PAULO — 1977

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
VINCULADO À SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**NOVA TÉCNICA PARA A SÍNTESE DE FOSFOMOLIBDATO DE AMÔNIO:
PRECIPITAÇÃO EM RESINA COMO SUPORTE. APLICAÇÃO EM COLUNAS
CROMATOGRAFICAS PARA A RECUPERAÇÃO DE CÉSIO-137**

HARKO TAMURA MATSUDA

**TESE DE DOUTORAMENTO PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE "DOUTOR EM CIÊNCIAS" –
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO TECNOLOGIA NUCLEAR**

ORIENTADOR: DR. ALCÍDIO ABRÃO

SÃO PAULO – 1977

A

Norihito e nossos filhos
Kasuaki, Harumi e Hitomi

O autor agradece aos professores e pesquisadores relacionados a seguir pela atenção, colaboração e estímulo recebidos na execução deste trabalho:

ALCÍDIO ABRÃO

RÔMULO RIBEIRO PIERONI

JOSÉ ADROALDO DE ARAUJO

BERTHA FLOH

LUDMILA FEDERGRÜN

CONSTÂNCIA PAGANO G. DA SILVA

ERBERTO F. GENTILE

NEY FREITAS DE QUADROS

COLEGAS DO GRUPO DE REPROCESSAMENTO

<u>SUMÁRIO</u>	<u>pg.</u>
RESUMO	i
ABSTRACT	iii
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Objetivo.....	4
II. O PROBLEMA DA RECUPERAÇÃO DE CÉSIO-137	5
II.1. Sais de heteropoliácidos	7
III. FOSFOMOLIBDATO DE AMÔNIO COMO TROCADOR INORGÂNICO	9
IV. PARTE EXPERIMENTAL	16
IV.1. Equipamentos	16
IV.2. Materiais e reagentes	17
IV.3. Procedimento analítico	21
IV.3.1. Controle radiométrico: espectrometria gama	21
IV.3.2. Análise de molibdênio	22
IV.3.2.1. Análise espectrofotométrica	22
IV.3.2.2. Análise gravimétrica	22
IV.3.3. Análise espectrofotométrica de fósforo	23
IV.3.4. Determinação da relação Mo:P no composto FMA- resina aniônica	23
IV.3.5. Análise gravimétrica de potássio	23
IV.3.6. Análise de urânio em soluções ativas por espectrometria de raios-X fluorescentes	24
IV.4. Síntese de fosfomolibdato de amônio. Precipitação em resina aniônica forte como suporte	24
IV.4.1. Determinação da capacidade total do trocador R-FMA	26
IV.4.2. Estudos de retenção de césio em coluna de R-FMA	26

	21
IV.5. Caracterização do composto R-FMA	27
IV.5.1. Determinação da relação Mo:P	27
IV.5.2. Determinação das diferenças de massas das resinas nas diferentes fases de precipitação de R-FMA	27
IV.5.3. Espectros de absorção	28
IV.5.3.1. Espectro eletrônico	28
IV.5.3.2. Espectro de absorção no infravermelho	28
IV.5.4. Análise por microscopia de reflexão	29
IV.5.5. Análise por microsonda eletrônica	29
IV.5.6. Diagrama de difração de raios-X	29
IV.6. Aplicações do trocador R-FMA	30
IV.6.1. Recuperação de césio-137 de produtos de fissão	30
IV.6.1.1. Césio-137 na presença de alguns produtos de fissão polivalentes: ^{106}Ru - ^{106}Rh e terras raras	30
IV.6.1.2. Recuperação de césio-137 da solução de urânio irradiado. Descontaminação do par ^{95}Zr - ^{95}Nb	30
IV.6.2. R-FMA como coluna geradora de $^{137\text{m}}\text{Ba}$	32
V. DADOS EXPERIMENTAIS	33
V.1. Síntese do fosfomolibdato de amônio em resina iônica	33
V.1.1. Síntese do fosfomolibdato de amônio em resina aniônica forte, microreticular, Nalcite SAR	33
V.1.1.1. Conclusão	37
V.1.2. Síntese do fosfomolibdato de amônio em resina aniônica forte, macroreticular, Amberlite IRA-900 (R-FMA)	37
V.1.2.1. Influência das variáveis de precipitação	38
V.1.2.1.1. Tempo de precipitação	38
V.1.2.1.2. Temperatura de precipitação	39

	<u>pg.</u>
V.1.2.2. Determinação da capacidade de troca do R-FMA	39
V.1.2.3. Estudos de retenção de césio em coluna de R-FMA	39
V.1.2.3.1. Influência da velocidade de percolação da solução de carga na retenção de césio-134 em coluna de R-FMA	40
V.1.2.3.2. Eluição de césio da coluna de R-FMA	40
V.2. Análises para a caracterização de FMA em resina aniônica forte, macroreticular	42
V.2.1. Determinação da relação Mo:P	42
V.2.2. Cálculo da capacidade da resina e das massas de molibdênio e de fosfomolibdato de amônio pelas diferenças de massas entre resinas nas formas nitrato, molibdato e fosfomolibdato de amônio	44
V.2.3. Espectros de absorção	47
V.2.3.1. Espectro eletrônico	47
V.2.3.2. Espectro de absorção no infravermelho	47
V.2.4. Análise por microscopia de reflexão	49
V.2.5. Análise por microsonda eletrônica	49
V.2.6. Análise por difração de raios-X	52
V.3. Aplicações do trocador R-FMA	52
V.3.1. Recuperação de césio-137 de produtos de fissão	55
V.3.1.1. Recuperação de césio-137 na presença de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ e $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ em coluna de R-FMA	56
V.3.1.2. Recuperação de césio-137 da solução de urânio irradiado. Descontaminação do par $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$	57
V.3.1.2.1. Recuperação de césio-137 da solução de dissolução de urânio irradiado	57

	<u>pg.</u>
V.3.1.2.2. Recuperação de césio-137 das soluções residuais da extração de U + Pu com TBP 20%-varsol (v/v).....	61
V.3.1.2.3. Conclusão	63
V.3.2. R-FMA como coluna geradora de ^{137m}Ba	65
 VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	 71
 VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 77

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho uma nova técnica de preparação de fosfomolibdato de amônio, um trocador inorgânico útil à retenção seletiva de césio-137 de produtos de fissão. Devido a sua estrutura microcristalina, a utilização deste trocador em operações de coluna requer, normalmente, o uso de suportes como asbestos, sílica-gel e polímeros orgânicos.

O novo processo consiste no emprego de uma resina aniônica forte na forma molibdato, permitindo a precipitação de fosfomolibdato de amônio no interior do grão, mediante a adição de fosfato monobásico de amônio em ácido nítrico 7,5M. Obteve-se a melhor precipitação à temperatura de 60°C com um tempo de contacto de 4 horas, utilizando-se como suporte resina aniônica forte macroreticular, Amberlite IRA-300. O trocador formado nestas condições apresentou uma capacidade de troca de 0,78mE/g e 100% de retenção de césio-137 de soluções 2M em HNO_3 .

Obtido o trocador num suporte compatível com o seu emprego em colunas cromatográficas, realizaram-se algumas análises de caracterização do composto: determinação da relação Mo:P, espectro eletrônico, espectro de absorção no infravermelho, diagrama de raios-X, análise por microscopia de reflexão e análise por microsonda eletrônica, confirmando a presença de fosfomolibdato de amônio na estrutura do grão da resina.

Estudaram-se, em seguida, as melhores condições de retenção de césio em coluna de R-FMA, bem como sua eluição. Foram igualmente investigadas as contaminações de alguns produtos de fissão polivalentes, tais como rutênio, terras raras e zircônio na sorção de césio-137 em coluna de R-FMA, em meio ácido. Aplicou-se este trocador na recuperação seletiva de césio-137 das soluções de urânio irradiado.

Destaca-se ainda a aplicação do R-FMA na preparação de uma fonte geradora de ^{137}mBa (2,6 min), de importância didática na determinação de meia vida.

ABSTRACT

This work deals with a new technique for synthesizing ammonium molybdophosphate, an inorganic ion exchanger which retains selectively cesium-137 from a mixture of fission products.

Normally the use of this exchanger in column operation requires the use of asbestos, silica-gel or organic polymers as binder, due to its microcrystalline form. The new process employs a strong anionic resin, saturated with molybdate anions. This method enables the precipitation of ammonium molybdophosphate directly into the resinous structure by adding dihydrogen ammonium phosphate in 7,5M HNO₃. The reactants maintained at 60°C for a period of four hours has been found to be the optimum condition for a maximum yield of this compound (anionic resin-ammonium molybdophosphate = R-AMP).

The tests performed for characterizing this compound are: molybdenum-phosphorus ratio determination, electronic absorption spectra, infra-red absorption spectra, reflection microscopy observations, electron probe micro-analysis and X-ray powder patterns. The mentioned analysis confirmed the presence of the ammonium molybdophosphate in the resinous structure, permitting, thereby, its use as a cation exchanger. R-AMP showed a capacity of 0,48mE/g of dry material.

The cesium retention studies were made using columns charged with R-AMP compound. The behavior of some polyvalent fission products was also studied. The R-AMP column was finally applied to separate cesium from irradiated uranium solutions.

A method for the isolation of ^{137m}Ba by successive elutions from R-AMP(¹³⁷Cs) exchanger (generator) is described.

1. INTRODUÇÃO

No ciclo de combustíveis nucleares, o reprocessamento ocupa um lugar de destaque, constituindo-se na operação que une as fases de fabricação, utilização e refabricação do elemento combustível, dando a este, possibilidades de reaproveitamento.

A indústria nuclear, mais que qualquer outra, enfrenta problemas de disposição de resíduos. Resíduos radioativos de atividades suficientemente baixas podem ser descarregados diretamente no ambiente. Os resíduos de origem não nuclear são tratados para diminuir a toxidez devido suas propriedades químicas e bacteriológicas. Os resíduos radioativos não têm esta possibilidade. A estocagem é a única maneira para a diminuição da atividade a níveis mais baixos. Portanto, se a atividade do resíduo estiver em níveis superiores aos permissíveis, este será armazenado de maneira segura a fim de evitar qualquer possibilidade de escape e contaminação ambiental.

Há inúmeras fontes de produção de resíduos e estes podem ser tanto sólidos quanto líquidos ou gasosos. Por exemplo, os reatores são fontes fecundas de resíduos, tanto aqueles produzidos por irradiação quanto os oriundos do próprio combustível.

A fonte mais complexa e a maior produtora de resíduos é, sem dúvida, aquela das instalações do tratamento de combustíveis irradiados. Como os outros resíduos, estes também podem ser sólidos, líquidos e gasosos; todos devem ser tratados. Os sólidos provêm de materiais filtrantes, dos equipamentos contaminados, de luvas e materiais gerais; os líquidos provêm das soluções residuais resultantes da extração com solventes, lavagem dos solventes, águas de refrigeração e limpeza. São exemplos de produtos de fissão gasosos: criptônio-85, iodo-131, xenônio-133 e $^{103,106}\text{RuO}_4$, que apresentam problemas porque são liberados durante a dissolução química do elemento

comb

natu

mas

zido:

ta a

do ti

se en

produ

mento

seguir

te no

seio d

sídus

gicame

resídu

sídus

o caso

dutos c

mo font

combustível .

Os métodos de disposição e tratamento de resíduos dependem da sua natureza, não somente com respeito ao tipo e à quantidade a ser tratada , mas também em relação às propriedades químicas. Isto é, os resíduos produzidos numa instalação de reprocessamento apresentam, sempre, níveis de alta atividade nas soluções residuais dos processos de extração com solventes, do tratamento de urânio e plutônio. Estes resíduos radioativos encontram-se em soluções concentradas de sais em meio ácido e são constituídos de produtos de fissão que não sofreram decaimento total, no período de resfriamento ou desativação a que se submete o combustível irradiado.

A atividade específica dos resíduos armazenados depende dos seguintes fatores:

- grau de enriquecimento em material físsil e taxa de queima deste no elemento combustível;
- duração do período de resfriamento do combustível irradiado ;
- tempo de armazenamento dos resíduos.

Um dos maiores problemas, no campo de energia atômica, é o manuseio destes resíduos de alta atividade. Fundamentalmente, a disposição de resíduos baseia-se na sua fixação em sólidos e/ou estocagem em estruturas geologicamente inertes.

Um método vantajoso de disposição seria a transformação destes resíduos em materiais utilizáveis, mas este conceito é impraticável para resíduos radioativos. Alguns radionuclídeos, entretanto, têm aplicações, como é o caso de obtenção de fontes de césio-137 e estrôncio-90. Nem todos os produtos de fissão reúnem as características necessárias para sua utilização como fontes de energia, que são:

- meia-vida relativamente longa;
- elevado rendimento de fissão ;
- um esquema de desintegração que não envolva emissão de radiação gama de alta energia, para redução dos problemas de blindagem;
- capacidade de formação de fontes de alta atividade específica.

Em princípio, somente o césio-137, o estrôncio-90, o cério-144 e o promécio-147 reúnem as tres primeiras condições. Na Tabela I tem-se a ordem de atividades destes produtos de fissão por tonelada de combustível de urânio enriquecido a 2%, com uma taxa de queima de 10000 MW⁽⁵⁵⁾.

Tabela I- Atividades de ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce e ^{147}Pm em uma tonelada de urânio com 2% de enriquecimento e taxa de queima de 10000 MW

Resfriamento (anos)	Atividade total (Ci)	^{137}Cs (Ci)	^{90}Sr (Ci)	^{144}Ce (Ci)	^{147}Pm (Ci)
0,3	$3,7 \times 10^6$	$3,5 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$6,3 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
1	$1,2 \times 10^6$	$3,4 \times 10^4$	$3,4 \times 10^4$	$3,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$
3	$3,0 \times 10^5$	$3,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$
10	$1,1 \times 10^5$	$2,8 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$2,0 \times 10^2$	$1,1 \times 10^4$
30	$6,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	—	29

Além da necessidade como termogerador, o césio-137 tem um amplo mercado como fonte em gamagrafia industrial.

A indústria nuclear tem reunido esforços para remover, economicamente, radionuclídeos de meia vida longa e estocá-los na forma sólida e compacta. Assim, a remoção de césio-137 (30 anos de meia-vida) das soluções resi

duais resultantes do reprocessamento eliminaria da estocagem um produto de fissão de meia-vida longa, reduzindo-se os problemas de altas temperaturas e simplificando, sobremaneira, a disposição dos constituintes remanescentes no resíduo.

1.1 - Objetivo

Neste trabalho, objetiva-se a elaboração de um processo de recuperação de césio-137, como colaboração à resolução do problema da disposição de resíduos de alta atividade.

O fosfomolibdato de amônio (FMA) é um trocador inorgânico de alta seletividade para íons alcalinos, especialmente o césio. Apresenta no entanto, uma grande desvantagem quando da sua utilização em colunas cromatográficas devido sua estrutura microcristalina. Trabalhos desenvolvidos por diversos pesquisadores, para contornar esta dificuldade, baseiam-se geralmente no emprego de suportes mecânicos, relatados mais pormenorizadamente nos capítulos II e III, mas que não solucionam plenamente este problema.

Neste trabalho apresenta-se uma técnica simples para a obtenção de um suporte mais conveniente para o FMA, permitindo seu emprego em colunas cromatográficas. Com esta finalidade, sintetizou-se fosfomolibdato de amônio tendo como suporte uma resina trocadora de íons.

Após a caracterização do FMA no interior do grão de uma resina aniônica forte macroreticular, o composto foi utilizado na separação de césio-137 em soluções de produtos de fissão. Mostra-se também a aplicação do novo suporte na preparação de uma coluna geradora de ^{137m}Ba .

II. O PROBLEMA DA RECUPERAÇÃO DE CÉSIO-137

A remoção de césio-137 nas soluções residuais de alta atividade nas instalações de reprocessamento continua sendo objeto de estudos de vários pesquisadores.

Com esta finalidade desenvolveram-se processos de recuperação, muitos dos quais baseados em operações de precipitação e, mais recentemente, em métodos por extração com solventes orgânicos e troca iônica.

Os métodos de precipitação^(8,26,27,34,43,55,84) são desvantajosos em relação à própria qualidade como processo de separação, mas também em virtude da exigência de equipamentos de grande porte, que trazem como consequência a necessidade de uma segurança rigorosa contra a radiação. Em termos comparativos, processos de precipitação não se equiparam aos processos contínuos ou semi-contínuos. Esta afirmação é válida em termos de processo global, pois, freqüentemente, lança-se mão de precipitações, co-precipitações ou coagulações como fases intermediárias.

Os processos de extração com solventes são largamente aplicados à recuperação de césio-137, dando-se preferência ao 4-sec-butil-2- (alfa-metil-benzil)-fenol (BAMP) como agente extrator, proposto em Oak Ridge⁽³⁹⁾ e desenvolvido em Hanford^(11,19,66).

O método estabelecido em Hanford⁽⁵²⁾ usa o efeito de sinergismo da mistura BAMP- ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico, para a extração seletiva de estrôncio e césio numa mistura de produtos de fissão. Como fase posterior, em seguida à reversão de ambos para uma fase aquosa ácida, precipita-se o estrôncio com hidrogenocarbonato, permanecendo o césio no sobrenadante. Um novo ciclo de extração com BAMP resulta na purificação final de césio.

O processo, apesar de eficiente, introduz fases intermediárias como: ajuste das concentrações, precipitações e filtrações, que são desaconselháveis quando do manuseio de soluções altamente ativas.

Nos Estados Unidos propôs-se o uso de dipicrilamina como agente extrator seletivo para o césio^(12,57,67). A necessidade de emprego de um diluente polar, do tipo nitrobenzeno, extremamente tóxico e de alta densidade, torna-o indesejável em processos industriais.

Empregam-se habitualmente, operações de troca iônica com resinas orgânicas sintéticas^(36,44,65,69) à recuperação de césio-137. Recentemente, tem-se dado preferência aos trocadores inorgânicos. Certos minerais foram os primeiros a serem utilizados^(64,68). Dentre estes, zeólitos naturais^(38,54,86) mostraram-se eficientes na remoção de césio de resíduos parcialmente desnitrados, do processo Purex⁽⁵⁹⁾. Estes trocadores têm uso limitado, em vista da sua estabilidade restrita a meios alcalinos ou levemente ácidos e moderada capacidade de retenção de césio-137.

Os estudos sistemáticos desenvolvidos com materiais inorgânicos sintéticos levaram à verificação de que alguns destes ofereciam grandes vantagens em separações químicas, particularmente, no campo de pesquisas nucleares. São mais estáveis à radiação, aos agentes oxidantes enérgicos e às altas temperaturas, em contraste com as resinas orgânicas. Estas apresentam duas sérias restrições: rompimento da cadeia em altas temperaturas (1500°C) e redução da capacidade e seletividade de troca, em presença de altas doses de radiação ($10^8 r$)⁽⁵⁾.

Kraus e colaboradores⁽⁴⁶⁾ verificaram a eficiência de hidróxidos insolúveis e sais como tungstatos, molibdatos, vanadatos e fosfatos de metais

7

tetravalentes, como trocadores catiônicos, utilizando-os em separações de metais alcalinos^(6,47).

Fosfatos de titânio-IV e de zircônio-IV são úteis à retenção de produtos de fissão de meia-vida longa: ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{137}Cs , ^{144}Ce - ^{144}Pr , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{95}Zr - ^{95}Nb , mostrando um verdadeiro mecanismo de troca iônica^(28,42).

Os ferrocianetos insolúveis foram igualmente utilizados na remoção de césio-137 de produtos de fissão^(50,51,60,61,62,87).

Materiais adsorventes como sílica-gel e vidro vycor mostraram-se úteis na separação de césio, urânio e plutônio de produtos de fissão⁽⁷⁰⁾.

Estes trocadores sintéticos apresentaram resistência à intensa radiação, alta estabilidade química e térmica. Tais características são primordiais ao tratamento de efluentes de alta atividade.

