

INS-4108

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

ESTUDO DA SORÇÃO DE PLUTÔNIO EM COLUNA DE ALUMINA NO
SISTEMA HNO_3 -HF. APLICAÇÃO À RECUPERAÇÃO DE PLUTÔNIO DE
SOLUÇÕES DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

JOSÉ ADROALDO DE ARAUJO

SÃO PAULO - 1977

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

**ESTUDO DA SORPÇÃO DE PLUTÔNIO EM COLUNA DE ALUMINA NO
SISTEMA HNO_3 -HF. APLICAÇÃO À RECUPERAÇÃO DE PLUTÔNIO DE
SOLUÇÕES DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO**

JOSÉ ADROALDO DE ARAUJO

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

ORIENTADOR: DR. ALCÍDIO ABRÃO

SÃO PAULO – 1977

*aos meus filhos
Clion e Cladson,
um incentivo*

*aos professores, pesquisadores e
colegas o meu agradecimento, pela
orientação, sugestões e incentivo*

ALCÍDIO ABRÃO

RÔMULO RIBEIRO PIERONI

BERTHA FLOH

HARKO TAMURA MATSUDA

LUDMILA FERDERGRÜN

AFONSO T. dos SANTOS LOBÃO

TEREZINHA O. SILVEIRA SANTOS

GRUPO DE REPROCESSAMENTO

SUMÁRIO

	página
RESUMO.....	1
<u>CAPÍTULO I</u>	
CICLO DO COMBUSTÍVEL - FILOSOFIA DE REPROCESSAMENTO - SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE PLUTÔNIO: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
I. 1 <u>Introdução</u>	1
I. 2 <u>Processamento de combustíveis nucleares irradiados. Separação de plutônio</u>	1
I. 2. 1 <u>Separação e purificação de plutônio</u>	5
I. 2. 2 <u>Recuperação de traços de plutônio nas fases do processamento do combustível gasto</u>	8
I. 2. 2. 1 <u>Recuperação de plutônio</u>	12
I. 3 <u>Objetivo</u>	14
<u>CAPÍTULO II</u>	
PLUTÔNIO.....	16
II. 1 <u>Descoberta</u>	16
II. 2 <u>Isótopos e propriedades nucleares</u>	17
II. 3 <u>Química do plutônio em solução</u>	17
II. 3. 1 <u>Desproporcionamento do plutônio em solução</u>	19
II. 3. 1. 1 <u>Desproporcionamento de Pu(IV)</u>	19
II. 3. 1. 2 <u>Desproporcionamento de Pu(V)</u>	21
II. 3. 1. 3 <u>Radiólise em soluções de plutônio</u>	22
II. 3. 1. 4 <u>Características mais importantes dos diferentes estados de oxidação do plutônio</u>	24
II. 3. 2 <u>Fluoreto-complexos de plutônio em solução</u>	29
II. 3. 2. 1 <u>Complexos de plutônio-IV com fluoreto</u>	31
<u>CAPÍTULO III</u>	
ALUMINA.....	32
III. 1 <u>Propriedades do Al₂O₃ como adsorvente</u>	32
III. 2 <u>Alumina como trocador inorgânico, na separação de espécies metálicas</u>	33
<u>CAPÍTULO IV</u>	
PARTE EXPERIMENTAL.....	35
IV. 1 <u>Equipamentos</u>	35
IV. 2 <u>Reagentes e materiais</u>	36
IV. 2. 1 <u>Soluções de ²³⁹Pu</u>	36
IV. 2. 2 <u>Alumina (Al₂O₃)</u>	37