II.1 - Sais de heteropoliácidos

Dentre os trocadores inorgânicos sintéticos, os sais de heteropoliácidos, especialmente o fosfomolibdato de amônio, ocupam um lugar de destaque nos processos de separação de metais alcalinos⁽¹⁷⁾. Suas propriedades de troca catiônica vem sendo estudadas de há muito, demonstrando alta afinidade por íons monovalentes, especialmente césio.

O fosfomolibdato de amônio apresenta as seguintes vantagens⁽⁷⁸⁾:

- resistência à radiação;
- capacidade de saturação para o césio superior aos zeólitos e comparáveis às resinas orgânicas;

- permite a separação de produtos de fissão polivalentes em soluções neutras;
- a troca é reversível;
- facilidade de recuperação de césio por dissolução do FMA em meio alcalino;
- remoção seletiva de césio-137 de mistura de produtos de fissão, em soluções ácidas;
- trocador de baixo custo e fácil recuperação.

A principal desvantagem do fosfomolibdato de amônio está na sua estrutura microcristalina, limitando o seu emprego em colunas cromatográficas. A utilização de suportes como asbestos^(79,24), sílica-gel^(29,23,91) politetrafluoretileno⁽⁵⁸⁾ e polímeros orgânicos como álcool polivinílico⁽⁹³⁾ acetato de polivinila e poliestireno⁽⁸⁰⁾, foi a forma encontrada para contornar esta dificuldade. Outro método conhecido é a preparação de um FMA com maior granulação⁽⁷³⁾. Este procedimento apresenta uma desvantagem, pois, os cristais podem sofrer, freqüentemente, desintegração durante a operação em coluna, resultando num empacotamento da mesma.

Papel de filtro impregnado com FMA ou sua deposição como uma fina camada sobre papel de filtro^(1,17) foi usado igualmente com o mesmo objetivo.

Como colaboração às técnicas de remoção de césio-137 em soluções de produtos de fissão procurou-se obter, neste trabalho, uma nova maneira de preparação de fosfomolibdato de amônio. A precipitação de FMA no interior dos grãos de uma resina aniônica forte foi a forma encontrada para a obtenção do trocador num suporte mais apropriado para o uso em colunas cromatográficas.

III. FOSFOMOLIBDATO DE AMÔNIO COMO TROCADOR INORGÂNICO

O fosfomolibdato de amônio foi preparado pela primeira vez, por Berzelius, em 1826. Esta precipitação foi usada durante muito tempo apenas como um método analítico para determinação do íon fosfato. Somente mais tarde, em 1905, com os estudos do comportamento químico deste composto é que se evidenciou a sua condição de trocador iônico. Tal característica constituiu-se na base da nova aplicação do fosfomolibdato de amônio, principalmente após o advento da era nuclear.

Baxter e Griffin⁽⁹⁾ e Terlet e Briau⁽⁸²⁾ verificaram que o fosfomolibdato de amônio quando em contacto com soluções diluídas de nitrato de potássio ou sulfato de sódio, trocam seus íons NH_4^+ por íons Na^+ ou K^+ . Estes experimentos foram, mais tarde, confirmados por Gisiger⁽³³⁾ e Thistlethwaite⁽⁸³⁾ que demonstraram o mecanismo de troca de dois dos três íons NH_4^+ por íons K^+ .

Os diagramas de raios-X realizados por Illingworth e Kegg⁽⁴¹⁾ indicaram que o ácido 12-molibdofosfórico, bem como seus sais insolúveis de amônio, sódio, potássio, rubídio, césio e tâlio, exibiam a mesma estrutura fundamental. Este isomorfismo sugeriu a utilização de FMA como material de partida para investigações de troca iônica.

Assim, Thistlethwaite⁽⁸³⁾ precipitando fosfomolibdato de amônio observou que o composto resultante apresentava apenas 5/6 da quantidade teórica de amônio. Por outro lado, lavando-se o precipitado com solução ácida de nitrato de potássio, restam na estrutura, 1/3 dos íons NH_4^+ . Com os trabalhos de Buchwald e Thistlethwaite⁽¹⁷⁾ comprovou-se a eficiência de troca catiônica do fosfomolibdato de amônio. Porém, a propriedade de

separação cromatográfica de íons monovalentes só foi demonstrada nos trabalhos de Smit⁽⁷²⁾.

Smit e colaboradores⁽⁷⁶⁾, prosseguindo os estudos, verificaram que em meio ácido, somente os íons monovalentes que formam fosfomolibdatos insolúveis como NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ e Hg^+ , apresentavam uma troca eficiente. Observaram, igualmente, que a troca é reversível e obedece a lei de ação das massas. Broadbank e colaboradores⁽¹⁴⁾ utilizando fosfomolibdatos de césio, potássio e rubídio fizeram a separação de césio, estrôncio e ítrio, retendo seletivamente o césio de soluções de HNO_3 2M.

Segundo Wells⁽⁹⁰⁾, o íon complexo fosfomolibdato, $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ apresenta uma estrutura em que o grupo fosfato ocupa a região central e os ligantes MoO_6 octaédricos dispõem-se em 12 posições, dando um formato de esfera ôca ao cristal. Estas esferas são unidas entre si por íons NH_4^+ associados à molécula de água, dando origem ao composto. O espaço existente entre as esferas permite a migração dos íons. Este carácter é o responsável pela troca de NH_4^+ por outros íons monovalentes. Demonstrou-se também que dos íons alcalinos, o que tem maior afinidade de troca é o césio. Esta seletividade relaciona-se ao tamanho do íon hidratado. O césio tem o menor raio iônico hidratado, facilitando sua aproximação dos pontos de troca.

Quanto à capacidade de troca do fosfomolibdato de amônio, Smit⁽⁷⁹⁾ mostrou que apenas 60% dos íons amônio sofrem troca com os íons césio e 80% dos NH_4^+ são substituídos por rubídio. Considerando-se a fórmula mais provável do trocador $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que os três íons NH_4^+ sofrem igualmente troca catiônica, a capacidade de troca teórica é de 1,57 mE/g de FMA seco.

O fosfomolibdato de amônio, como outros sais insolúveis, de heteropoliácidos, precipita sempre formando um produto microcristalino. Estes

sais exigem um material suporte para seu uso na técnica de cromatografia em coluna. Nas separações cromatográficas de pares de íons alcalinos, Smit⁽⁷⁹⁾ usou asbesto como suporte para o FMA na proporção de 1:1 (massa/massa). Observou também que o FMA, misturado com asbesto na presença de soluções eletrolíticas, adere firmemente às fibras de asbestos, não mostrando tendências de desagregação com o uso em colunas cromatográficas. Continuando os estudos, Smit⁽⁷⁸⁾ obteve uma separação seletiva de césio-137 de soluções ácidas de mistura de produtos de fissão, em colunas cromatográficas de asbestos-FMA.

Em 1970, Dutta Roy e Sankar⁽²⁴⁾ utilizaram o sistema FMA-asbestos na separação de rubídio, tâlio e césio de soluções de HNO_3 5M.

Smit^(73,75), prosseguindo os trabalhos, procurou contornar as dificuldades apresentadas pelo trocador, tentando obter crescimento de cristais de FMA, por contacto direto do ácido fosfomolibdico com soluções concentradas de sais de amônio. O procedimento levou à formação de um aglomerado de microcristais de fosfomolibdato de amônio. A desvantagem do método está na desagregação sofrida pelos aglomerados de microcristais quando montados em colunas cromatográficas. Este trocador foi utilizado na separação de césio-137 de produtos de fissão.

Broadbank e colaboradores⁽¹⁵⁾ desenvolveram trabalhos de separação de vários cátions, incluídos ^{137}Cs - ^{137m}Ba , ^{90}Sr - ^{90}Y e ^{144}Ce - ^{144}Pr , porém, utilizando fina camada de FMA distribuído homogeneamente sobre papel de filtro. Allison⁽²⁾ servindo-se da mesma técnica separou césio-137 das soluções de urânio irradiado, eliminando-se a interferência de zircônio-95, por complexação com fluoreto. Esta técnica mostrou-se eficiente para fins analíticos, em substituição aos métodos radioquímicos baseados em precipitações, para purificação e determinação de césio. A preparação do trocador requer

no entanto, cuidados especiais para evitar perdas de FMA por arrastamento nas paredes do filtro. Allison contornou este problema mediante a adição de um agente umectante nas amostras e nas soluções de lavagem. Desta forma, conseguiu uma recuperação de cerca de 99 a 100% de césio-137 e um fator de desconstaminação da ordem de 5×10^3 para zircônio-95 e rutênio-106 e de 35 para o cério-144.

Jã alberti e Grassin⁽¹⁾ propuseram a separação de césio-137 de produtos de fissão (^{90}Sr - ^{90}Y , ^{144}Ce - ^{144}Pr) em papel de filtro impregnado com fosfomolibdato de amônio.

Sílica-gel (SG) foi outro material utilizado como suporte para fosfomolibdato de amônio. Wilding⁽⁹¹⁾ desenvolveu trabalhos de separação de césio-137 em soluções de HNO_3 , H_2SO_4 , HCl e HF utilizando colunas contendo u'a mistura de FMA e SG como trocador. Autores tcheco-eslovacos⁽²⁰⁾, em 1972, prepararam o mesmo trocador por duas técnicas diferentes. Na primeira, mistura se vigorosamente a sílica com uma solução saturada de FMA em meio amoniacal, formando uma pasta que, após a secagem à temperatura ambiente e tratamento com vapores de HCl forma o trocador. Pela segunda técnica, prepara-se uma mistura de ácido fosfomolibdico com sílica, obtendo-se um sal de amônio em seguida ao tratamento com NH_3 . Nos dois procedimentos, é importante que os grãos de sílica sejam saturados por FMA. Os testes de sorção do césio mostraram uma capacidade de retenção ao redor de 0,14 e 0,35 mE/g dos trocadores secos, preparados de acordo com a primeira e segunda técnicas, respectivamente.

Dolezal e colaboradores⁽²³⁾ estudaram um processo sol-gel para a preparação do trocador inorgânico com matriz de sílica. Este sistema mostrou não só boa estabilidade química, térmica e à radiação, mas também boas propriedades mecânicas e hidrodinâmicas, com resultados mais convenientes. O material contém cerca de 65% de FMA/g da mistura FMA-SG e apresenta uma capa-

cidade de troca de aproximadamente 0,36 mE Cs/g do material seco.

Em 1974, pesquisadores russos⁽⁵⁸⁾ demonstraram a viabilidade de emprego de fosfomolibdato de amônio em politetrafluoretileno como suporte.

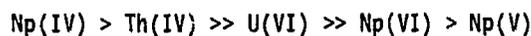
Stejskal e colaboradores⁽⁸⁰⁾ investigaram a possibilidade de uso de polímeros orgânicos insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos como suportes para FMA. Acetato de polivinila dissolvido em acetona, poliestireno em cloroformio, cloreto de polivinila em cloreto de metileno, metacrilato de polimetila em cloroformio e resina epoxi em acetona foram os reagentes estudados. As soluções resultantes, misturadas com FMA e submetidas à evaporação dos solventes, mostraram-se convenientes para o uso em colunas cromatográficas. Os trocadores obtidos foram utilizados na separação de césio-137 de soluções aquosas simuladas do resíduo aquoso do processo de tratamento de combustíveis nucleares irradiados. Os trocadores contendo 2% de álcool polivinílico e 2% de acetato de polivinila como suporte para FMA mostraram uma capacidade de troca de cerca de 0,85 mE/g de material inorgânico.

Fosfomolibdato de amônio mostrou-se eficiente em todos os casos de recuperação de césio-137. Assim, desenvolveram-se trabalhos de remoção de ¹³⁷Cs de materiais os mais diversos^(22,71,81,92).

FMA como trocador inorgânico é útil também na separação de íons polivalentes. Íons di- e trivalentes são retidos de soluções neutras⁽⁷⁷⁾, não o sendo em meio ácido. Os íons trivalentes são retidos de soluções tampoadas com acetato de sódio, pH 4,5. Íons bivalentes são facilmente eluídos com soluções diluídas de HNO₃ ou de nitrato de amônio, enquanto os trivalentes requerem diferentes eluentes ácidos. Este comportamento permite separações cromatográficas de íons polivalentes.

Krti⁽⁴⁸⁾ estudou a separação de estrôncio e ítrio em fosfotungstato de amônio (FWA) e separação de césio-137 em colunas de fosfomolibdato de amônio. Prosseguindo os estudos⁽⁴⁹⁾, êle investigou a sorpção de cério, rutênio, zircônio e nióbio em FWA e a recuperação final de césio-137 de uma mistura de produtos de fissão, obtendo bons fatores de descontaminação para estes íons.

Trabalhos mais recentes mostraram a sorpção de actinídios em colunas de FMA. Ganzerli-Valentini e colaboradores⁽³¹⁾ verificaram que em soluções nítricas e sulfúricas de urânio a espécie retida em FMA é o íon UO_2OH^+ . Esta retenção é função das concentrações do ácido, do nitrato de amônio e do urânio da solução. Tório pode ser igualmente retido sob a forma de íon Th^{+4} , num intervalo limitado de acidez⁽²⁹⁾. A sorpção de neptúnio⁽³⁰⁾ ocorre somente de soluções com baixas concentrações de ácido nítrico. Em relação aos actinídios, a afinidade pelo FMA segue a seguinte ordem:



Dos métodos descritos, conclui-se que o fosfomolibdato de amônio é um trocador mais eficiente para os íons monovalentes, em particular o césio. Esta seletividade é mais pronunciada em soluções ácidas, permitindo sua separação de íons polivalentes.

Baseado nas propriedades do FMA como trocador inorgânico e levando-se em consideração as dificuldades do seu uso em colunas cromatográficas, desenvolveu-se, neste trabalho, uma nova técnica para a preparação de fosfomolibdato de amônio em resinas iônicas. O trocador obtido mostrou característica adequada para o seu uso em técnica de cromatografia em coluna. A aplicação desta técnica para a recuperação de césio-137 de soluções residuais

provenientes do tratamento químico do urânio irradiado poderá ser útil na disposição de resíduos de elevada atividade.

IV. PA

IV.1 - E

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - Equipamentos

- Espectrômetro de raios gama constituído de: um detector de cintilação de NaI(Tl), tipo poço de 3", um detector semi-condutor de Ge(Li) modelo 8001-0820 (resolução de 2,2 KeV), um analisador multicanal modelo 6240, outros acessórios e um teletipo para saída de dados, da Ortec INC Corp.

- Analisador de raios gama monocanal, modelo 8753 com detector de cintilação de NaI(Tl) de 2", da Nuclear Chicago.

- Espectrofotômetro de duplo feixe com registrador, modelo 356, Perkin-Elmer.

- Espectrômetro infravermelho, modelo 180, Perkin-Elmer .

- Espectrômetro de raios-X fluorescentes, modelo SRS,M166, Siemens.

Difratômetro de raios-X, modelo SG-8, da Rigaku-Denki.

- Microscópio metalográfico da Zeiss.

- Microsonda eletrônica, tipo 96113, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Steneoscan, da Cambridge Scientific Instruments Limited.

- pHmetro modelo E516 , Metrohm.

- Forno elétrico modelo 355L, Engro.

- Balança analítica modelo H64, Mettler .

- Placa agitadora-aquecedora modelo PC-357 , Corning.

- Motor de agitação Janke & Kunkel K.G.
- Estufa , da Fanen.

IV.2 - Materiais e reagentes

- Colunas cromatográficas de vidro com as seguintes dimensões:

- A) 0,6 cm de diâmetro interno por 22 cm de comprimento
- B) 1,0 cm de diâmetro interno por 25 cm de comprimento.

- Materiais de vidro em geral
- Resina aniônica forte Nalcite SAR, 30 malhas, microreticular .
- Resina aniônica forte Amberlite IRA-900, macroreticular, com as seguintes características:

tamanho efetivo	-	0,43-0,52 mm
capacidade de troca total		
volumétrico	-	1,0 mE/ml
massa	-	4,2 mE/g de resina na forma Cl ⁻
limite de temperatura de trabalho		
forma OH ⁻	-	60°C
outras formas	-	77°C

- Traçadores . Na Tabela II encontram-se os traçadores utilizados neste trabalho, com suas principais propriedades nucleares (53,94).

- Solução de urânio irradiado:

Irradiou-se uma pastilha de U₃O₈ (aproximadamente 10g) em coelho de aço inoxidável , no reator IEA-R1, durante aproximadamente 6 meses. Após este período, deixou-se resfriar

Tabela II - Radionuclídeos utilizados e suas propriedades nucleares

Radionuclídeo	meia-vida	formação	Energia gama (MeV)
^{134}Cs	2,05a	$^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$	0,57(23%), 0,605(98%), 0,796(99%), 1,04(1%), 1,17(1,9%), 1,36(3,4%)
^{137}Cs	30a	fissão	0,662(85%) do $^{137\text{m}}\text{Ba}$
Eu {	^{152}Eu	$^{151}\text{Eu}(n,\gamma)^{152}\text{Eu}$	0,122(37%), 0,245(8%), 0,34(27%), 0,77(14%) 0,965(15%), 1,08(12%), 1,11(14%), 1,4(22%)
	^{154}Eu	$^{153}\text{Eu}(n,\gamma)^{154}\text{Eu}$	0,123(38%), 0,248(7%), 0,593(6%), 0,724(21%) 0,759(5%), 0,876(12%), 1,00(31%), 1,278(37%)
^{106}Ru	368d	fissão	radiação gama do ^{106}Rh : 0,512(21%), 0,622(11%) 1,05(1,5%), 1,13(0,5%), 1,55(0,2%)
^{95}Zr	65,5d	fissão	0,724(49%), 0,756(49%) e radiação gama de ^{95}Nb $^{95\text{m}}\text{Nb}$: 0,765(100%)
^{144}Ce	284d	fissão	0,08(2%), 0,134(11%) e radiações gama do ^{144}Pr : 0,695(1,5%), 1,487(0,29%), 2,18(0,7%)

por cerca de 180 dias, na piscina do reator, para o decaimento dos produtos de fissão de meia-vida curta. Transportou-se, em seguida, o material em um castelo de chumbo - para o laboratório de reprocessamento do Centro de Engenharia Química. Após a eliminação do invólucro (coelho de aço inox), procedeu-se à dissolução do material com 100 ml de HNO_3 8M, a quente. Realizaram-se estas operações numa capela blindada do laboratório de reprocessamento. A Figura 1 mostra um esquema do arranjo experimental usado na dissolução. Os gases despreendidos durante a dissolução sofreram um tratamento, passando inicialmente por um filtro de carvão ativo e em seguida por soluções diluídas de NaOH, antes de serem lançadas no meio ambiente.

Após a filtração da solução de dissolução obteve-se, por diluição com água, uma solução final (500ml) com a seguinte composição: 16,5g U/l, acidez livre 1,5N e mais produtos de fissão.

Utilizou-se esta solução nos experimentos de retenção de césio-137 de mistura de produtos de fissão, em colunas de fosfomolibdato de amônio precipitado segundo a nova técnica apresentada, tendo como suporte resina aniônica forte macroreticular.

- Molibdato de amônio P.A.
- Fosfato monobásico de amônio P.A.
- Nitrato de amônio P.A.
- Fosfato de tri-n-butila (TBP).

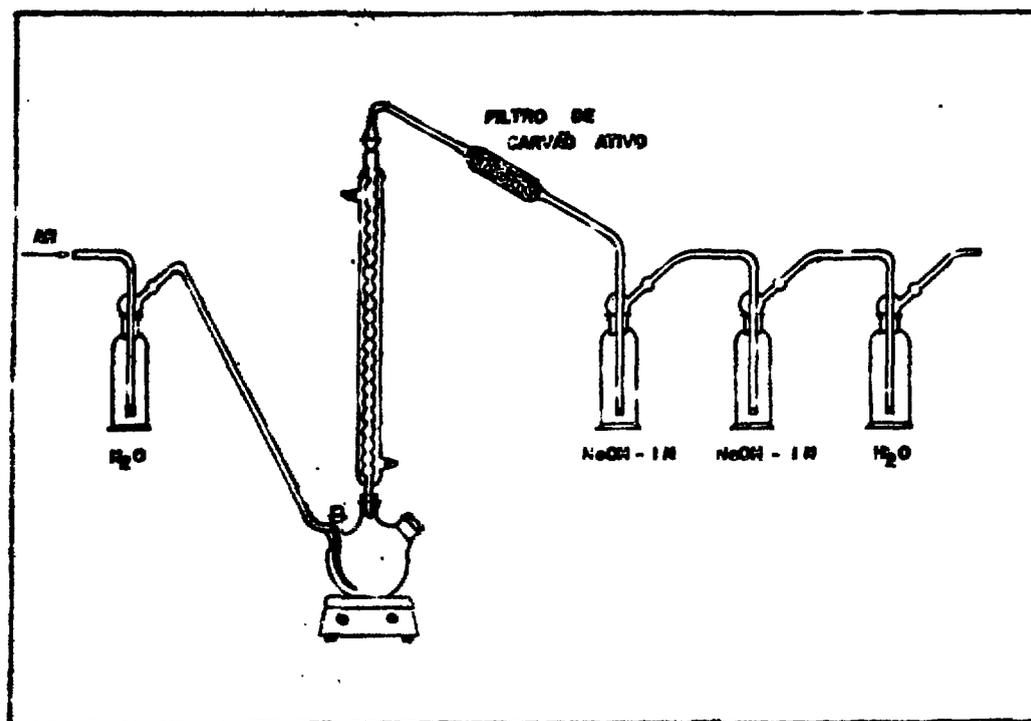


Figura 1 - Esquema do arranjo experimental para dissolução de pastilha de U_3O_8 irradiada

- Varsol- composição aproximada: 18% de hidrocarbonetos aromáticos, 40% de hidrocarbonetos naftênicos e 42% de hidrocarbonetos parafínicos. Procedência: Esso Standard do Brasil.

- Nitrito de sódio P.A.
- Nitrato de sódio P.A.
- Cloreto de amônio P.A.
- Brometo de potássio P.A.
- Xilol P.A.
- Bálamo de canadã P.A.
- Ácidos nítrico, oxálico e fluorídrico P.A.
- Outros reagentes de grau P.A.

IV.3 - Procedimento analítico

IV.3.1- Controle radiométrico: espectrometria gama

- Soluções traçadoras de césio-134 ou césio-137 em meio HNO_3 2M.

Realizou-se o controle destes radionuclídeos por meio de espectrometria e contagem gama total, utilizando-se um detector de NaI(Tl) de 2" e um analisador monocanal de raios gama.

- Soluções nítricas de $^{137}\text{Cs}+$ $^{152}\text{Eu}+$ ^{154}Eu e $^{137}\text{Cs}+$ $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$.

Realizou-se o controle por espectrometria gama usando-se um detector de NaI(Tl) de 3" e um analisador multicanal (4096 canais), baseando-se na medida das intensidades -

dos fotopicos de 0,662 MeV do césio-137 , 0,512 MeV do ^{106}Ru - ^{106}Rh em equilíbrio e 0,34 MeV do ^{152}Eu + ^{154}Eu .

- Soluções de urânio irradiado.

Desenvolveu-se o controle por espectrometria gama, utilizando-se um detector de Ge(Li) de 2,2 KeV de resolução , acoplado a um analisador multicanal de 4096 canais. A identificação e o controle dos principais produtos de fissão (^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{137}Cs , ^{144}Ce - ^{144}Pr , ^{103}Ru) foram feitas baseando-se nos fotopicos de maior abundância (na Tabela II tem-se as principais propriedades nucleares destes radionuclídeos).

IV.3.2 - Análise de molibdênio

IV.3.2.1- Análise espectrofotométrica

Baseia-se na determinação da absorvância do tiocianato de Mo-V em acetato de butila. Reduz-se o molibdênio com cloreto estânico em presença de sulfato ferroso como catalisador, sendo em seguida adicionado o tiocianato de amônio. O complexo colorido é extraído com acetato de butila, procedendo à determinação num comprimento de onda de 470nm, em celas de quartzo de 0,5 e 1 cm de caminho óptico⁽¹³⁾.

IV.3.2.2- Análise gravimétrica

Realizou-se a determinação de molibdênio em resinas aniônicas, após a destruição da matéria orgânica e transformação de MoO_4^- a MoO_3 por calcinação a 800°C, durante 3 horas, em um forno . Pesa-se finalmente o óxido resultante.

IV.3.3 - Análise espectrofotométrica de fósforo

Baseia-se na formação do complexo fosfomolibdico e sua extração em uma mistura orgânica constituída de duas partes de álcool amílico e uma parte de acetato de butila. Reduz-se o complexo com cloreto estânico na própria fase orgânica, procedendo-se à determinação num comprimento de onda de 660nm⁽¹³⁾.

IV.3.4 - Determinação da relação Mo:P no composto fosfomolibdato de amônio (FMA)- resina aniônica forte

Para a determinação da relação Mo:P, secou-se o composto FMA - resina iônica (~1 ml) a 110°C e calcinou-se em seguida à temperatura de 450-500°C, durante 4 horas em forno elétrico para destruição da matéria orgânica. Após a dissolução do resíduo com NH_4OH , procedeu-se à análise de Mo e P segundo os métodos descritos nos itens IV.3.2.1 e IV.3.3., respectivamente.

IV.3.5 - Análise gravimétrica de potássio

Baseia-se na precipitação de potássio com solução de tetrafenilborato de sódio em meio HCl, na presença de nitrato de alumínio, à temperatura de 0 - 5°C. O precipitado é lavado com solução saturada de tetrafenilborato de sódio (0 - 5°C) e água destilada (0 - 5°C) e seco à temperatura de 120°C, durante 30 minutos (89).

IV.3.6 - Análise de urânio em soluções ativas por espectrometria de raios-X fluorescentes

O método baseia-se na excitação dos elétrons K ou L dos elementos presentes na amostra por uma radiação policromática proveniente de um tubo de raios-X. O retorno ao estado estacionário é acompanhado de emissão de raios-X fluorescentes, cujos comprimentos de onda são característicos de cada elemento. A medida da intensidade permite obter, por sua vez, uma análise quantitativa. Preparou-se a amostra de urânio irradiado segundo a técnica desenvolvida por Brodda⁽¹⁶⁾. Determinou-se o urânio considerando-se a linha $L\alpha_1$ em relação à linha $Sr K\alpha_1$, usado como padrão interno. As medidas foram realizadas em atmosfera de hélio, utilizando-se um tubo de raios-X de cromo, mantido a 50 KV, 46 mA.

IV.4 - Síntese de fosfomolibdato de amônio. Precipitação em resina aniônica forte como suporte

Fez-se a precipitação de fosfomolibdato de amônio em suporte de resina iônica, aproveitando-se o molibdato retido em uma resina aniônica saturada na forma molibdato, mediante percolação de 250ml de uma solução de molibdato de amônio (46g Mo/l) pH 4,5, em 15 ml de resina na forma nitrato, usando-se uma coluna cromatográfica de vidro de 1 cm de diâmetro interno por 25 cm de comprimento. A Figura 2 mostra a curva de quebra (break through) de molibdênio em resina aniônica forte, tipo macrorreticular. Após a saturação, lavou-se a coluna com 50 ml de água e transferiu-se em seguida a resina para um copo de 100 ml. Adicionou-se 6 g de fosfato monobásico de amônio dissolvido em 30 ml de HNO_3 7,5M, para a precipitação de fosfomolibdato de amônio no retículo da resina. Desenvolveram-se os experimentos iniciais de precipitação de FMA usando-se resina aniônica forte microreticular

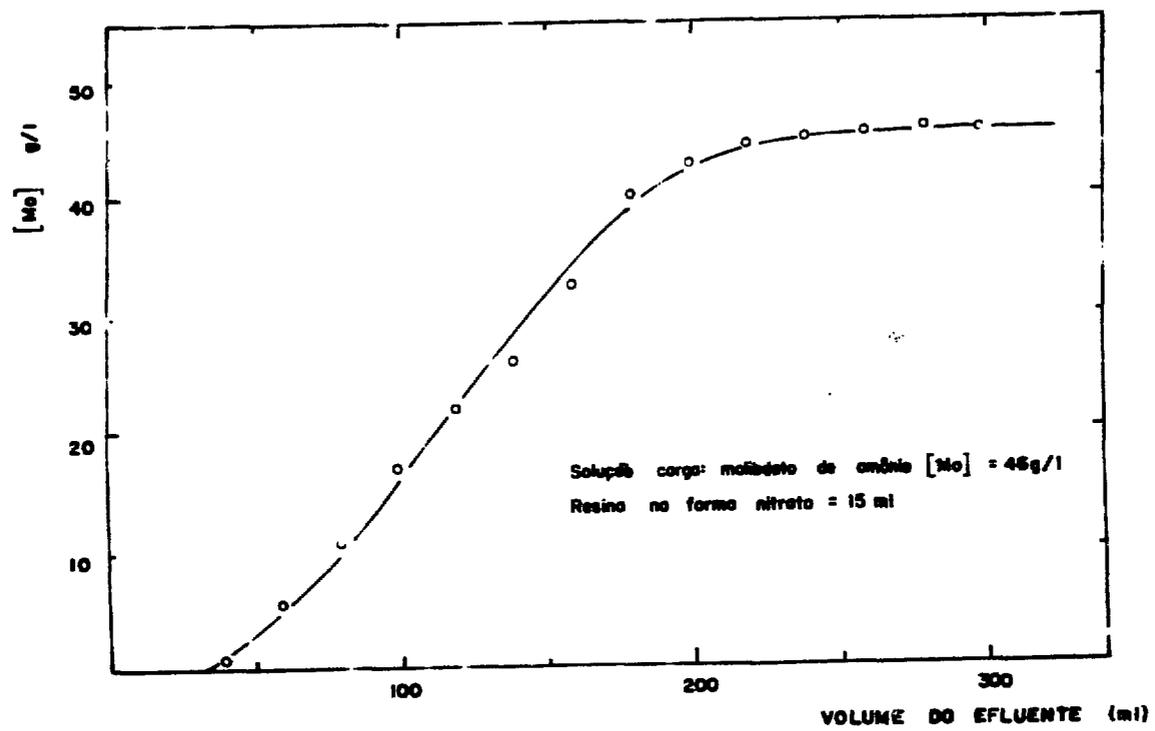


Figura 2 - Curva de quebra para molibdênio, em resina aniônica forte macroreticular, Amberlite IRA-900

na forma molibdato e posteriormente, resina aniônica forte macroreticular na forma molibdato, variando-se a temperatura e o tempo de precipitação.

Daqui por diante, por simplicidade, ao trocador obtido por precipitação em resina aniônica macroreticular (Amberlite IRA-900) designar-se-á R-FMA.

IV.4.1 - Determinação da capacidade total do trocador R-FMA

A capacidade de troca do R-FMA foi determinada percolando-se uma solução de nitrato de potássio 0,2M em uma coluna contendo 4ml do trocador, com uma vazão de $0,5 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Após a lavagem da coluna com solução de nitrato de amônio 0,01M, eluiu-se o potássio retido com uma solução de NH_4NO_3 1M. No eluído determinou-se o potássio, segundo o método descrito no item IV.3.5, após a destruição dos íons NH_4^+ , por tratamento com solução de NaOH. Em seguida determinou-se a capacidade de troca, expressa como mE/g de R-FMA secado a 110°C.

IV.4.2- Estudos de retenção de césio em coluna de R-FMA

Com a obtenção de FMA num suporte compatível com o seu uso em técnicas de cromatografia em coluna e com boa capacidade de troca, desenvolveram-se estudos de retenção de césio em R-FMA. Verificou-se nestes experimentos a influência de velocidade de percolação da solução influente, contendo césio-134 como traçador em meio HNO_3 2M, em coluna de R-FMA. Ao mesmo tempo, efetuaram-se estudos de recuperação do césio retido na coluna, experimentando-se diversos eluentes: a) solução saturada de nitrato de amônio, b) NH_4NO_3 10%- HNO_3 0,2M, c) NH_4NO_3 3M- HNO_3 concentrado, d) NH_4NO_3 3M- HNO_3 3M, e) NH_4Cl 5M.

IV.5 - Caracterização do composto R-FMA

Para comprovar a formação do fosfomolibdato de amônio no interior do grão de uma resina aniônica macroreticular (R-FMA), realizaram-se algumas análises de caracterização, descritas a seguir:

IV.5.1- Determinação da relação Mo:P

Já descrito no ítem IV.3.4.

IV.5.2- Determinação das diferenças de massas das resinas nas diferentes fases de precipitação do R-FMA

Determinou-se a diferença de massa entre a resina na forma original nitrato, na forma molibdato e na resina em cujo interior se fez a precipitação de FMA. Secaram-se cerca de 15 ml de resina aniônica forte macroreticular na forma nitrato a 110°C até massa constante. Em seguida, transformou-se a mesma resina na forma molibdato, mediante percolação de 250 ml de uma solução de molibdato de amônio 5%, pH 4,5. Após a lavagem da coluna com 50 ml de água, a resina foi retirada e secada a 110°C, até massa constante. Prosseguindo a operação, precipitou-se o fosfomolibdato de amônio, adicionando-se à resina na forma molibdato, 6 g de fosfato monobásico de amônio em ácido nítrico 7,5M, à temperatura de 60°C e um tempo de contato dos reagentes de 4 horas. A resina contendo FMA precipitado no seu retículo (R-FMA) foi filtrada e secada a 110°C, até massa constante. Aplicando-se a expressão matemática desenvolvida por Bunzl⁽¹⁸⁾, determinou-se a capacidade de troca da resina pelo método gravimétrico. Baseando-se neste dado, foram calculadas as quantidades de molibdênio e de fosfomolibdato de amônio da resina.

IV.5.3- Espectros de absorção

IV.5.3.1- Espectro eletrônico

Apresenta-se neste trabalho uma nova técnica de preparação da amostra para obtenção do espectro de absorção eletrônica, no estado sólido. Mistura-se o composto (R-FMA) reduzido a um pó fino (< 100 malhas) com bálsamo de canadã diluído com xilol, até obtenção de uma pasta homogênea. Numa tira de papel celofane distribui-se uniformemente a pasta, secando à temperatura ambiente por 10 minutos. A tira é então cuidadosamente colocada numa face de uma cela de quartzo de um centímetro de caminho óptico. Usou-se como referência uma tira do mesmo papel contendo uma fina camada dos reagentes (bálsamo de canadã diluído com xilol), secada como a amostra. Com esta técnica, conseguem-se amostras transparentes que permitem o registro do espectro de absorção no estado sólido. Não se obteve, porém, o mesmo resultado preparando-se a amostra segundo a técnica descrita por Cotton⁽²¹⁾, que emprega o papel de filtro whatman nº 1 embebido em uma pasta formada pela mistura do composto triturado com nujol.

IV.5.3.2 - Espectro de absorção no infravermelho

Registrou-se o espectro de absorção na região do infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , preparando-se uma pastilha de 150 mg de KBr secado a 110°C, contendo 2% do composto R-FMA triturado (< 100 malhas).

IV.5.4 - Análise por microscopia de reflexão

Prepararam-se as amostras embutindo-se o material em um suporte de lucite, por compactação, até atingir a temperatura de 150°C. Após o resfriamento, as amostras foram polidas com lixas e finalmente com pasta de diamante (6μ e 1μ)^(3,32). Um microscópio metalográfico permitiu o registro das micrografias.

IV.5.5 - Análise por microsonda eletrônica

É uma técnica para análise elementar em áreas selecionadas, com uma resolução de alguns microns. Baseia-se na produção de radiações características de raios-X dos elementos contidos na amostra, mediante o bombardeio por um fino feixe de elétrons acelerados. Para a execução desta análise utilizou-se a mesma preparação da análise por microscopia de reflexão, levando apenas um revestimento de carbono na superfície para evitar sobrecarga de elétrons. Realizou-se a identificação qualitativa dos elementos fósforo e molibdênio no composto R-FMA, por meio de radiações características $P K\alpha_1$ e $Mo L\alpha_1$, respectivamente, utilizando-se uma microsonda eletrônica de semi-focalização acoplada a um microscópio eletrônico de varredura⁽²⁵⁾.

IV.5.6 - Diagrama de difração de raios-X

Obteve-se o difratograma de raios-X pelo método do pó. Preparou-se a amostra por compactação do composto R-FMA triturado (<100 mallas) em uma matriz de alumínio. A excitação foi efetuada com a radiação $Cu K\alpha$, mantendo-se o tubo a 45 KV e 30 mA.

IV.6 - Aplicações do trocador R-FMA

IV.6.1- Recuperação de césio-137 de produtos de fissão

IV.6.1.1- Césio-137 na presença de alguns produtos de fissão polivalentes:

^{106}Ru - ^{106}Rh e terras raras

Desenvolveram-se estudos da descontaminação de alguns produtos de fissão polivalentes de meia-vida longa na recuperação de césio-137, em meio ácido, na coluna de R-FMA. Assim, investigou-se o comportamento do rutênio-106, na forma de nitrato de nitrosilrutênio-IV (forma sob a qual aparece o rutênio nas soluções residuais do tratamento químico do urânio irradiado por extração com TBP) e das terras raras, estas representadas pelos isotopos ^{152}Eu + ^{154}Eu . Tais produtos de fissão foram estudados separadamente preparando-se misturas constituídas de ^{137}Cs + ^{106}Ru - ^{106}Rh e ^{137}Cs + ^{152}Eu + ^{154}Eu , em solução HNO_3 2M.

Realizaram-se os experimentos percolando-se 50 ml da mistura numa coluna cromatográfica de 0,6 cm de diâmetro interno por 22 cm de comprimento e contendo 3 ml do trocador R-FMA. Após a carga, lavou-se a coluna com 20 ml de HNO_3 1M. A contaminação dos produtos de fissão estudados na retenção de césio-137 foi verificada por espectrometria gama.

IV.6.1.2 - Recuperação de césio-137 da solução de urânio irradiado. Descontaminação do par ^{95}Zr - ^{95}Nb .

Realizaram-se estudos de recuperação de césio-137 em coluna de R-FMA, partindo-se das seguintes soluções:

A. Solução de dissolução da pastilha de U_3O_8 irradiada,

sem qualquer tratamento químico (método descrito no ítem IV.2) .

B. Solução de dissolução com complexação prévia do par ^{95}Zr - ^{95}Nb com ácido oxálico.

Fez-se a complexação do zircônio adicionando-se 1,7g de ácido oxálico a 20 ml da solução de dissolução do urânio irradiado e aquecendo a 70°C, durante 30 minutos.

C. Solução residual resultante da extração de U + Pu com fosfato de tri-n-butila 20%-varsol (v/v).

Realizou-se a separação de U + Pu dos produtos de fissão com TBP 20%-varsol (v/v) após um pré-tratamento da solução de dissolução (20 ml) com nitrito de sódio (0,02M). Este tratamento visou a estabilização do plutônio no seu estado de valência IV, forma mais extraível em TBP. Adicionou-se em seguida, nitrato de sódio como agente salificador, acertando-se a concentração final para NaNO_3 2M e fez-se a extração conjunta de U+Pu com TBP/varsol, em dois estágios, usando uma relação de fases aquosa para orgânica de 1:1. A solução aquosa residual contendo os produtos de fissão constituiu-se na solução de carga para a recuperação de césio-137 em coluna de R-FMA.

D. Solução aquosa residual (C) com complexação de ^{95}Zr - ^{95}Nb com ácido oxálico.

A complexação foi efetuada adicionando-se, a 20 ml da solução aquosa residual, 1,7 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e aquecendo-se a 70°C, durante 30 minutos.