IV. 2. 3	<u>i-(TenoiI-(2'))-3,3,3-trifluoacetona(TTA).....</u>	39
IV. 2. 4	<u>Arsenazo-III.....</u>	39
IV. 2. 5	<u>Ácido nítrico tratado com uréia.....</u>	40
IV. 2. 6	<u>Solução de carreador de plutônio.....</u>	40
IV. 2. 7	<u>Solução estoque de $UO_2(NO_3)_2 \approx 100$ g U/l, HNO_3 7,8 M e HF 0,3 M.....</u>	40
IV. 2. 8	<u>Outros reagentes.....</u>	41
IV. 2. 9	<u>Discos para eletrodeposição de plutônio.....</u>	41
IV. 3	<u>Métodos analíticos.....</u>	41
IV. 3. 1	<u>Preparação das amostras ^{239}Pu para espectrometria alfa. Técnica de eletrodeposição.....</u>	41
IV. 3. 1. 1	<u>Extração de Pu(IV) dos influentes, efluentes, lavagens e eluídos da coluna cromatográfica de Al_2O_3 com TTA 0,5 M/xileno.....</u>	42
IV. 3. 2	<u>Eletrodeposição do ^{239}Pu.....</u>	44
IV. 3. 2. 1	<u>Controle do ^{239}Pu por espectrometria alfa.....</u>	46
IV. 3. 3	<u>Determinação dos estados de oxidação do plutônio em solução, por espectrometria de absorção...</u>	48
IV. 3. 3. 1	<u>Espectro de absorção de Arsenazo-III-Pu(IV).....</u>	48
IV. 3. 3. 2	<u>Espectro de absorção de Arsenazo-III-Pu(III).....</u>	49
IV. 3. 3. 3	<u>Espectro de absorção de Arsenazo-III-Pu(VI).....</u>	49
IV. 3. 4	<u>Determinação potenciométrica de urânio por titulação indireta.....</u>	53
IV. 4	<u>Sorção de plutônio em alumina: procedimento.....</u>	54
IV. 4. 1	<u>Preparação e carga da coluna cromatográfica de alumina.....</u>	54
IV.4. 2	<u>Lavagem da coluna após a carga com plutônio.....</u>	55
IV.4. 3	<u>Eluição do plutônio da coluna de Al_2O_3.....</u>	55
IV. 5	<u>Cálculo do fator de descontaminação, porcentagem de retenção e porcentagem de eluição de plutônio.....</u>	56
CAPÍTULO V		
DADOS EXPERIMENTAIS.....		
V. 1	<u>Retenção de plutônio em coluna de Al_2O_3.....</u>	57
V. 1. 1	<u>Sistema alumina-plutônio-HNO_3.....</u>	57
V. 1. 2	<u>Influência do íon fluoreto na fixação do plutônio em coluna de alumina.....</u>	59
V. 1. 3	<u>Efeito do estado de oxidação do plutônio na sua retenção em coluna de alumina.....</u>	60

V. 1. 4	<u>Estudo da sorpção de plutônio em Al_2O_3 no sistema HNO_3-HF-$UO_2(NO_3)_2$. Descontaminação de plutônio em macroquantidades de urânio.....</u>	62
V. 2	<u>Eluição do plutônio retido na coluna de alumina....</u>	63
V. 2. 1	<u>Influência da temperatura na eluição do Pu com HNO_3-$3M-FeSO_4$ 0,005 M.....</u>	64
V. 3	<u>Aplicação do novo método: Recuperação de plutônio em efluentes radioativos de laboratório.....</u>	66
V. 3. 1	<u>Recuperação em maiores volumes: disposição de soluções residuais de plutônio (traços).....</u>	66
<u>CAPÍTULO VI</u>		
<u>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....</u>		67
VI. 1	<u>Mecanismo da sorpção de plutônio em Al_2O_3 no sistema HNO_3-HF.....</u>	68
VI. 2	<u>Fluxograma proposto para recuperação de traços de plutônio em soluções nítricas oriundas do reprocessamento.....</u>	70
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>		72

RESUMO

Estudou-se o comportamento de sorção-desorção de plutônio ao nível de traços, em colunas cromatográficas de Al_2O_3 , nos sistemas HNO_3 -HF e HNO_3 -HF- $UO_2(NO_3)_2$, visando-se

~~Visou-se, neste estudo,~~ a elaboração de um novo método para recuperação de traços de plutônio, existentes nas diversas soluções residuais do reprocessamento, principalmente naquelas onde o urânio está presente em macroquantidades.

O método baseia-se na sorção do plutônio ao percolar-se uma solução nítrica (HNO_3 0,1 a 0,8 M) ou uma solução de nitrato de urânio nestas condições, contendo HF 0,1 a 0,3 M, através de uma coluna de Al_2O_3 . Enquanto o íon urânio não é retido, o plutônio é fixado na alumina.

Determinou-se ^{o íon urânio} as condições de fixação do Pu-III, Pu-IV e Pu-VI na presença de HF, obtendo-se uma retenção quase total do Pu-IV. Faz-se a eluição, reduzindo-se o Pu-IV fixado na coluna, a Pu-III, com solução HNO_3 3M- $FeSO_4$ 0,005M, a 50°C.