Desenvolveram-se os experimentos percolando-se 10 ml da solução de carga (A, B, C, D) em uma coluna cromatográfica (0,6 cm de diâmetro interno por 22 cm de comprimento) contendo 2 ml do trocador R-FMA. Após a carga, lavou-se a coluna com 20 ml de HNO_3 1M, procedendo-se em segui

da à descontaminação dos produtos de fissão retidos juntamente com o césio-137. Efetuaram-se os estudos de descontaminação do par ^{95}Zr - ^{95}Nb mediante a eluição destes radionuclídeos com soluções de ácido oxálico 0,3 a 0,5M e HF 0,3M. Finalmente, recuperou-se o césio-137 remanescente na coluna, com uma solução de NH_4NO_3 10M- HNO_3 0,2M.

Todas as operações (carga, lavagem, eluição) foram desenvolvidas em uma capela blindada do laboratório de reprocessamento do Centro de Engenharia Química.

IV.6.2 - R-FMA como coluna geradora de $^{137\text{m}}\text{Ba}$

Descreve-se um método de separação de bário- $^{137\text{m}}$ do césio-137 retido em uma coluna de R-FMA. Percolaram-se 100 ml de uma solução traçadora de césio-137 em meio HNO_3 2M com uma atividade de cerca de 10200 CPM/ml (contagem gama total) em uma coluna contendo 3 ml do trocador R-FMA. Após a lavagem da coluna com 20 ml de HNO_3 2M, procedeu-se à separação dos radionuclídeos ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$, geneticamente ligados, mediante a eluição seletiva de $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Dentre os eluentes estudados destacam-se: HNO_3 0,1 e 0,3M, NH_4NO_3 0,1M, etanol, HNO_3 0,3M em etanol, NH_4NO_3 0,1M em etanol, HClO_4 0,3M, ácido oxálico 0,5M, ácido acético 0,5M e EDTA 0,1M, pH 5,0 (sal dissódico do ácido etileno-di-amino-tetra-acético). Baseado neste estudo preparou-se uma coluna geradora de $^{137\text{m}}\text{Ba}$ e demonstrou-se sua viabilidade.

V. DADOS EXPERIMENTAIS

Conforme mencionado no capítulo IV, o trabalho experimental consistiu no desenvolvimento de uma nova técnica de precipitação de fosfomolibdato de amônio empregando-se resina aniônica forte como suporte e sua aplicação na recuperação seletiva de césio-137 de produtos de fissão.

V.1 - Síntese do fosfomolibdato de amônio em resina iônica

V.1.1- Síntese do fosfomolibdato de amônio em resina aniônica forte, microreticular, Nalcite SAR.

Desenvolveram-se os estudos iniciais de precipitação do FMA, utilizando-se como suporte resina aniônica forte, tipo gel, saturada na forma molibdato, segundo o procedimento descrito no ítem IV.4.

Dos experimentos pôde-se observar que não ocorre, praticamente, reação entre o molibdato retido na resina e o fosfato da solução externa, não precipitando, conseqüentemente, o fosfomolibdato de amônio na estrutura da resina. Verificou-se tal fato, pois, se ocorresse a formação de FMA no interior do grão da resina aniônica, esta passaria a funcionar como um trocador catiônico por meio da troca dos íons NH_4^+ com cátions da solução externa. Esta propriedade, porém, não foi observada quando em contacto com uma solução traçadora de césio-134, em meio HNO_3 2M.

As tentativas de precipitação realizadas à temperatura ambiente e a 60°C, variando-se o tempo de contacto dos reagentes (2,4 e 8 horas) mostraram, igualmente, resultados negativos.

Efeturaram-se, em seguida, precipitações na presença simu

tânea de resina na forma molibdato e solução de molibdato de amônio; isto é, procurou-se precipitar fosfomolibdato de amônio fora da resina, tentando com esta operação induzir a formação do FMA também dentro do grão da resina. Com este procedimento, notou-se que ocorre uma interação física do FMA que se precipita fora da resina, com os grãos desta, resultando-se numa adsorção superficial de FMA no suporte.

O composto obtido desta forma mostrou boa capacidade de troca, conforme pode ser visto pela curva de quebra (break through = B.T.) de césio-134, da Figura 3. Obteve-se esta curva percolando-se 250 ml de uma solução traçadora de césio-134 em ácido nítrico 2M com a atividade de 40605 ± 201 CPM/ml (contagem gama total) em uma coluna contendo 3 ml da resina com adsorção de FMA.

O trocador (resina com adsorção de FMA) mostrou-se, porém, susceptível de desagregação por influências mecânicas, diminuindo gradativamente sua capacidade com o uso. Repetiram-se cinco ciclos completos, isto é, carga, lavagem e eluição de césio-134, utilizando-se uma mesma coluna (3ml de resina com adsorção de FMA em uma coluna de 0,6cm de diâmetro interno). Percolaram-se em cada ciclo 200 ml de uma solução de ^{134}Cs com uma atividade de 33400 ± 182 CPM/ml (contagem gama total). Como eluente utilizou-se solução saturada de nitrato de amônio (100 ml). A Figura 4 mostra as curvas de quebra de césio-134, onde pode-se observar uma diminuição crescente da capacidade de retenção da primeira em relação à quinta carga. Verificou-se também que da resina secada a 110°C desprende-se o FMA na forma de pó fino. Por outro lado, provou-se que o fenômeno de adsorção do FMA independe da forma na qual se encontra a resina aniônica usada como suporte (nas formas nitrato ou molibdato).

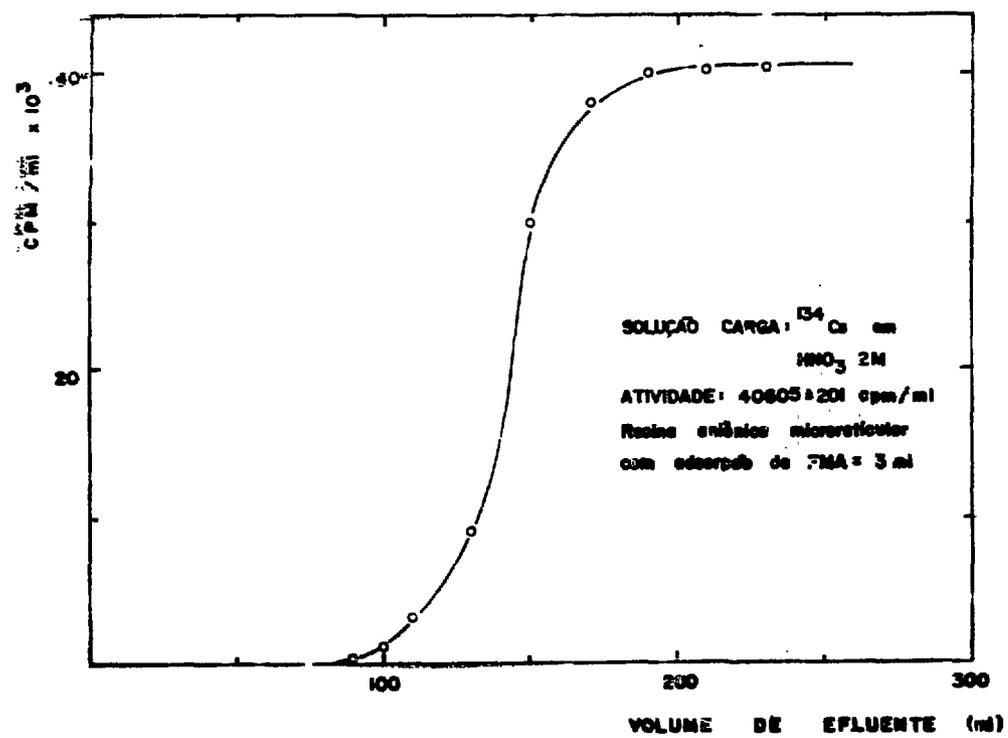


Figura 3 - Curva de quebra para ^{134}Cs em coluna de resina aniônica microrreticular com adsorção de FMA

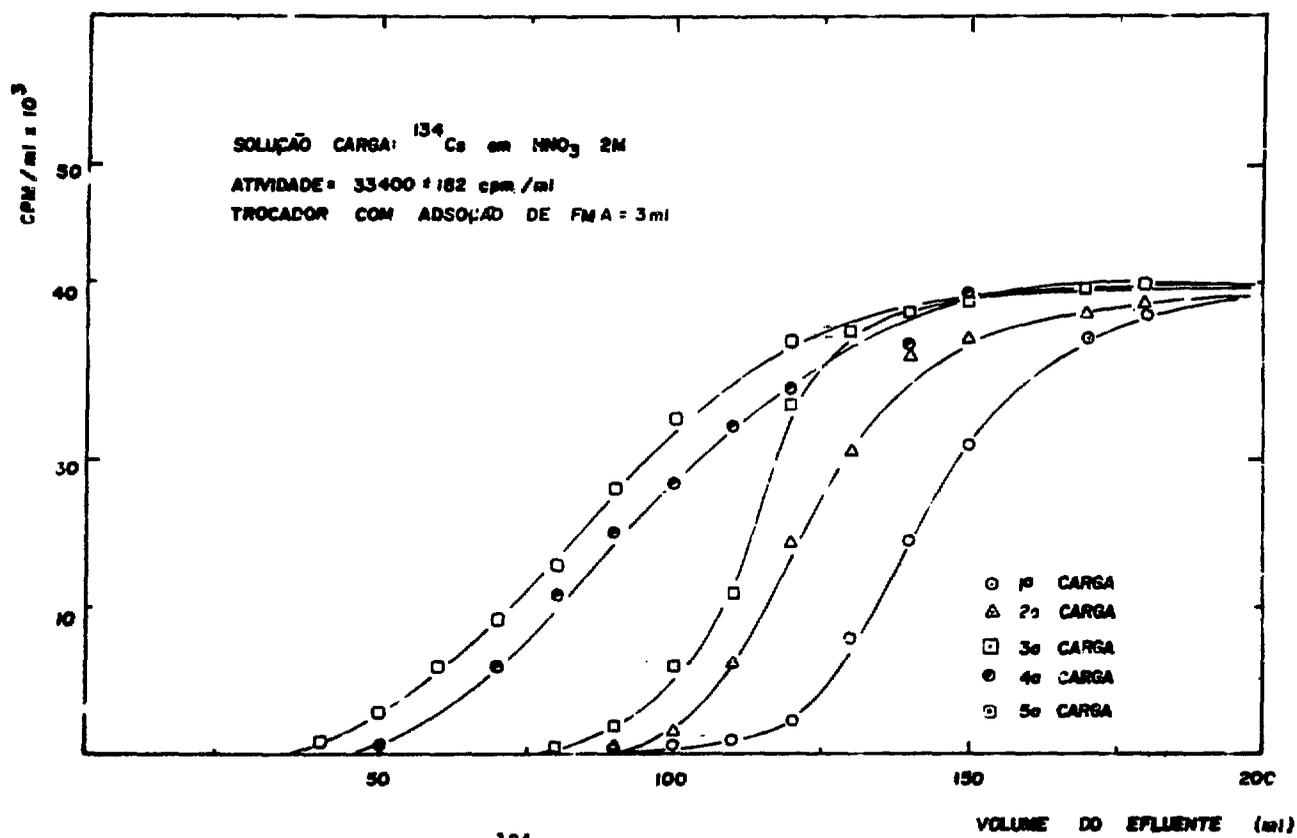


Figura 4 - Curvas de quebra para ^{134}Cs em coluna de resina aniônica microreticular com adsorção de FMA. Teste de reprodutibilidade de sorção

V.1.1.1. Conclusão

Do exposto pode se concluir que:

- não se consegue precipitar FMA diretamente na estrutura do grão de uma resina aniônica, tipo gel, microreticular, aproveitando-se o molibdato retido na resina;

- a resina aniônica microreticular, com adsorção superficial de FMA, apresenta boa capacidade de troca; porém, a resina funciona apenas como um suporte mecânico.

Considerando-se as próprias características de uma resina microreticular como responsável pela não precipitação de FMA no seu interior, iniciaram-se as investigações com resina de estrutura mais porosa, capaz de comportar um ânion complexo do tipo fosfomolibdato, grande, de estrutura aproximadamente esférica.

V.1.2 - Síntese do fosfomolibdato de amônio em resina aniônica forte, macroreticular, Amberlite IRA-900 (R-FMA)

Os experimentos de precipitação de FMA (segundo o procedimento descrito no Item IV.4), substituindo-se a resina microreticular por uma macroreticular, na forma molibdato, demonstraram a formação do fosfomolibdato de amônio na estrutura da resina. Comprovou-se a precipitação do trocador, pois, este apresentou propriedades de troca catiônica quando em contacto com uma solução traçadora de césio-134.

Após esta verificação, dirigiram-se os estudos para a obtenção das melhores condições de precipitação de FMA em resina aniônica macroreticular.

Convém assinalar mais uma vez que, o fosfomolibdato de amônio precipitado no interior do grão de uma resina aniônica macroreticular, será representado por R-FMA. Todos os estudos desenvolvidos a seguir estão relacionados com este trocador.

V.1.2.1 - Influência das variáveis de precipitação

V.1.2.1.1- Tempo de precipitação

Efetuuou-se a precipitação adicionando-se a 5 ml de resina aniônica macroreticular na forma molibdato (obtida segundo o procedimento - descrito em IV.4), 2 g de fosfato monobásico de amônio em ácido nítrico 7,5M (10 ml). Variou-se o tempo de contacto à temperatura ambiente (2, 4, 6, 8, 14 e 48 horas) e a 60°C (2, 4, 6, 7 e 8 horas).

A eficiência de precipitação de FMA na resina, nas diferentes condições, foi verificada mediante a determinação da porcentagem de retenção de césio-134. Para tanto, utilizou-se uma coluna cromatográfica de 0,6 cm de diâmetro interno contendo 2 ml do trocador obtido nas diferentes condições de precipitação. Percolaram-se, em cada caso, 50 ml de uma solução traçadora de césio-134 em ácido nítrico 2M, com uma atividade de 12200 ± 110 CPM/ml (contagem integral), com uma vazão de $0,5 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

Verificou-se que ocorre a precipitação de FMA na resina, tanto à temperatura ambiente quanto a 60°C. Após um período de cerca de 14 horas, à temperatura ambiente, o composto R-FMA quase não apresenta diferença na capacidade de retenção de césio. A melhor precipitação de FMA em resina obtém-se à temperatura de 60°C, com um tempo de contacto de 4 horas.

V.1.2.1.2- Temperatura de precipitação

As precipitações conduzidas às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, com um tempo de contacto de 4 horas, mostraram que a temperatura quando superior a 60°C, não influi na reação de precipitação de FMA na resina.

V.1.2.2- Determinação da capacidade de troca do R-FMA

Uma vez obtido o FMA num suporte compatível com o seu emprego em colunas cromatográficas, determinou-se sua capacidade de troca em relação a um íon alcalino, no caso o potássio.

Fez-se a determinação percolando-se 100 ml de uma solução de nitrato de potássio 0,2M em 4 ml de R-FMA, segundo o procedimento descrito no ítem IV.4.1. Obteve-se uma capacidade de 0,48 mE K/g de R-FMA seado a 110°C.

V.1.2.3- Estudos de retenção de césio em coluna de R-FMA

Obtido o trocador R-FMA e conhecida a sua capacidade de troca, desenvolveram-se estudos de retenção de césio em colunas de R-FMA. Nestes experimentos verificou-se a influência da vazão de percolação da solução de carga na fixação de césio, bem como foram estudados vários eluentes para a desorção do césio da coluna.

Desenvolveram-se todos os experimentos percolando-se 50ml de uma solução traçadora de césio-134(13300 ± 115 CPM/ml, contagem gama total)em HNO_3 2M, em uma coluna cromatográfica de 0,6 cm de diâmetro interno contendo 2 ml de R-FMA.

V.1.2.3.1 - Influência da velocidade de percolação da solução de carga na retenção de césio-134 em coluna de R-FMA

Efetuararam-se os estudos de retenção de césio-134 em coluna de R-FMA, variando-se a vazão de percolação da solução de carga: 0,5 , 0,8, 1,0 e 1,5 ml.cm⁻².min⁻¹. Para colunas pequenas (~ 4 ml de R-FMA) mostrou-se que a velocidade de percolação tem influência na sorpção de césio . Escolheu-se o valor de 0,5 ml.cm⁻².min⁻¹ para os experimentos descritos a seguir .

Para esta vazão e usando-se uma coluna contendo 4 ml de R-FMA, obteve-se uma retenção de 100% de césio. Determinou-se também a curva de quebra de ¹³⁴Cs, percolando-se 230 ml da solução influente em 4 ml de R-FMA. Os efluentes foram coletados em frações de 10 ml, realizando-se o controle por medida da atividade gama em 1 ml de cada fração. Na Figura 5 tem-se a curva de quebra, onde pode-se notar que cerca de 60 ml do efluente saem sem atividade, havendo portanto retenção total do césio em coluna de R-FMA.

V.1.2.3.2 - Eluição de césio da coluna de R-FMA

Uma vez fixado o césio em coluna de R-FMA passou-se a estudar um eluente para a sua recuperação. Os íons alcalinos , especialmente o césio, são fortemente retidos em FMA, necessitando-se de eluentes de altas concentrações salinas para se obter uma eluição satisfatória. Emprega-se normalmente, no caso de FMA, solução saturada de nitrato de amônio. Com a utilização deste eluente, conseguiu-se uma remoção de cerca de 95% do césio retido em coluna de R-FMA. Tal eluente, apesar de se mostrar eficiente, torna a coluna esverdeada devido a fotoredução sofrida pelo molibdênio. Para evitar este problema procurou-se utilizar eluentes contendo diferentes concentrações

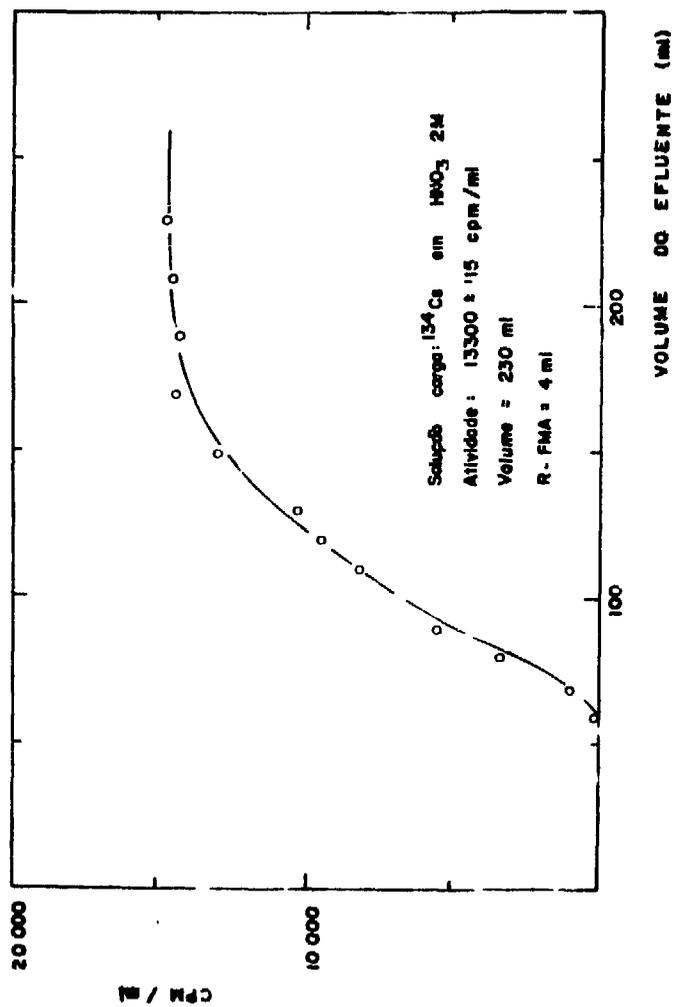


Figura 5 - Curva de quebra para ^{134}Cs em coluna de K-FMA

de HNO_3 , como: NH_4NO_3 10 M - HNO_3 0,2M, NH_4NO_3 3M - HNO_3 concentrado, NH_4NO_3 3M - HNO_3 3 M. Um outro eluente estudado foi NH_4Cl 5M. Na Figura 6 têm-se as curvas de eluição de césio-134. Nota-se que a melhor eluição é obtida com solução de NH_4NO_3 10M - HNO_3 0,2M. Esta é a acidez que permite maior estabilidade dos ânions 12-fosfomolibdatos no estado sólido quando em contacto com soluções aquosas⁽⁷⁴⁾. A recuperação obtida foi de cerca de 95 %, não se observando qualquer alteração no suporte. A eluição não é total, permanecendo cerca de 5% de césio residual na coluna. Experimentos desenvolvidos à temperatura de 60°C não mostraram uma diferença significativa na remoção de césio, permanecendo sempre uma atividade residual na coluna.