O método é simples, não requerendo equipamentos complicados, podendo ser utilizado com vantagens na separação e recuperação de traços de plutônio em soluções nítricas de urânio ou outras soluções provenientes do tratamento de combustíveis irradiados.

ABSTRACT

The column chromatographic method using alumina has been applied successfully to study the sorption-desorption behavior of plutonium traces in HNO_3 -HF and HNO_3 -HF- $UO_2(NO_3)_2$ systems, aiming

~~The present work was undertaken in an attempt to elaborate a new process for recovering plutonium traces from reprocessing wastes, mainly in existing solutions where uranium is present in macro quantities.~~

Basically, the method consists in the sorption of plutonium by percolating a solution containing HNO_3 (0,1 to 0,8M) or uranyl nitrate (1-50 gU/l) and HF (0,1 to 0,3M) through an Al_2O_3 column. The plutonium is fixed on Al_2O_3 whereas the uranyl ion is collected in the effluent.

The adsorption of Pu-III, Pu-IV and Pu-VI in the presence of HF was determined and Pu-IV can be almost completely sorbed. The Pu-IV is eluted by reduction to Pu-III in the column using 3 M HNO_3 -0,005M $FeSO_4$ at 50°C as eluent.

This method is very simple and can be applied for separation and purification of plutonium (traces) from uranyl nitrate or others coming solutions from wet chemistry of irradiated fuels.

C A P Í T U L O I

CICLO DO COMBUSTÍVEL - FILOSOFIA DE REPROCESSAMENTO - SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE PLUTÔNIO: CONSIDERAÇÕES GERAIS

I. 1 - Introdução

Apesar da complexidade química do plutônio, o seu extraordinário interesse estratégico e tecnológico, faz com que, juntamente com o urânio, apresente-se como um dos elementos químicos mais estudados da tabela periódica, em curto período de tempo. Neste sentido, obtiveram-se informações surpreendentes sobre o seu comportamento, mesmo numa escala de trabalho da ordem de microgramas, ou freqüentemente, da ordem de nanogramas.

O trabalho descrito a seguir tratará de um dos aspectos da química do plutônio em solução, especificamente o sistema $\text{HNO}_3\text{-HF-Al}_2\text{O}_3$. O estudo visa a elaboração de um método que permita a descontaminação de Pu em soluções de urânio e a recuperação de traços de plutônio nas demais fases onde ele se apresenta.

I. 2 - Processamento de combustíveis nucleares irradiados. Separação de plutônio

O reprocessamento do combustível nuclear está diretamente ligado à geração de energia. Esta fase completa o circuito de preparação, utilização e reconstituição do combustível, fechando o ciclo do combustível nuclear.

O combustível nuclear não é queimado completamente em um único estágio de utilização nos reatores. Este fato contrasta com os demais tipos de combustíveis fósseis, que em algum tempo, esgotam-se. Esta

propriedade única de energia nuclear, tem levado a uma procura cada vez maior, de aprimoramentos tecnológicos. antevendo-se para um futuro não muito distante, um índice de geração elétrica de origem nuclear, praticamente, na mesma proporção em que hoje se usam os combustíveis fósseis.

Há várias razões que levam à reciclagem do combustível nuclear, como por exemplo, o decréscimo da reatividade do reator, o acúmulo de produtos de fissão e os efeitos químicos da radiação. Por outro lado, com o reprocessamento obtém-se produtos não existentes na natureza, como o plutônio, o amerício e os demais translutônicos.

O reprocessamento serve tanto para eliminar os produtos de fissão prejudiciais ao funcionamento do reator, quanto para a recuperação dos produtos fósseis e férteis não consumidos e os demais produtos de irradiação.

Os produtos de fissão e os materiais férteis constituem-se, em relação à massa, numa pequena fração do total do elemento combustível.

Uma tonelada de urânio natural, irradiado a uma taxa de queima ("burn up") de 5000 Mwd/t⁵⁸ e uma razão de conversão igual a 0,8, produz aproximadamente 5 quilos de produtos de fissão e 4 quilos de plutônio. Entretanto, a atividade específica é extremamente elevada, exigindo-se um período de desativação, antes do processamento propriamente dito. Mesmo assim, a manipulação não pode ser direta, necessitando-se de instalações especiais para o tratamento. Este requer um fator de descontaminação superior a 10^6-10^8 , em relação aos produtos de fissão, nos materiais fósseis e férteis, recuperados.

Tomadas as providências quanto ao confinamento da contaminação radioativa, pelo uso de células blindadas e estanques e por métodos de prevenção à criticalidade, garantir-se-á uma margem de segurança quase que absoluta.

Com relação à economia⁶⁵, durante a implantação de uma instalação, busca-se uma otimização global, e com isto, consegue-se a minimização do capital, do custo operacional e ainda do custo do tratamento dos resíduos radioativos. O custo operacional é baixo, desde que seja proporcionado por um processo eficiente e plano de confiança, requerendo

pouca manutenção, baixo consumo de reagentes, preferindo-se os processos contínuos, onde sejam justificáveis.

A importância da segurança⁶⁵ é devida principalmente:

- ao risco de espalhamento de uma eventual contaminação no meio ambiente
- às dificuldades de descontaminação e,
- aos problemas sociais oriundos do conhecimento público do fato.

Internacionalmente vem se dando preferência aos processos de tratamento via líquida, em comparação aos pirometalúrgicos⁶⁰. Dos processos via líquida, que a partir dos métodos convencionais, adaptaram-se às condições de alta seletividade, alta estabilidade química e radioquímica, baixos níveis de corrosão e altos tempos de reação, a técnica de separação por solventes orgânicos, vem se mostrando a de maior destaque. Dos solventes orgânicos, o fosfato de tri-n-butila (TBP), constituiu-se no de melhor desempenho. De todos, o processo Purex^{42,51,58} é o que conjuga as vantagens de tratamento em meio aquoso.

Na Tabela I, têm-se as fases principais envolvidas no tratamento químico do combustível nuclear, pelo processo Purex.

TABELA I: Principais fases da recuperação e recomposição do combustível gasto¹⁰⁵

FASE	FINALIDADE
1. TRANSPORTE	Levar o elemento combustível à instalação.
2. RESFRIAMENTO	Decréscimo da atividade, por decaimento dos produtos de fissão de $t_{1/2}$ curta; decaimento dos produtos de irradiação α , γ , de $t_{1/2}$ intermediários.
3. OPERAÇÕES PRELIMINARES ("head-end")	Desmonteamento, dissolução, pré-tratamentos e preparo das soluções.
4. SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO	1º ciclo ou ciclo de descontaminação: extração conjunta U-Pu e descontaminação de produtos de fissão e actínidos. 2º ciclo: partição U-Pu, reversão do Pu e do U e regeneração do solvente. 3º ciclo (quando houver): concentração e purificação adicionais de U-Pu.
5. PURIFICAÇÃO FINAL ("tail-end")	Purificação e concentração. Ex.: adsorção com sílica-gel e troca iônica.
6. REFABRICAÇÃO	Reconstituição do elemento combustível.
7. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS	Concentrar, conter e dispor.

I. 2. 1 - Separação e purificação de plutônio

A separação do urânio e do plutônio, pelo processo Purex, baseia-se na afinidade dos nitratos de urânio (VI) e plutônio (IV) pelo TBP, não ocorrendo o mesmo com os nitratos dos produtos de fissão.

A Figura 1 mostra um esquema de obtenção de plutônio, a partir de urânio ou de combustíveis de urânio irradiado, segundo o processo Purex.

Fundamentalmente, após o ajuste do estado de oxidação do plutônio, como Pu(IV), nas soluções de alimentação, executa-se a extração conjunta do urânio e do plutônio, permanecendo na fase aquosa exaurida, cerca de 99% dos produtos de fissão existentes na solução inicial. Estas operações realizam-se em estágios de extração, lavagem do solvente carregado, reversão dos actinídeos e tratamento final do solvente (1º ciclo de codescontaminação).

Separando-se o urânio e o plutônio dos produtos de fissão, em seguida faz-se a sua partição. Esta partição baseia-se na diferença de afinidade, entre os diversos estados de oxidação do plutônio pelo TBP-diluente. Assim, o plutônio-IV, forma extraída pelo TBP, quando reduzido a Pu-III é revertido para uma fase aquosa, permanecendo o U-VI no solvente. Este será revertido usando-se soluções de ácido nítrico diluídas (2º ciclo. Partição).

Até este ponto o esquema é quase que o mesmo em todos os laboratórios e instalações que trabalham com reprocessamento. Daí para frente o fluxograma sofre adaptações, com a finalidade de um aumento no rendimento do processo, mediante o mínimo de fases e com métodos os mais simples possíveis.