V.2 - Análise para a caracterização de FMA em resina aniônica forte, macroreticular

Verificadas as propriedades de troca catiônica entre os íons NH_4^+ e Cs^+ , realizaram-se algumas análises para a caracterização do fosfomolibdato de amônio precipitado na estrutura de uma resina macroreticular, Amberlite IRA-900.

V.2.1 - Determinação da relação Mo:P

Uma das propriedades importantes dos compostos heteropolinucleares é a relação entre os átomos de metais de condensação e o heteroátomo. No caso presente, determinou-se a relação molibdênio/fósforo no material precipitado no interior do grão da resina aniônica macroreticular. Segundo os dados da literatura^(40,56,85), a relação Mo:P nos fosfomolibdatos varia de 12:1 até 1:1. Entretanto, as relações mais conhecidas são: 12:1, 9:1 e 6:1. Estes valores dependem tanto das condições de preparação do

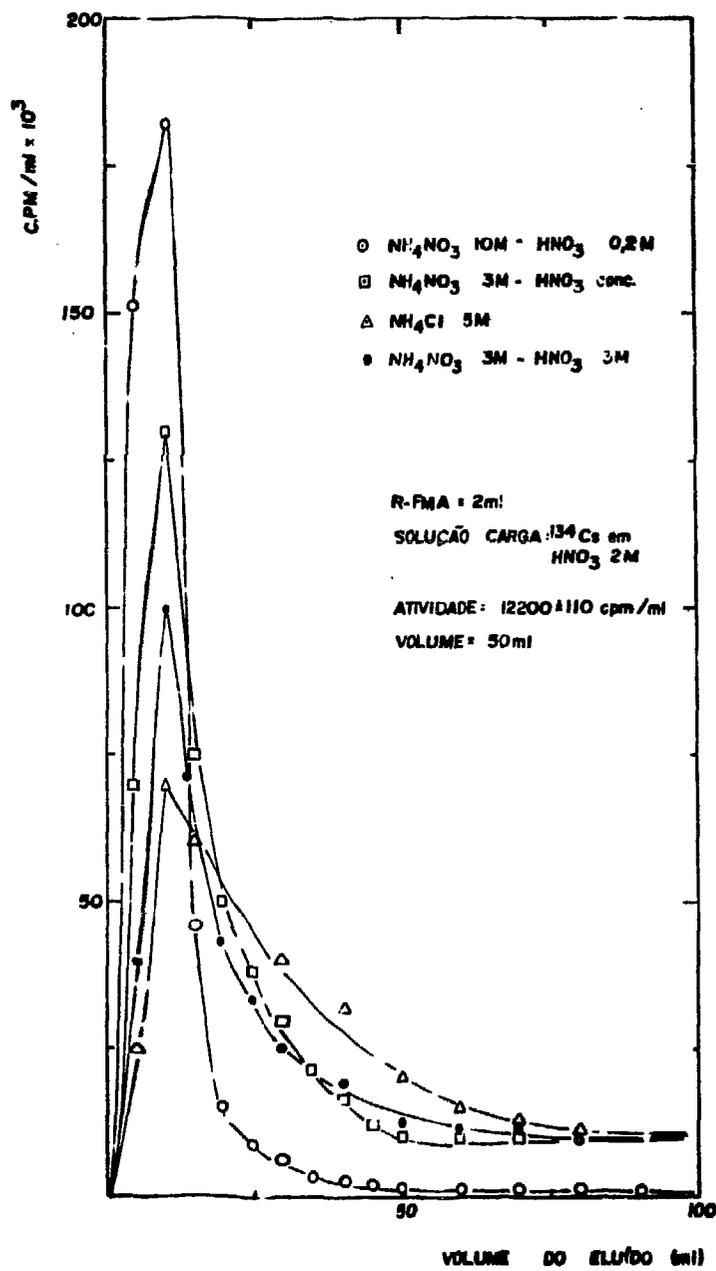


Figura 6 - Curvas de eluição de ^{134}Cs da coluna de R-FMA

composto, quanto das concentrações dos reagentes, temperatura e da acidez do meio. Tais fatores influenciam diretamente a estabilidade do composto. A relação mais conhecida é, entretanto, a 12:1, aceitando-se o composto de fórmula $(\text{NH}_4)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

As determinações analíticas de molibdênio e fósforo realizadas nas diversas amostras de R-FMA mostraram uma relação que varia de 9 a 14, conforme os dados da Tabela III.

Tabela III - Determinação da relação Mo:P em amostras de R-FMA

Amostras de R-FMA	Mo:P
1	12,2:1
2	13,1:1
3	13,9:1
4	10,5:1
5	9,5:1

V.2.2.- Cálculo da capacidade da resina e das massas de molibdênio e de fosfomolibdato de amônio pelas diferenças de massas entre resinas nas formas nitrato, molibdato e fosfomolibdato de amônio

A determinação da capacidade de troca iônica constitui uma das formas para caracterizar um material trocador de íons. Esta determinação pode ser efetuada por vários métodos, sendo o gravimétrico um dos mais simples e de precisão satisfatória.

Neste trabalho usou-se, para a determinação da capacidade de troca, o método descrito por Bunzl⁽¹⁸⁾. O método baseia-se nas diferenças de massas entre o trocador na forma original A e o trocador contendo íons substituídos B, de acordo com a seguinte expressão matemática:

$$Q_A = \frac{W_B - W_A}{E_B - E_A} \cdot \frac{10^3}{W_A} \text{ mE/g do trocador seco} \quad (1)$$

onde

Q_A = capacidade de troca

W_A = massa do trocador seco na forma original A

W_B = massa do trocador seco na forma B

E_A = equivalente do íons A

E_B = equivalente dos íons B

- Cálculo da capacidade da resina

Aplicando-se a expressão (1) à resina macroreticular Amberlite IRA-900 usada neste trabalho, tem-se:

$W_A = W_{NO_3^-}$ = massa da resina secada a 110°C, na forma nitrato

$W_B = W_{HMoO_4^-}$ = massa da resina na forma molibdato, admitindo-se que em solução levemente ácida (pH 4,5-5,0) a espécie mais provável de molibdênio é $HMoO_4^-$

$E_A = E_{NO_3^-}$ = equivalente do NO_3^- = 62,00

$E_B = E_{HMoO_4^-}$ = equivalente do $HMoO_4^-$ = 160,95

Os valores experimentais obtidos por pesagem das resinas secas, nas formas nitrato e molibdato, foram:

$$W_{\text{NO}_3^-} = 4,088 \text{ g e } W_{\text{HMoO}_4^-} = 5,827 \text{ g}$$

Substituindo-se os valores na equação (1), tem-se:

$$Q_A = Q_{\text{NO}_3^-} = 4,299 \text{ mE/g}$$

Portanto, um valor próximo àquele especificado pelo fornecedor, ou seja, 4,2 mE/g.

- Cálculo da massa de molibdênio retido na resina

Usando-se o valor de $Q_{\text{NO}_3^-}$ (4,299 mE/g) obtido segundo a expressão (1), calculou-se a quantidade de molibdênio retido na resina, da seguinte forma:

$$(W_{\text{NO}_3^-} \cdot Q_{\text{NO}_3^-} \cdot E_{\text{HMoO}_4^-}) - (W_{\text{NO}_3^-} \cdot Q_{\text{NO}_3^-} \cdot E_{\text{NO}_3^-}) = \text{massa de molibdênio retido na resina.}$$

Substituindo-se os valores, tem-se:

$$2,829 - 1,090 = 1,739 \text{ g de molibdênio, valor que se compara bem com aquele obtido por diferença de pesagens das resinas nas formas nitrato e molibdato, ou seja, } 5,827 - 4,088 = 1,739 \text{ g.}$$

- Cálculo da massa de fosfomolibdato de amônio na resina

Considerando-se que a espécie de molibdênio retido na resina é HMoO_4^- , sabe-se que são necessárias 12 HMoO_4^- para a formação do composto $(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, com uma relação Mo:P = 12:1.

Como são retidos na resina 2,829g de HMoO_4^- e considerando-se a relação acima, obtém-se um valor de 2,749g de fosfomolibdato de amônio, valor próximo daquele obtido por diferença de massas entre resi-

nas secas nas formas nitrato e fosfomolibdato de amônio, isto é,

$$W_{FMA} - W_{NO_3^-} = 6,724 - 4,088 = 2,636 \text{ g}$$

Os cálculos realizados confirmam os dados experimentais obtidos por pesagens, indicando a formação de fosfomolibdato de amônio na estrutura da resina. Por outro lado, segundo estes cálculos conclui-se que a espécie mais provável de molibdênio retido na resina, de soluções levemente ácidas, é o ânion $HMoO_4^-$.

V.2.3 - Espectros de absorção

V.2.3.1 - Espectro eletrônico

Os espectros eletrônicos no estado sólido do composto R-FMA, na região do ultravioleta, mostraram um pico de absorção em 310nm, característico dos compostos fosfomolibdatos de coloração amarela^(10,88). A Figura 7 mostra o espectro de absorção do R-FMA comparado com o do fosfomolibdato de amônio em pó. Ambos apresentam o mesmo pico de absorção, comprovando desta forma a precipitação do FMA no grão da resina. Os demais espectros que se observam na figura 7 representam os das resinas na forma original nitrato e nas formas molibdato e fosfato. Estes não apresentam qualquer pico de absorção na região ultravioleta.

V.2.3.2 - Espectro de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região infravermelho não ofereceram resultados conclusivos, pois, a presença de resina orgânica no composto R-FMA prejudica consideravelmente a obtenção de pastilhas transparentes de KBr.

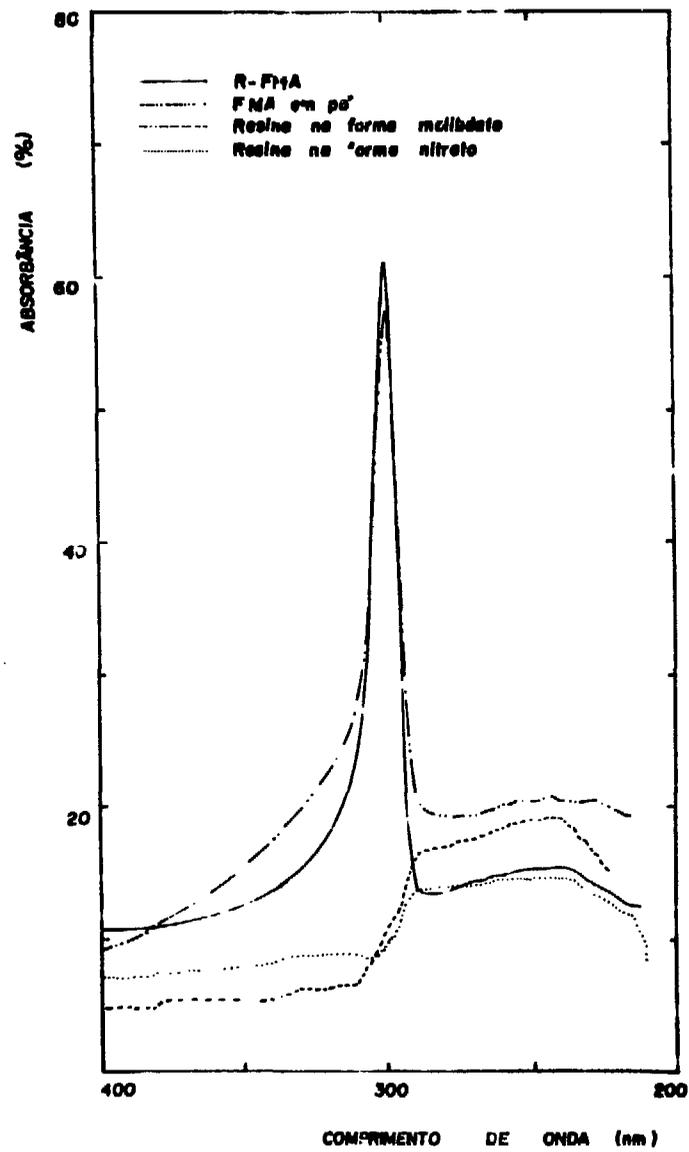


Figura 7 - Espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta

O espectro do R-FMA mostrou, no entanto, bandas de absorção correspondentes àquelas obtidas no espectro do fosfomolibdato de amônio em pó preparado nas mesmas condições.

V.2.4 - Análise por microscopia de reflexão

As análises por microscopia de reflexão realizadas em resinas nas formas nitrato, molibdato e finalmente após a precipitação do fosfomolibdato de amônio revelaram certas características diferentes, conforme as micrografias das Figuras 8, 9, 10 e 11. A resina aniônica macro-reticular na forma original nitrato apresenta-se totalmente transparente, enquanto que na forma molibdato já se observa uma maior refletividade, talvez, devido à opacidade ocasionada pela migração de íons molibdato na estrutura do grão da resina. Esta propriedade intensifica-se com a introdução de fosfato na mesma estrutura, provocando a precipitação do fosfomolibdato de amônio.

As micrografias obtidas da resina com precipitação de FMA (Figuras 10 e 11) mostram numerosas partículas no interior do grão, as quais correspondem aos microcristais de FMA.

V.2.5 - Análise por microsonda eletrônica

As análises por microsonda eletrônica do composto R-FMA mostraram a distribuição de Mo e P em uma área selecionada do grão da resina aniônica IRA-900. Na Figura 12 tem-se a micrografia obtida com elétrons retroespalhados. A imagem de varredura oferece uma informação da distribuição de cada elemento na área examinada. Para este tipo de análise realizou-se, inicialmente, a identificação dos elementos presentes por meio de suas radiações características.

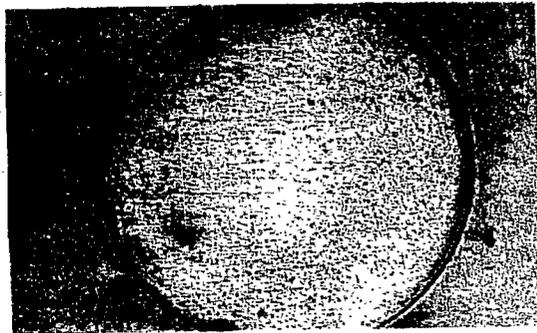


Figura 8 - Micrografia apresentando o aspecto da resina macroreticular, Amberlite IRA-900, na forma nitrato.
Aumento: 160x

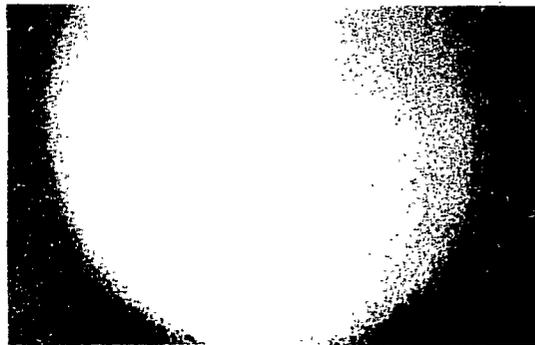


Figura 9 - Micrografia apresentando o aspecto da resina macroreticular, Amberlite IRA-900, na forma molibdato.
Aumento: 160x

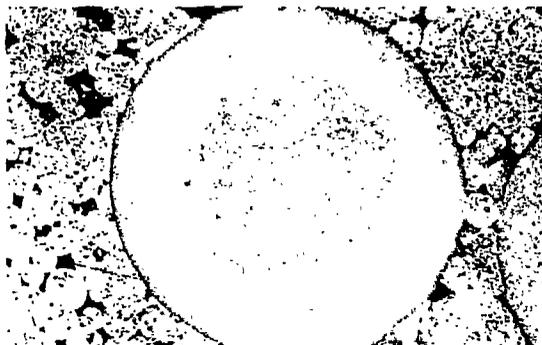


Figura 10 - Micrografia do composto R-FMA
(FMA precipitado no grão da
resina aniônica IRA-900).
Aumento: 32x



Figura 11 - Micrografia do composto R-FMA
apresentando a granulação.
Aumento: 160x

Na Figura 13 tem-se o espectro do R-FMA, utilizando-se um cristal analisador de PET, com a identificação das linhas $P K\alpha_1(\theta=44,79)$ e $Mo L\alpha_1(\theta = 37,99)$. A Figura 14 mostra a distribuição da intensidade de emissão do elemento fósforo na área analisada, com uma varredura de 40 segundos. Os pontos luminosos correspondem às regiões da amostra emitindo os fótons característicos do fósforo, no caso $PK\alpha_1$. Da mesma forma, na Figura 15 verificam-se os pontos que emitem as radiações $Mo L\alpha_1$, mostrando a distribuição deste elemento na mesma área analisada. Examinando-se as fotografias das figuras 14 e 15, nota-se que a concentração de molibdênio no composto R-FMA é muito mais intensa que a de fósforo. Esta observação é válida considerando-se o composto de fórmula $(NH_4)_3(PMo_{12}O_{40})$, onde a relação $Mo:P = 12:1$. Verifica-se também que há uma distribuição regular destes elementos na estrutura do grão da resina.

V.2.6 - Análise por difração de raios-X

As análises de difração de raios-X não ofereceram dados conclusivos sobre a estrutura cristalina do fosfomolibdato de amônio precipitado diretamente no grão de uma resina aniônica macroreticular. Isto se explica, pois, tem-se o FMA, um composto cristalino, em uma matriz totalmente amorfa que é a resina, prejudicando a obtenção de difratogramas. O R-FMA apresenta um comportamento dos compostos semi-amorfos que requer um estudo mais detalhado, que foge à finalidade deste trabalho.

V.3 - Aplicações do trocador R-FMA

Uma vez obtido e caracterizado o fosfomolibdato de amônio em suporte de resina iônica e confirmada sua propriedade de troca catiônica, estudou-se sua aplicação na recuperação seletiva de césio-137 de mistura de produtos de fissão. A coluna de R-FMA mostrou-se útil também na



Figura 12 - Micrografia obtida com
elétrons primários retro
espalhados.
Composto: R-FMA

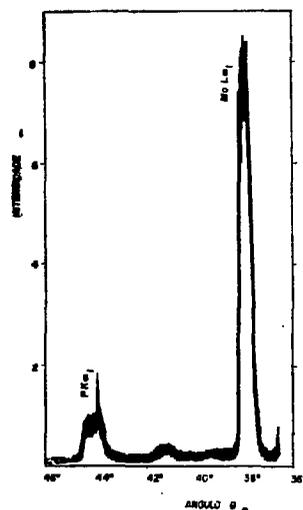


Figura 13 - Espectro do R-FMA lo
calizando as linhas
P K α_1 e Mo L α_1 .

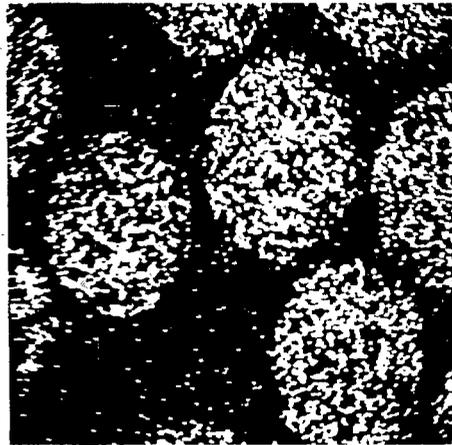


Figura 14 - Distribuição da intensidade de emissão do elemento fósforo na área selecionada da amostra (R-FMA)

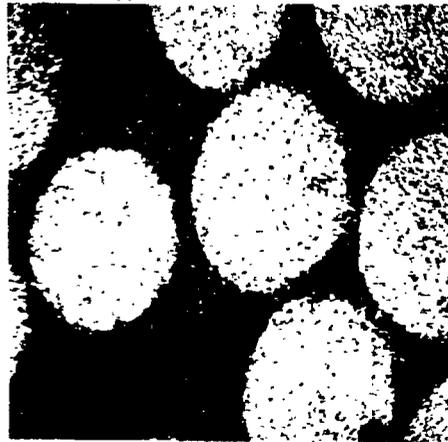


Figura 15 - Distribuição da intensidade de emissão do elemento molibdênio na área selecionada da amostra (R-FMA)

preparação de fonte geradora de bário-137m, radionuclídeo geneticamente ligado ao césio-137.

V.3.1- Recuperação de césio-137 de produtos de fissão

Nestes estudos procurou-se verificar, inicialmente, a influência de alguns produtos de fissão polivalentes de meia-vida longa, na retenção de césio-137 em coluna de R-FMA. Assim, desenvolveram-se experimentos com soluções preparadas contendo a mistura de césio-137 mais terras raras, estas representadas pelos isótopos $^{152}\text{Eu}+^{154}\text{Eu}$ e $^{137}\text{Cs}+^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$. Já o comportamento do par $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ foi estudado diretamente na solução de urânio irradiado.

V.3.1.1- Recuperação de ^{137}Cs na presença de $^{152}\text{Eu}+^{154}\text{Eu}$ e $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$ em coluna de R-FMA.

Os experimentos mostraram que o césio-137 é quantitativamente retido em coluna de R-FMA, em meio HNO_3 2M e na presença de $^{152}\text{Eu}+^{154}\text{Eu}$. Isto se verifica analisando-se os espectros gama da solução de carga (3ml), da solução efluente (3 ml) e do trocador R-FMA após a carga e lavagem com HNO_3 1M (Figura 16). Os espectros gama foram registrados utilizando-se um detector de cintilação de NaI(Tl) de 3" e um analisador multicanal. Observa-se que o césio-137 é totalmente retido em R-FMA, enquanto que o európio permanece no efluente. Em meio ácido, o európio e outras terras raras são fracamente retidas em FMA. A leve contaminação destes radionuclídeos é eliminada durante a lavagem da coluna com HNO_3 1M.

Estudos desenvolvidos com a mistura contendo traçadores de ^{137}Cs e $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$ em HNO_3 2M revelaram que neste meio, o rutênio apresenta moderada retenção em coluna de R-FMA, não interferindo na sorpção de

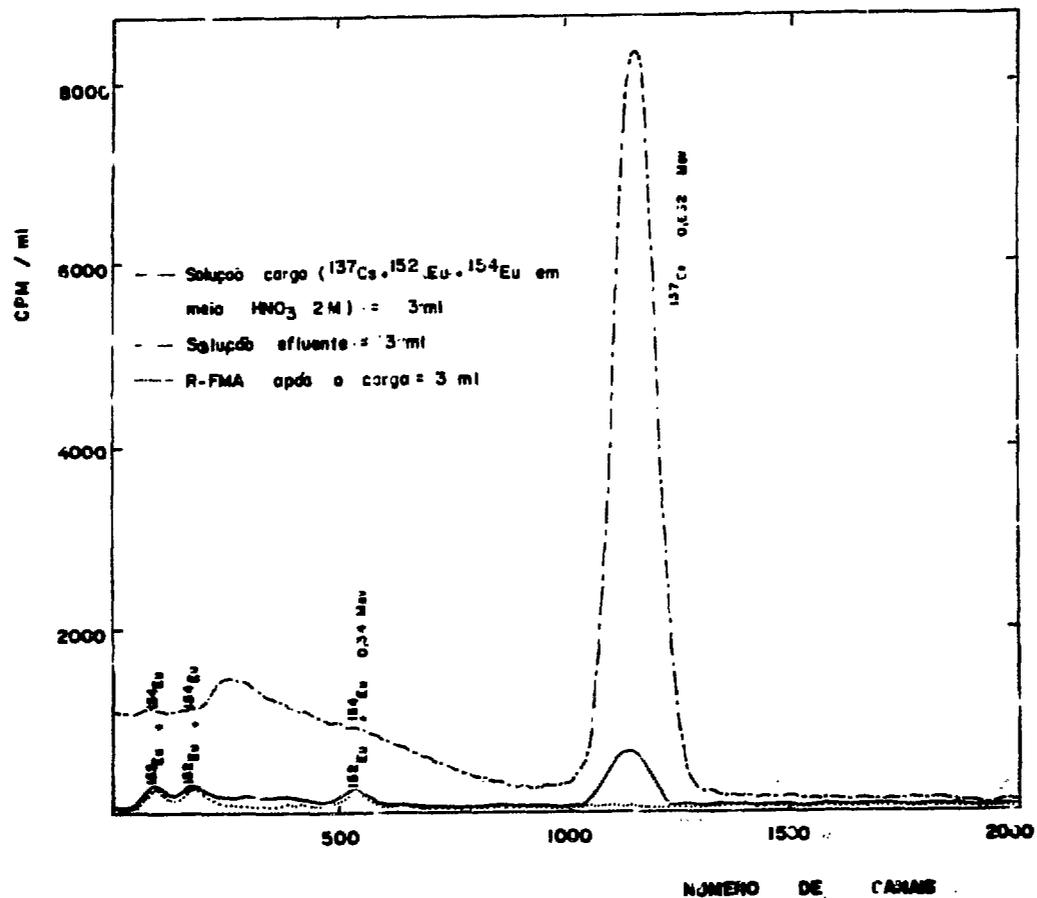


Figura 16 - Recuperação de ^{137}Cs na presença de ^{152}Eu + ^{154}Eu , em meio ácido, em coluna de R-FMA. Espectros gama da solução carga, efluente e R-FMA

césio-137. Este é quantitativamente retido em R-FMA. A Figura 17 mostra os espectros gama da solução de carga (3ml), da solução efluente (3ml) e do trocador R-FMA carregado e após a lavagem com HNO_3 1M . Pode-se observar que a atividade devida ao rutênio permanece no efluente enquanto o césio-137 fica retido na coluna . A descontaminação de traços de rutênio da coluna consegue-se mediante a lavagem com 20 ml de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M.

V.3.1.2 - Recuperação de césio-137 de solução de urânio irradiado. Descontaminação do par ^{95}Zr - ^{95}Nb .

Fundamentalmente, o reprocessamento químico de urânio irradiado consiste na separação do urânio e do plutônio dos produtos de fissão. No primeiro ciclo de extração ou de descontaminação, U e Pu são extraídos conjuntamente para uma fase orgânica, resultando uma solução ácida residual contendo os produtos de fissão.

Neste trabalho desenvolveram-se estudos de recuperação de césio-137 partindo-se das seguintes soluções:

- solução de dissolução de pastilha de U_3O_8 irradiada
- soluções ácidas residuais resultantes da extração de U + Pu com TBP 20%-varsol (v/v).

A obtenção destas soluções, bem como o procedimento para a recuperação de césio-137 já foram descritos no capítulo IV.

V.3.1.2.1 - Recuperação de césio-137 da solução de dissolução de urânio irradiado.

Os estudos de recuperação de césio-137 diretamente da solução de dissolução da pastilha de U_3O_8 irradiada, sem qualquer tratamento

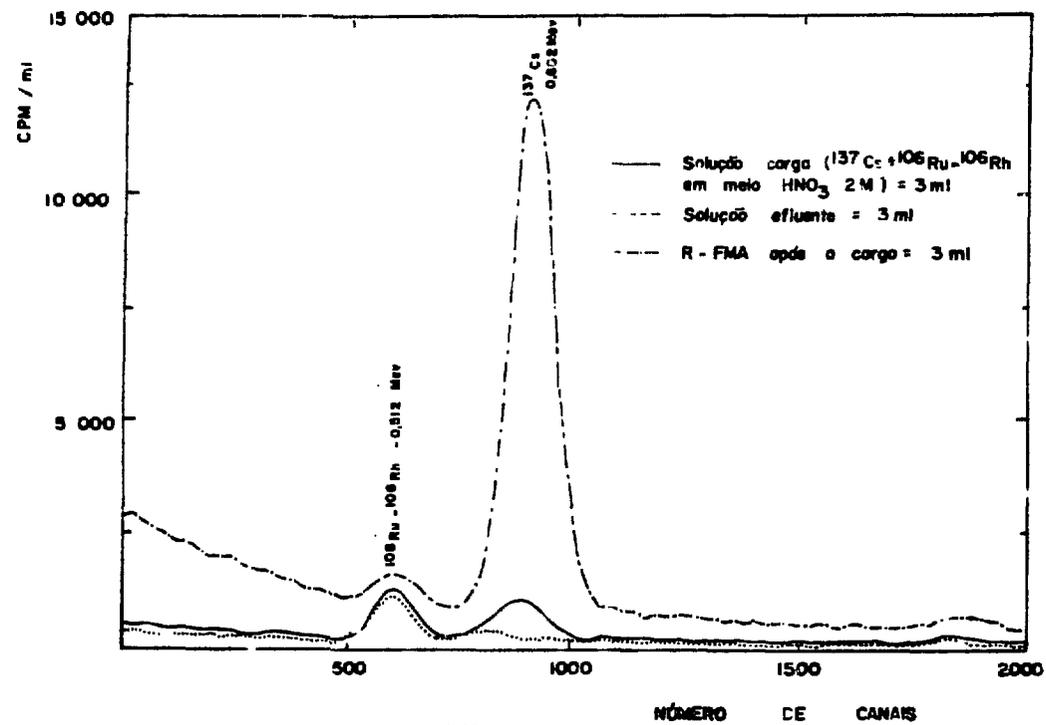


Figura 17 - Recuperação de ^{137}Cs na presença de $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$, em meio ácido, em coluna de R-FMA. Espectros gama da solução carga, efluente e R-FMA

químico, mostraram que em meio ácido (1,5M em HNO_3) o urânio não interfere na retenção de ^{137}Cs , sendo este quantitativamente retido na coluna de R-FMA. Por outro lado, observou-se que dentre os produtos de fissão presentes na solução de dissolução, apenas o par ^{95}Zr - ^{95}Nb apresenta uma adsorção significativa na coluna de R-FMA como contaminante de ^{137}Cs . Para melhor visualização, apresenta-se na Figura 18 o espectro gama completo da solução de dissolução, ou seja a solução de carga nestes experimentos, cobrindo um intervalo de energias de 0 - 1 MeV, obtido com um detector de Ge(Li) e um analisador multicanal de raios gama. Como principais produtos de fissão gama emissores foram identificados: ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{137}Cs , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{103}Ru , ^{144}Ce - ^{144}Pr . Da mesma forma, tem-se na figura 18 os espectros gama da solução efluente e do trocador R-FMA após a carga e lavagem com HNO_3 1M.

Relacionando-se a atividade do par ^{95}Zr - ^{95}Nb , levando-se em consideração a intensidade do seu fotopico de maior abundância (765 KeV), nas soluções de carga, efluente e lavagem nítrica, nota-se que cerca de 70% do par fica retido juntamente com o césio-137 na coluna. Por outro lado, os demais produtos de fissão permanecem no efluente e na solução de lavagem (HNO_3 1M) da coluna.

Realizou-se a descontaminação de ^{95}Zr - ^{95}Nb da coluna mediante a complexação deste par com ácido oxálico. Experimentos conduzidos à temperatura ambiente e a 60°C, variando-se as concentrações do ácido complexante (0,3, 0,5, 0,8 e 1 M) em HNO_3 0,5M demonstraram em todos os casos, que a descontaminação total do par ^{95}Zr - ^{95}Nb só se obtém com uma lavagem exaustiva da coluna com o agente complexante (cerca de 160 ml, correspondentes a 80 volumes de coluna). Estudos de descontaminação de ^{95}Zr - ^{95}Nb realizados com ácido fluorídrico 0,3 e 0,6M mostraram que

este é menos eficiente quando comparado ao ácido oxálico. A eluição com 200 ml de HF 0,6M não conduziu a uma descontaminação total do ^{95}Zr - ^{95}Nb . Após a lavagem da coluna com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M- HNO_3 0,5M, a atividade restante na coluna é devida somente ao césio-137 nela retido. Na Figura 19 vê-se o espectro gama do trocador R-FMA descontaminado de ^{95}Zr - ^{95}Nb . Neste espectro tem-se somente o fotopico de 662 KeV do ^{137}Cs .

Com o objetivo de reduzir a contaminação do par ^{95}Zr - ^{95}Nb procurou-se complexar estes radionuclídeos com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, antes de se proceder à retenção de césio-137 em coluna de R-FMA. Os experimentos desenvolvidos, percolando-se a solução de dissolução após a complexação de ^{95}Zr - ^{95}Nb (segundo procedimento descrito no item IV.6.1.2) na coluna de R-FMA, mostraram apenas uma pequena redução na retenção do par, comparado ao experimento anterior. A retenção do par ^{95}Zr - ^{95}Nb foi de cerca de 50%. Observou-se também que o pré-tratamento com ácido oxálico não interfere na retenção de césio-137 na coluna de R-FMA.

V.3.1.2.2- Recuperação de césio-137 das soluções residuais da extração de U + Pu com TBP 20%-varsol (v/v)

Prosseguindo-se os estudos de recuperação de césio-137 em mistura de produtos de fissão desenvolveram-se os experimentos partindo-se de soluções residuais provenientes dos processos de separação de U + Pu por extração com TBP 20%-varsol. Tais soluções contêm, além de produtos de fissão, traços de U + Pu e nitrato de sódio adicionado como agente salificador na fase de extração. Os estudos realizados, percolando-se este efluente radioativo em coluna de R-FMA, mostraram que há uma retenção quantitativa de césio-137. Quanto ao par ^{95}Zr - ^{95}Nb não se obteve uma descontaminação maior comparado à percolação direta da solução de dissolução sem qualquer tratamento químico prévio. A retenção do par foi de cerca de 72%. No entanto ,

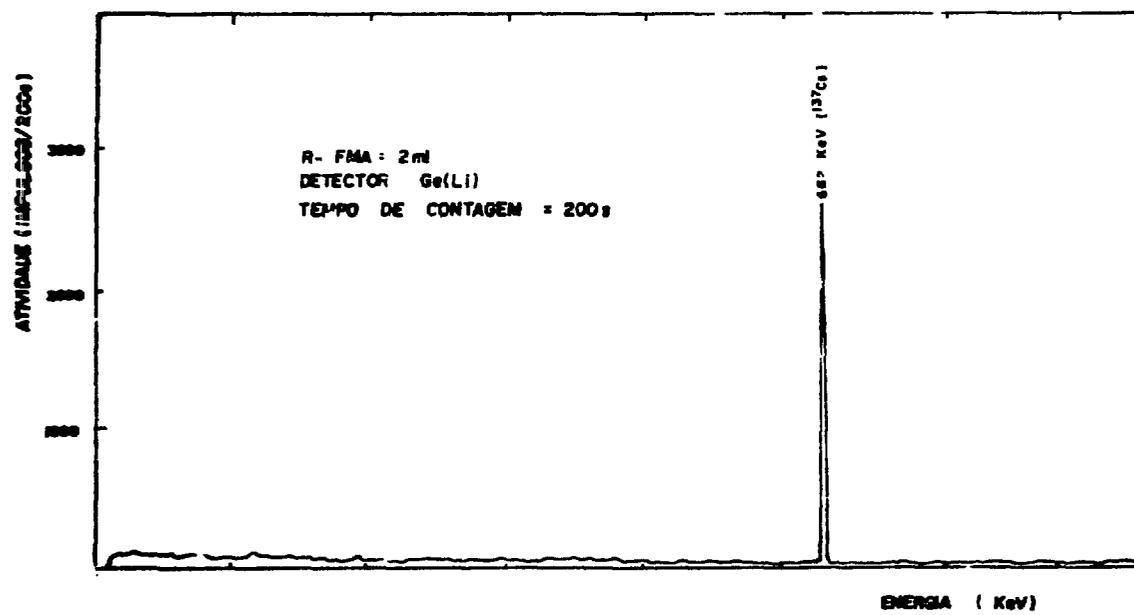


Figura 19 - Espectro gama do trocador R-FMA após a descontaminação do par ^{95}Zr - ^{95}Nb

os experimentos feitos, complexando-se previamente o par ^{95}Zr - ^{95}Nb com ácido oxálico resultaram numa redução da sua retenção. As análises dos espectros gama da solução de carga, do efluente e da solução de lavagem - (HNO_3 1M) revelaram uma sorpção quantitativa do césio-137 e uma retenção de cerca de 23% de ^{95}Zr - ^{95}Nb .

V.3.1.2.3 - Conclusão

Dos experimentos com soluções de urânio irradiado pode-se verificar que o césio-137 é retido quantitativamente em coluna de R-FMA, de soluções ácidas, na presença dos demais produtos de fissão, tanto diretamente da solução de dissolução na presença de macroquantidade de urânio, quanto da solução residual do processo de extração de U + Pu com solventes orgânicos. Em todos os casos, os únicos produtos de fissão retidos na coluna, como contaminantes do césio-137, são ^{95}Zr - ^{95}Nb . A descontaminação deste par só se obtém mediante a lavagem da coluna com agente complexante como $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M - HNO_3 0,5M.

A complexação prévia de ^{95}Zr - ^{95}Nb com ácido oxálico favorece a descontaminação destes radionuclídeos, obtendo-se melhores resultados quando se realiza esta operação nos efluentes ativos provenientes dos processos de extração de U + Pu com solventes orgânicos. Tal complexação, no entanto, não prejudica a retenção de césio-137 na coluna de R-FMA.

A Figura 20 mostra, esquematicamente, as porcentagens de retenção de césio-137 e a contaminação em ^{95}Zr - ^{95}Nb em coluna de R-FMA dos experimentos com solução de urânio irradiado.

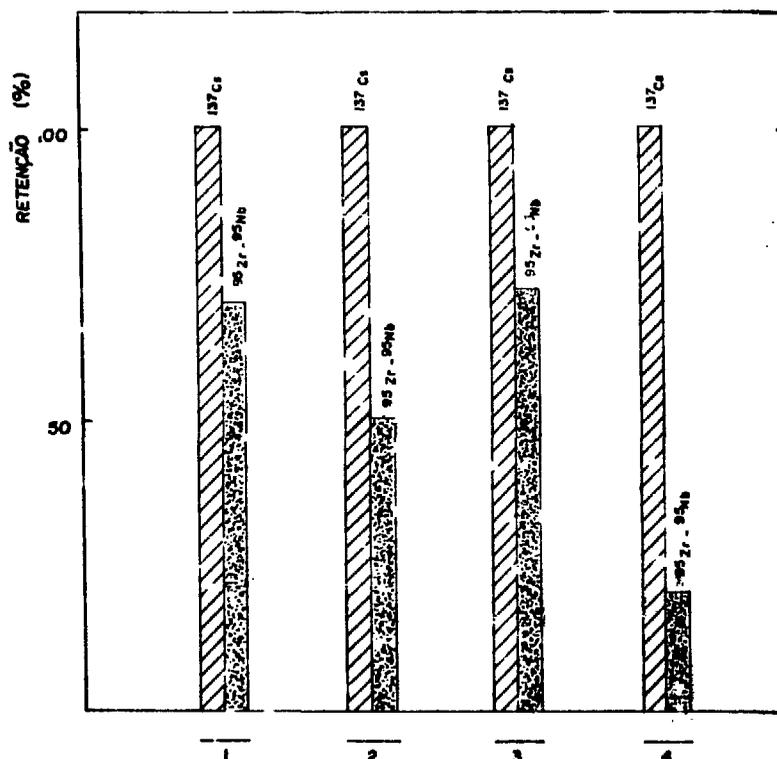
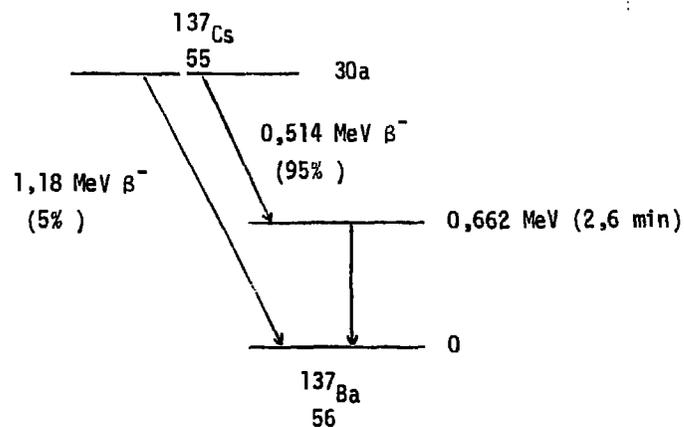


Figura 20 - Descontaminação de $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ na sorção de ^{137}Cs de soluções de urânio irradiado em coluna de R-FMA

1. Solução de dissolução da pastilha de U_3O_8 irradiada
2. Solução de dissolução com complexação de $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
3. Solução aquosa residual resultante da extração de U + Pu com TBP 20%-varsol (v/v)
4. Solução aquosa residual com complexação de $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ com ácido oxálico

V.3.2 - R-FMA como coluna geradora de ^{137m}Ba

O par ^{137}Cs - ^{137m}Ba é de grande interesse em demonstrações didáticas, como sistema gerador, onde um pai de meia vida longa (30 a) decai dando origem a um descendente de meia-vida curta (2,6 min). A seguir, tem-se um esquema de decaimento do césio-137.



Procurou-se neste trabalho, aproveitando-se a alta seletividade do FMA pelos íons césio e, principalmente, a facilidade de preparação de colunas com a nova técnica de precipitação de FMA em resinas iônicas, preparar uma fonte geradora de bário-137m.

Os experimentos desenvolveram-se por fixação de césio-137 de uma solução de HNO_3 2M (atividade de 10200 ± 101 CPM/ml, contagem gama total) em uma coluna de R-FMA (3 ml). Após um período de uma hora em que se procedeu à lavagem da coluna com 20 ml de HNO_3 2M, iniciou-se a eluição de bário-137m da coluna. Este radionuclídeo, geneticamente ligado ao césio-137, é fracamente retido em coluna de R-FMA em meio ácido, podendo ser facilmente eluído com ácidos diluídos.

Realizaram-se eluições sucessivas de bário-137m com HNO_3 0,3M, coletando-se frações de cerca de 10 ml em cada eluição. Fizeram-se três eluições diárias durante cinco dias. As determinações da meia-vida do bário-137m em cada um dos eluídos (amostra de 3 ml) mostraram que aparece ligeira contaminação de césio-137 após os primeiros 20 ml eluídos. Comprovou-se que este comportamento é devido à solubilização do fosfomolibdato de amônio em meio ácido. Apesar de o fosfomolibdato de césio apresentar uma solubilidade inferior ao FMA⁽⁹¹⁾ em meio ácido, mesmo assim sofre uma pequena hidrólise, liberando césio da coluna. Segundo Archer e Heslop⁽⁷⁾, a solubilidade de FMA em meio ácido nítrico diluído (0,1; 0,2; 0,4 e 0,6M) é tanto maior quanto maior for a concentração e o tempo de contato de FMA com ácido. Nestes experimentos constatou-se a solubilidade parcial do trocador, mediante uma reação qualitativa de molibdênio nos eluídos de $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Observou-se também que a contaminação de césio-137 nos eluídos aumenta com o tempo (volume), confirmando-se que a causa deste comportamento é a solubilização lenta do FMA.

Para contornar tal problema, preparou-se uma coluna contendo, na parte superior, o R-FMA (3 ml) carregado com césio-137 e na parte inferior, 1,5 ml de R-FMA livre. Este tem a função de reter o ^{137}Cs - que se solubiliza, deixando passar o $^{137\text{m}}\text{Ba}$ livre do seu precursor ^{137}Cs . As eluições sucessivas realizadas com HNO_3 0,3M e as determinações da meia-vida de $^{137\text{m}}\text{Ba}$ mostraram a ausência de ^{137}Cs nos eluídos. A coluna assim preparada, funcionou como geradora de $^{137\text{m}}\text{Ba}$, suportando cerca de 100 ml do eluente, antes de aparecer a contaminação de ^{137}Cs . Portanto, este recurso melhora muito a eluição, mas não resolve completamente o problema da solubilização do FMA.

Desejava-se a eluição do ^{137m}Ba isento de ^{137}Cs , de tal modo a usar por muito tempo o gerador. Há só um meio para isso: evitar a solubilização do FMA. Dentro desta linha de raciocínio desenvolveram-se experimentos para encontrar um eluente seletivo para o bário-137m, sem, contudo, solubilizar o material trocador. Estudaram-se vários eluentes: HNO_3 0,1M, HClO_4 0,3M, NH_4NO_3 0,1M, etanol, HNO_3 0,3M - etanol, NH_4NO_3 0,1M - etanol, ácido oxálico 0,5M, ácido acético 0,5M e EDTA 0,1M, pH 5,0, utilizando-se o mesmo sistema anterior, isto é, uma coluna contendo 3 ml de R-FMA com césio-137 e mais 1,5 ml de R-FMA livre, na parte inferior. Realizaram-se eluições sucessivas à temperatura ambiente, coletando-se frações de 10 ml. As determinações da meia-vida de ^{137m}Ba , em cada uma das frações, permitiram conhecer a fração do eluído na qual inicia a contaminação de césio-137. Na Tabela IV tem-se os resultados.

Verifica-se que os melhores eluentes para o ^{137m}Ba são: HNO_3 0,3M, HNO_3 0,1M e HClO_4 0,3M. EDTA 0,1M, pH 5,0 apresenta a grande desvantagem de solubilizar rapidamente o FMA, liberando o césio-137, que aparece juntamente com o bário-137m, já na primeira fração do eluído. Ácido nítrico 0,3M e ácido perclórico 0,3M solubilizam mais lentamente o FMA, sendo bons eluentes para o ^{137m}Ba . A coluna suporta eluições sucessivas de até 100 ml do eluente, sem contaminação de césio-137. Ácido nítrico 0,1M, apesar de menos eficiente como eluente para ^{137m}Ba , solubiliza menos o trocador, quando comparado ao HNO_3 0,3M, podendo-se obter cerca de 150 ml de eluído sem contaminação de césio-137. Os ácidos orgânicos fracos, por sua vez, não são bons eluentes para o bário-137m. Etanol, HNO_3 0,3M - etanol e NH_4NO_3 0,1M - etanol não mostraram solubilidade do FMA, porém, apresentaram-se como péssimos eluentes para o ^{137m}Ba .

Em vista destes resultados não satisfatórios, procurou-se estudar a solubilidade do FMA em HNO_3 em função da temperatura. Experimentos

Tabela IV- Estudo dos eluentes para separação de ^{137m}Ba do ^{137}Cs retido em uma coluna de R-FMA.
 Aplicação na coluna geradora de ^{137m}Ba

Eluente	^{137m}Ba	^{137}Cs	Atividade na 1ª contagem da 1ª fração (CPM/ml)	Volume do eluído de ^{137m}Ba quando se detecta Cs-137 (ml)	Solubilidade do FMA
HNO_3 0,3M	+++	-	180400 ± 425	100	pouco solúvel
HNO_3 0,1M	++	-	82600 ± 287	150	pouco solúvel
NH_4NO_3 0,1M	+	+	85700 ± 293	10	Mo não detectado
HClO_4 0,3M	+++	-	178002 ± 422	120	pouco solúvel
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M	+	-	30700 ± 175	30	pouco solúvel
EDTA 0,1M	+++	-	190600 ± 437	10	solúvel
Ácido acético 0,5M	+	-	10500 ± 102	50	pouco solúvel
Etanol	-	-	300 ± 17	10	Mo não detectado
HNO_3 0,3M-etanol	+	+	1988 ± 45	10	Mo não detectado
NH_4NO_3 0,1M-etanol	+	+	1958 ± 44	10	Mo não detectado

+ = pouca eluição; ++ = eluição razoável; +++ = boa eluição; - = eluição desprezível

de solubilização de FMA em pó mostraram que ela é função não só da concentração do ácido e do tempo de contacto, como também da temperatura. O fosfomolibdato de amônio é menos solúvel a 0°C do que à temperatura ambiente (~25°C). A Tabela V mostra os resultados.

Tabela V - Solubilização de FMA em pó e no suporte R-FMA

HNO ₃ (M)	tempo de contacto (h)	Solubilização de FMA (µg Mo/g de FMA)			
		FMA em pó		Suporte R-FMA	
		0°C	~ 25°C	0°C	~25°C
0,1	1			201	408
0,1	3	280	750		
0,1	64	840	1950		
0,3	1			242	676
0,3	3	389	970		

Vê-se então que FMA apresenta menor solubilidade em HNO₃ 0,1M, a 0°C. Aproveitando-se deste comportamento, e levando-se em consideração que nas operações em coluna, a solubilidade é ainda menor - devido ao menor tempo de contacto (Tabela V), realizaram-se eluições sucessivas de ^{137m}Ba da coluna de R-FMA mantida a 0°C. Utilizou-se o mesmo sistema dos experimentos anteriores à temperatura ambiente. HNO₃ 0,1M resfriado a 0°C elui relativamente bem o bário-137m, saindo os eluídos com uma atividade média de 75000 CPM/ml (contagem gama total), sem contaminação de césio-137. Sob tais condições, 3ml de R-FMA carregado com césio-137 e mais 1,5 ml de R-FMA livre na parte inferior da coluna, suportou eluições sucessivas de até 1500 ml, sem contaminação de césio-137. A partir deste volume, os eluídos de ^{137m}Ba apresentaram uma ligeira contaminação em

césio-137, de cerca de 0,2%. Por outro lado, HNO_3 0,3M nas mesmas condições, elui muito bem o bário-137m, obtendo-se uma atividade média de 230000 CPM/ml (contagem gama total), suportando a coluna um volume de 800 ml do eluente, sem contaminação de césio-137. A partir deste volume, apresentou também uma leve contaminação de césio-137, de cerca de 0,2%. Realizaram-se eluições sucessivas durante 20 dias. Após este período, os experimentos foram interrompidos, com um volume total de eluído de 5000 ml, tanto para HNO_3 0,1M quanto para HNO_3 0,3M. Em ambos os casos, as últimas frações apresentaram uma contaminação de césio-137 inferior a 1%.

Nestas condições, comprova-se a aplicação da coluna de R-FMA(^{137}Cs) para a geração contínua de bário-137m, satisfazendo plenamente os objetivos propostos neste trabalho.

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Como já mencionado, os trocadores inorgânicos sintéticos passaram a ser mais largamente empregados em separações químicas, principalmente após o advento da era nuclear. Esta aplicação advém das propriedades destes trocadores de serem mais estáveis à radiação, aos agentes oxidantes enérgicos e às altas temperaturas, em contraste com as resinas orgânicas.

Com a demanda cada vez crescente de césio-137 como fontes geradoras de calor, fontes de calibração de equipamentos nucleares, em gámagrafias industriais, têm-se desenvolvido numerosos processos de recuperação de césio-137 de produtos de fissão. A troca iônica tem-se mostrado, ao lado da extração com solventes, uma técnica eficiente na separação de césio-137 , mediante a utilização de trocadores inorgânicos sintéticos.

Devido a alta seletividade mostrada pelos fosfomolibdato de amônio com relação ao césio em soluções ácidas, tal trocador é muito empregado na recuperação de césio-137 de efluentes aquosos de alta atividade, resultantes do processamento químico dos combustíveis nucleares irradiados. Como trocador o FMA apresenta uma série de vantagens, já enumeradas no início deste trabalho, na remoção de césio-137 . Mostra no entanto, algumas desvantagens, umas inerentes às propriedades químicas do próprio FMA, como uma pequena solubilidade em meio ácido. Esta característica, porém, não impede o seu emprego como trocador inorgânico. Por outro lado, sofre lenta peptização na presença de água, devendo mantê-lo em contacto com soluções eletrolíticas diluídas, de preferência contendo íons NH_4^+ .

A principal desvantagem do FMA como trocador está dificuldade de se operar em colunas cromatográficas, devido a sua estrutura microcristalina. O seu emprego como tal exige sempre a utilização de suportes

onde o
possibi
estudad
bestos,
suporte

bem ob
tográfi
método
Há uma
veitand

capitar
se este
de e a
das res
por um
de comp
do nos
da resi

macrore
e à te
O troca
secado
 HNO_3 e
13300 ±

onde o fosfomolibdato de amônio pré-formado possa ser adsorvido firmemente, possibilitando desta forma a montagem das colunas. Entre os materiais já estudados e citados na literatura como suporte para FMA destacam-se : asbestos, sílica-gei e polímeros orgânicos, todos funcionando como simples suporte mecânico.

Neste trabalho, como foi descrito, procurou-se também obter FMA em um suporte compatível com o seu emprego em colunas cromatográficas. Utilizou-se com esta finalidade resina trocadora de íons. O método apresentado não trata de uma simples adsorção do trocador no suporte. Há uma precipitação do FMA no interior do grão de uma resina aniônica, aproveitando-se o molibdato retido na própria resina.

Os experimentos demonstraram a dificuldade de se precipitar o FMA na estrutura de uma resina aniônica microreticular. Atribuiu-se este fato à estrutura do ânion complexo fosfomolibdato, de tamanho grande e a incompatibilidade de sua acomodação nos poros relativamente pequenos das resinas microreticulares. Procurou-se substituir a resina microreticular por uma macroreticular, isto é, uma resina com uma porosidade maior capaz de comportar no seu retículo um ânion do tipo fosfomolibdato. Como mencionado nos dados experimentais, obteve-se a formação de FMA no interior do grão da resina com tais características (Amberlite IRA-900, macroreticular).

Os estudos de precipitação de FMA em resina aniônica macroreticular mostraram que a melhor condição para a obtenção do trocador é a temperatura de 60°C com um tempo de contacto dos reagentes de 4 horas. O trocador obtido apresentou uma capacidade de troca de 0,48 mE/g de R-FMA secado a 110°C. O trocador reteve 100% de césio a partir de soluções 2M em HNO_3 e contendo o traçador livre de carregador (atividade específica - 13300 ± 115 CPM/ml, gama total, detector de NaI(Tl)).

Comparando-se o trocador obtido pela nova técnica descrita neste trabalho àqueles obtidos por outros pesquisadores, verifica-se que o R-FMA apresenta uma capacidade de troca superior àquela obtida por Wilding⁽⁹¹⁾, nos Estados Unidos. Este autor utilizou sílica-gel como suporte para FMA. O produto continha cerca de 23% do trocador (em massa) e apresentou uma capacidade de troca de 0,23 mE/g. Já autores russos, desenvolvendo o mesmo sistema FMA-sílica gel⁽²³⁾, porém, lançando-se mão de um processo sol-gel, obtiveram um trocador com uma capacidade de 0,36 mE/g do material seco. O processo utilizado por Smit⁽⁴⁾ empregando asbesto como suporte na proporção de 1:1 mostrou uma capacidade de 0,36 mE/g do material preparado, ou seja a mistura em partes iguais de FMA e asbestos.

O processo aqui descrito apresenta vantagens, pois, o trocador é precipitado diretamente no retículo da resina, não mostrando qualquer problema de compactação da coluna ou desprendimento do trocador por influências mecânicas.

Quanto às análises para caracterização do composto, estas mostraram a formação de FMA no interior do grão da resina aniônica macrorreticular. Assim, o espectro de absorção eletrônica do R-FMA no estado sólido mostrou um pico de absorção ao redor de 310 nm, característico dos fosfomolibdatos, de coloração amarela. A nova técnica de preparação da amostra apresentada neste trabalho, utilizando-se uma tira de papel celofane com uma fina camada da mistura de R-FMA e bálsamo de Canadá diluído com xilol mostrou-se eficiente no registro do espectro eletrônico. Por outro lado, as determinações analíticas da relação Mo:P no composto R-FMA indicaram um valor médio próximo de 12:1, relação esta característica do composto do tipo $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. As diferenças de massas entre as resinas nas formas nitrato e molibdato permitiram o cálculo da capacidade da resina aniônica macrorreticular, Amberlite IRA-900, pelo método gravimétrico, obtendo-se um

resultado concordante àquele especificado pelo fornecedor. Com base neste valor da capacidade, os cálculos feitos das massas de molibdênio retido e de fosfomolibdato precipitado na resina confirmaram aqueles obtidos experimentalmente, por pesagens das resinas secas nas formas nitrato, molibdato e FMA. Estes valores mostram a formação de FMA na resina, como também indica que a forma mais provável de molibdênio retido na resina, em meio fracamente ácido, é o ânion HMoO_4^- .

As análises por microscopia de reflexão e microssonda eletrônica confirmaram também a presença de molibdênio e fósforo numa distribuição uniforme na estrutura do grão da resina. Encontrou-se, porém, dificuldade na determinação da estrutura cristalina do FMA precipitado na resina. Esta, por ser totalmente amorfa, interfere seriamente na obtenção do difratograma de raios-X. Não se prosseguiram os estudos, pois, o R-FMA apresenta o comportamento das substâncias semi-amorfas exigindo um trabalho mais detalhado para a identificação da sua estrutura cristalina, que foge às finalidades deste trabalho.

O trocador R-FMA mostrou-se eficiente na recuperação seletiva de césio-137 de uma mistura de produtos de fissão. Verificou-se que em soluções ácidas, obtém-se 100% de retenção de césio-137 em coluna de R-FMA. Com excessão do par ^{95}Zr - ^{95}Nb , os demais produtos de fissão apresentam uma retenção desprezível, podendo ser facilmente descontaminados por lavagem da coluna com HNO_3 1M. A descontaminação de ^{95}Zr - ^{95}Nb só se obteve após a lavagem da coluna com solução $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M- HNO_3 0,5M. Observou-se também que a complexação prévia de ^{95}Zr - ^{95}Nb com ácido oxálico nas soluções de dissolução de urânio irradiado ou nas soluções residuais resultantes da extração de U + Pu com solventes orgânicos, resulta em uma melhor descontaminação do par. Tal complexação não interfere na retenção quantitativa de césio-137 em coluna de R-FMA. Apresenta ainda a vantagem

de permitir a recuperação de césio-137, diretamente das soluções de dissolução do urânio irradiado, uma vez que o urânio não é retido em coluna de R-FMA, de soluções ácidas.

A alta seletividade de césio-137 em coluna de R-FMA exige o uso de eluentes com altas concentrações salinas para a sua remoção. Obteve-se a melhor eluição de césio-137 da coluna de R-FMA com NH_4NO_3 10M - HNO_3 0,2M. A presença de pequena quantidade de um ácido oxidante, como o ácido nítrico, evita em parte a fotoredução de molibdênio na coluna.

Como uma segunda aplicação de R-FMA destaca-se a sua utilização na preparação de uma coluna geradora de bário-137m, baseada na eluição seletiva deste, da coluna de R-FMA carregada com césio-137.

Conforme os resultados apresentados, todas as dificuldades encontradas na obtenção de um gerador contínuo estão relacionadas à solubilidade parcial de FMA em meio ácido. Esta propriedade do FMA dificultou a separação ^{137}Cs - ^{137m}Ba , da coluna de R-FMA. Verificou-se também que a solubilidade do FMA não depende somente da concentração do ácido, mas também do tempo de contacto e da temperatura. Assim, o FMA apresenta menor solubilidade a 0°C do que à temperatura ambiente. Aproveitando-se deste comportamento do FMA, as eluições sucessivas realizadas a 0°C possibilitaram a obtenção de ^{137m}Ba radioquimicamente puro. Para tanto, utilizou-se uma coluna contendo, na parte superior, R-FMA carregada com césio-137 e na parte inferior, R-FMA livre, para retenção do possível césio que se solubiliza, deixando passar somente o bário-137m.

Com tal montagem, e desenvolvendo-se as eluições a 0°C, uma coluna de 3 ml de R-FMA com césio-137 e 1,5 ml de R-FMA livre suporta um volume relativamente grande (5000 ml) de HNO_3 0,1M ou 0,3M como

eluyente. Aconselha-se, durante a não utilização da coluna, que a mesma seja mantida no refrigerador. Desta forma, obtêm-se um sistema gerador contínuo, com um precursor de meia-vida longa (césio-137, 30a) dando origem a um descendente de meia-vida curta (bário-137m, 2,6 min). Recomenda-se o gerador aqui descrito para trabalhos didáticos de determinação de meia-vida, tempo morto e calibração de equipamentos de medidas nucleares.

Propõe-se em continuação aos trabalhos realizados nesta tese, os estudos de precipitação de fosfotungstato de amônio, outro trocador inorgânico útil à separação de césio-137, em resina trocadora de íons como suporte.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERTI, G. & GRASSIN, G. Chromatographic separation of alkali metal ions on paper impregnated with ammonium molybdophosphate. J. Chromat., Amsterdam, 4:423-5, 1960.
2. ALLISON, G.M.; FERGUSON, R.A. & McLAUGHLIN, D. The use of ammonium molybdophosphate for the determination of fission products. I. The determination of Cs-137 in solutions of irradiated fuel. Chalk River, Ont., Atomic Energy of Canada Ltd., Oct. 1962. (CRRL-1069; AECL-1448).
3. AMBROZIO FILHO, F. & GENTILE, E.F. Observação metalográfica de urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1971. (IEA-240).
4. AMPHLETT, C.B. Ion exchange in heteropolyacid salts. In: _____ . Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.69-83.
5. _____. Synthetic inorganic ion exchangers and their applications in atomic energy. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second United Nations international conference of the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September, 1958. Geneva, 1958. v.28, p.17-23.
6. _____; McDONALD, L.A. & REDMAN, M.J. Cation exchange properties of zirconium phosphate. Chem. Ind., London:1314-5, 1956.
7. ARCHER, D.W. & HESLOP, R.B. The solubility of ammonium 12-molybdophosphate in dilute acids. Analytica chim. Acta, New York, 30:582-9, 1964.
8. BARTON, G.B.; HEPWORTH, J.L.; McCLANAHAN JR, E.D.; MOORE, R.L. & VAN TUYL, H.H. Chemical processing wastes: recovering fission products. Ind. Engng. Chem., Easton, Pa., 50:212-6, 1958.
9. BAXTER, G.P. & GRIFFIN, R.C. Am. Chem. J. 34, 204 (1905) apud AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.82.
10. BOLTZ, D.F. & MELLON, M.G. Spectrophotometric determination of phosphorus as molybdiphosphoric acid. Analyt. Chem., Easton, Pa., 20:749-51, 1948.
11. BRAY, L.A. Solvent extraction of cesium from Hanford alkaline supernate by 4-sec-butyl-2(alpha-methylbenzyl)phenol: laboratory studies. Richland, Wash., Battelle-Northwest, Pacific Northwest Lab., Aug. 1965. (BNWL-68).
12. _____ & ROBERTS, F.P. Laboratory and hot-cell cesium-dipicryl-amine solvent extraction studies. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Jan. 1963. (HW-76222).

13. BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRUN, L.; HOLSER, S.; MADJAR, J.B & RETHY, B. Métodos analíticos para controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de Pesquisas, 1961. (LPO-2).
14. BROADBANK, R.W.C.; DHABANANDANA, S. & HARDING, R.D. The ion-exchange and other properties of certain-12-molybdophosphates. J. inorg. nucl. Chem. London, 23:311-6, 1961.
15. _____; DHABANANDANA, S. & HARDING, R.D. A possible use of ammonium 12-molybdophosphate for assaying certain radioactive fission-products in water. Analyst, Lond., 85:365-72, 1960.
16. BRODDA, B.G. Simultaneous determination of uranium, thorium, potassium and sulphate in spent reactor fuel by x-ray fluorescence analysis. Siemens Rev., Berlin, 39(6.special issue):27-31, 1972 (10th National Meeting of the Society for Applied Spectroscopy, St. Louis, Missouri, U.S.A., Oct. 18 to 22, 1971, p.27-31).
17. BUCHWALD, H. & THISTLETHWAITE, W.P. Properties of 12-molybdophosphate. J. inorg. nucl. Chem., London, 5:341-3, 1958.
18. BUNZL, K. & SANSONI, B. Determination of the ion exchange capacity of solid ion exchangers by difference weighing. Analyt. Chem., Easton, Pa., 28(14):2279-81, 1976.
19. BURNS, R.E.; SCHULZ, W.W. & BRAY, L.A. Recent solvent extraction studies at Hanford Laboratories. Nucl. Sci. Engng., New York, 17:566-75, 1963.
20. CALETKA, R. & KONECNY, C. Adsorption properties of ammonium molybdophosphate supported in pores of silica gel. Radiochem. radioanal. Lett., Lousanne, 12:325-9, 1972.
21. COTTON, F.A.; GOODGAME, D.M.L.; GOODGAME, M. & SACCO, A. Magnetic studies of high-spin cobaltous compounds. 7. Some thiocyanate complexes. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 83:4157-61, 1961.
22. DERECKI, J.; GEISLER, J. & JAWOROWSKI, Z. An improved method for determination of caesium-137 in rain water. Nukleonika, Warszawa, 8:783-5, 1963.
23. DOLEZAL, J.; STEJSKAL, J.; TYMPYL, M. & KOURIM, V. Improved inorganic ion-exchangers. 2. Ammonium molybdophosphate-silica gel system. J. radioanal. Chem., Budapest, 21:381-7, 1974.

24. DUTTA ROY, S. & SANKAR DAS, M. Studies on the cation exchange behavior of ammonium-12-molybdophosphate. 1. Separation of rubidium, thallium and cesium. Analytica chim. Acta, New York, 51:509-15, 1970.
25. FERRAN, G. Análise por microsonda eletrônica. Revta bras. Tecnol., Rio de Janeiro, 4:41-67, 1973.
26. FISHER, C. & RAGGENBASS, A. Traitement industriel de solutions de produits de fission: séparation du césium-137. Paris, Commissariat à l'Énergie Atomique, 1959 (CEA-1214).
27. FRADIN, J. Atêlier pilot pur la séparation de césium-137. Enêrgie nucl., Paris, 3:275-6, 1961.
28. GAL, I.J. & GAL, O.S. The ion exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates. In: UNITED NATIONS, Geneva. Proceedings of the second United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September-13 September 1958. Geneva, 1958. v.28, p.24-30.
29. GANZERLI-VALENTINI, M.T.; MAXIA, V. & BARBARO-FORLEO, M. Behaviour of thorium sorption on ammonium molybdophosphate. Radiochem. radioanal. Lett., Lousanne, 2(5):225-32, 1969.
30. _____; MAXIA, V.; MELONI, S. & MARTINELLI, A. Sorption of some actinide ions on ammonium molybdophosphate chromatographic columns. Radiochem. radioanal. Lett., Lausanne, 7(13):163-74, 1971.
31. _____; MAXIA, V.; ROLLIER, M.A. & BARBARO-FORLEO, M. Behaviour of uranylion in nitric acid solutions with ammonium molybdophosphate. J. inorg. nucl. Chem., London, 32:671-9, 1970.
32. GENTILE, E.F. Metalografia de ligas alumínio-urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1968. (IEA-164).
33. GISIGER, L. Z. Anal. Chem., 115, 15 (1938) apud AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.82.
34. GOEKING, C.F.; GHANN, C.L. & WYATT, E.I. Chlorostannate method for separation of radiocesium. Analyt. Chem., Easton, Pa., 35:1434-6, 1963.
35. HEALY, T.V. Fission product waste from reactors: processing of highly active solutions. Br. chem. Engng, London, 4:538-42, 1959.
36. HIGGINS, I.R. Radiation damage to organic ion-exchanger materials. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Mar. 1953, decl. Dec. 1955. (ORNL-1325).

37. HIGGINS, I.R. & MESSING, A.F. Oak Ridge National Laboratory, Rept. ORNL-249 (1958) apud SMIT, J.R. & JACOBS, J.J. Separation of cesium from fission product wastes by ion exchange on ammonium molybdophosphate. Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev., Easton, Pa., 5(2):117-22, 1966.
38. HORIOKA, M. Basic studies on the separation and recovery of Cs-137 from radioactive waste using zeolite. Nippon Genshiryoku Gakk., Tokyo, 11:406-16, 1969.
39. HORNER, D.E.; Crousse, D.J.; BROWN, K.B. & WEAVER, B. Fission product recovery from waste solutions by solvent extraction. Nucl. Sci. Engng., New York, 17:234-46, 1963.
40. HUCKEL, W. Structural chemistry of inorganic chemistry, v.1: Heteropolyacids. New York, Elsevier, 1950. p.179-97.
41. ILLINGWORTH, J.W. & KEGGIN, J.F. J. Chem. Soc. (1935) 575 apud AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.82.
42. JONES, Y.M. Preliminary study of cesium sorption from acid waste solutions utilizing phosphate exchanger. Richland, Wash., Battelle-Northwest, Pacific Northwest Lab., Nov. 1966. (BNWL-270).
43. JUDSON, B.F.; MOORE, R.L.; VAN TUYL, H.H. & WIRITA, R.W. Recovery of radioactive cesium at Hanford. Chem Engng Progr. Symp. Serv., 55(23):1-4, 1959.
44. KAHAN, B.; SMITH, D.K. & STRAUB, C.P. Determination of low concentrations of radioactive cesium in water. Analyt. Chem., Easton, Pa., 29:1210-3, 1957.
45. KAUFFMAN, G.B. & VARTANIAN, P.F. Isopoly and heteropoly compounds J. chem. Educ., Easton, Pa., 47:212-7, 1970.
46. KRAUSS, K.A.; CARLSON, T.A. & JONSON, J.S. Cation exchange properties of Zr(IV)-w(VI). Nature, Lond., 177:1128-9, 1956.
47. _____ & PHILLIPS, H.O. Cation exchange properties of Zr-phosphate. J. Am. chem. Soc., Easton, Pa., 78:694-5, 1956.
48. KRTIL, J. Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids.3. The sorption of strontium and yttrium on ammonium phosphotungstate and their separation from cesium. J. inorg. nucl. Chem., London, 22:247-51, 1961.

49. KRTLIL, J. , & PHILLIPS, H.O. 6. Sorption of cerium, ruthenium, zirconium and niobium on ammonium phosphotungstate and isolation of Cs-137 from an aged mixture of fission products. J. inorg. nucl. Chem., London, 25:1069-71, 1962.
50. _____. Ion exchange properties of vanadium ferrocyanides.2. Dynamic experiments. J. Chromat., Amsterdam, 21:85-91, 1966.
51. _____. Isolation of radiocesium from a fission product mixture. J. radioanal. Chem., Budapest, 1:201-9, 1968.
52. LA RIVIÈRE, J.R.; MICHELS, L.R.; RICHES, H.C.; ROHRMANN, C.A.; SMITH, C.W. & SWIFT, W.H. The Hanford isotopes production plant: engineering study. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation , July 1963. (HW-77770).
53. LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M. & PERLMAN, I. 6.ed. Table of isotopes. New York , Wiley, 1967.
54. LEWIS, R.E.; BUTLER, T.A. & LAMB, E. An aluminosilicate ion exchanger for recovery and transport of Cs-137 from fission product wastes . Nucl. Sci. Engng., New York, 24:118-22, 1966.
55. LOPEZ PÉREZ, B. El césio-137. Subproducto del reproceso de combustibles irradiados y fuentes de energia. Energia nucl., Madrid, 8(32):52-9, 1964.
56. MALAPRADE, L. Hétéropolyacides dérivés des anhydrides molybdique et tungstique. In: PASCAL, P., dir. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1959. v.14, p.903-81.
57. MOORE, R.H. A proposal of solvent extraction and recovery of cesium from Redox, Purex or stored wastes. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, 1957. (HW-48819).
58. MOSKVIN, L.N. & MEL'NIKOV , V.A. Isolation of radioactive cesium in ammonium phosphomolybdate with polytetrafluoroethylene as binder. Soviet Radiochem., New York, 16:49-51, 1974.
59. NELSON, J.L.; ALKIRE, G.J. & MERCER, B.W. Inorganic ion exchange separation of cesium from purex-type high-level radioactive wastes. Ind. Engng Chem. Process Des. Dev., Easton, Pa., 3(2):143-8, 1964.
60. NORIYUKI, M.; KAMOSHIDA, A.; KADOYA, S. & ISHIHARA, T. Separation of ¹³⁷Cs from fuel reprocessing waste with ferrocyanide exchanger. Nippon Genshiryoku Gakk., Tokyo, 6:2-7, Jan. 1964.

61. PATENT
ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,453,214. Method of Cs-137 removal.
A. BONNIN & P. POURIER. Feb. 14, 1967.
62. RAMASWAMY, M. & RAJAN, N.S.S. Separation and recovery of long lived fission products on inorganic ion exchangers. 1. Separation of cesium on copper ferrocyanide. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1970. (BARC-497).
63. RASMUSSEN, P.G. Some perspectives on heteropoly ion chemistry.
J. chem. Educ., Easton, Pa., 44:277-9, 1967.
64. RHODES, D.W. & WILDING, M.W. Decontamination of radioactive effluent with clinoptilolite. Idaho Falls, Phillips Petroleum Co., Atomic Energy Div., July 1965. (IDO-14657).
65. RIBAS, F.J.; ABRÃO, A. & LIMA, F.W. Concentration and purification of cesium-137 from fission products. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-109).
66. RICHARDSON, G.L. Solvent extraction of cesium by 4-sec-butyl-2(alpha-methyl-benzil)phenol (BAMP): pilot plant studies. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Feb. 1964. (HW-80686).
67. Solvent extraction of cesium by dipicrylamine. 3. Semi-works demonstration. Richland, Wash., Hanford Products Operations, Mar. 1963. (HW-75447).
68. RIMSHAW, S.J. & WINKLEY, D.C. Removal of Cs-137, Sr-90 and Ru-106 from ORNL Plant Wastes by sorption on various minerals. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1960. (CF-60-4-17).
69. RING, S.A. Separation and purification of milligram amounts of cesium from large amounts of other alkali salts. Analyt. Chem., Easton, Pa., 28:1200-1, 1956.
70. RODRIGUES PARRA, M.; URIARTE HUEDA, A. & LÓPEZ PÉREZ, B. Empleo de los cambiadores de ion inorganicos sintéticos en la separacion de uranio, plutonio y productos de fision. An. R. Soc. esp. Fís. Quím., Ser. B. Quím., Madrid, 62(12):1275-86, 1966.
71. SCHROEDER, H. Chromatographic separation of radionuclides by means of ammonium molybdophosphate on paper carrier. J. Chromat., Amsterdam, 6:361-3, 1961.
72. SMIT, J.R. Ammonium salts of the heteropolyacids as cation exchanger. Nature, Lond., 181:1530-1, 1958.

73. SMIT, J.R. Ion exchange on ammonium molybdophosphate.3. Preparation and properties of coarse ammonium heteropolyacid salts. J. inorg. nucl. Chem., London, 27:227-32, 1965.
74. _____ & JACOBS, J.J. Separation of cesium from fission product wastes by ion exchange on ammonium molybdophosphate. Ind. Engng. Chem. Process Des.Dev., Easton, Pa., 5:117-22, 1966.
75. _____; JACOBS, J.J. & PUMERY, F.C.W. The AMP process for caesium separation. 4. Towards a flowsheet. Harwell, Berks, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, Jan. 1963. (AERE-R-4245).
76. _____; JACOBS, J.J. & ROBB, W. Cation exchange properties of the ammonium heteropolyacid salts. J. inorg. nucl. Chem., 12:95, 1959.
77. _____ & ROBB, W. Ion exchange on ammonium molybdophosphate.2. Bivalent and trivalent ions. J. inorg. nucl. Chem., London, 26:509-18, 1964.
78. _____; ROBB, W. & JACOBS, J.J. AMP-effective ion exchanger for treatment of fission wastes. Nucleonics, New York, 17(9):116-23, 1959.
79. _____; ROBB, W. & JACOBS, J.J. Cation exchange on ammonium molybdophosphate.1. The alkali metals. J. inorg. nucl. Chem., London, 12:104-12, 1959.
80. STEJSKAL, J.; SOUKUP, J.; DOLEZAL, J. & KOURIM, V. Improved inorganic ion-exchangers.1. Systems with organic polymers as binding materials. J. radioanal. Chem., Budapest, 21:371-9, 1974.
81. STRICHT, E. Détermination rapide de césium-137 des retombées radioactives au moyen de phosphomolybdate d'ammonium. Ispra, It., European Atomic Energy Community, Nuclear Research Center, 1963. (EUR-438.f).
82. TERLET, H. & BRIAU, A. Ann. Fals. Fraude, 28, 546 (1935) apud AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchanger. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.82.
83. THISTLETHWAITE, W.P. The determination of the composition and constitution of ammonium phosphomolybdate and the conditions effecting its precipitation. Analyst. Lond., 72:531-40, 1947.
84. VAN TUYL, H.H. & MOORE, E.L. Recovery of fission product cesium from acidic wastes. Ind. Engng Chem., Easton, Pa., 51:741-3, 1959.

85. VAN WAZER, J.R. Phosphorus and its compounds, v.1: Heteropoly acids of phosphorus. New York, Interscience, 1958. p.559-69.
86. VEROT, J.L.; BLUM, J.M.; SARFATI, R.; DAGNES, J. & CASSIN, Y. Décontamination des effluents par des zéolites. Brussels, European Atomic Energy Community, Apr. 1967. (EUR-3452.f).
87. VLASSELAER, S.; D'OLIESLAGER, W. & D'HONT, M. Caesium ion exchange equilibrium on potassium-zinc hexacyanoferrate(II). $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2$. J. inorg. nucl. Chem., London, 38:327-30, 1976.
88. WADELIN, C. & MELLON, M.G. Extraction of heteropolyacids: application to determination of phosphorus. Analyt. Chem., Easton, Pa., 25:1668-73, 1953.
89. WELCHER, F.J. Standard methods of chemical analysis. 6.ed. Princeton, Van Nostrand, 1963. v.2. pt.B, p.1400.
90. WELLS, A.F. Structural inorganic chemistry. Oxford, Clarendon, 1950. p.348-55.
91. WILDING, M.W. Cesium removal from acidic radioactive waste solutions. In: BOWER, J.R., ed. Chemical processing technology quarterly progress report, July - September, 1960. Idaho Falls, Phillips Petroleum Co., Atomic Energy Div., Feb. 1961. (IDO-14540).
92. YAMAGATA, N. Gamma ray spectrometric determination of Cs-137 in sea water by using ammonium molybdophosphate as scavenger. Nature, Lond., 200:157-8, 1963.
93. YORODA, T. Japanese Patent n°20828, 1963 apud STEJSKAL, J.; SOUKUP, J.; DOLEZAL, J. & KOURIM, V. Improved inorganic ion-exchangers .1. Systems with organic polymers as binding materials. J. radioanalyt. Chem., Budapest, 21:371-9, 1974.
94. ZADDACH, G. Katalog von Ge(Li)- γ -Spektren. Jülich, Kernforschungsanlage, Jan. 1973. (JÜL-914-DE);