Na Tabela II estão as variações do processo Purex, para a purificação de U e Pu, nas diferentes instalações do mundo ocidental⁷⁵.

Observando-se a Tabela II, nota-se que a preferência para purificação de plutônio recal nas técnicas de troca iônica com resinas aniônicas e extração com aminas de cadeia longa, como a TLA, para um 3º ou 4º ciclo de purificação. Esta tendência vem se alterando, já se visualizam:

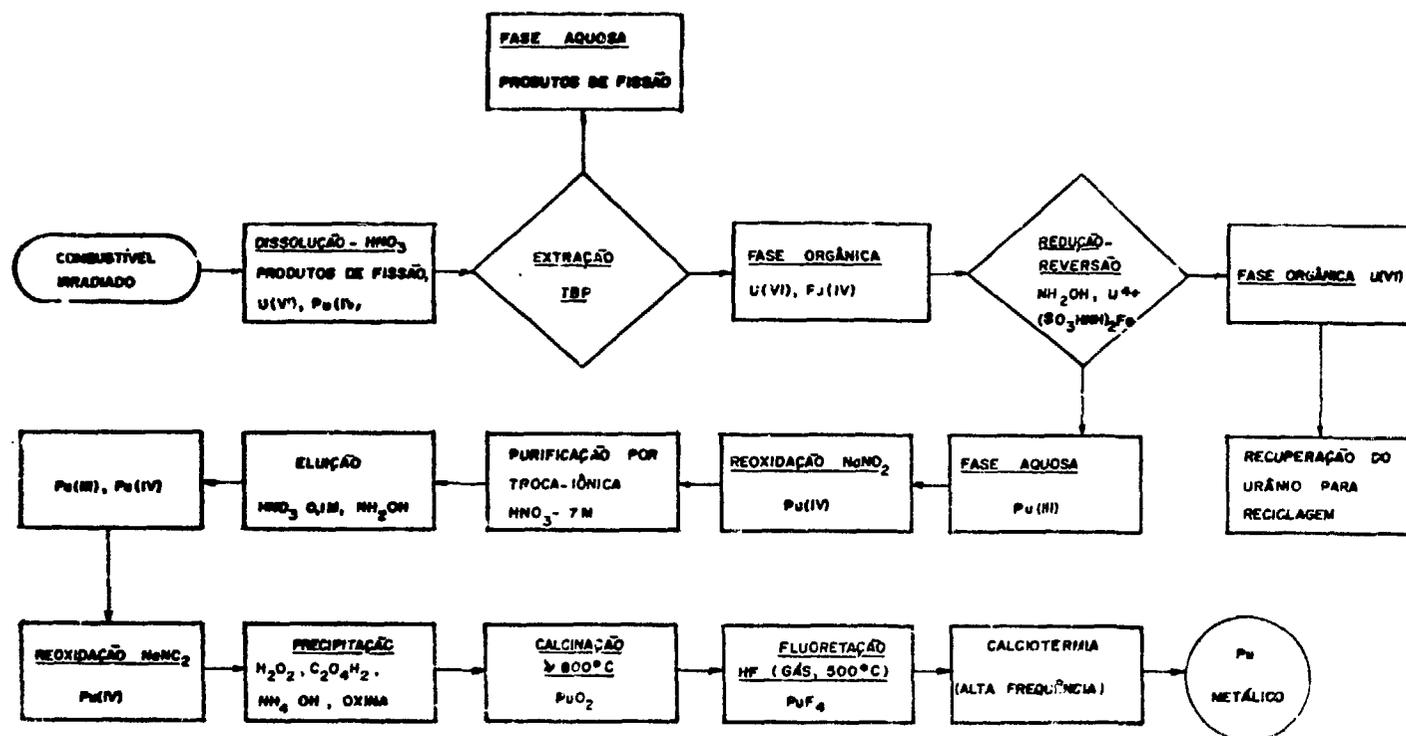


Figura 1 - Fluxograma para obtenção de plutônio pelo processo Purex

TABELA II: Variações do processo Purex para a purificação do urânio e do plutônio

PAÍS	LOCAL	NÚMERO DE CICLOS	CAPACIDADE	INÍCIO DE OPERAÇÃO
U.S.A.	Idaho Falls I.C.C.P.	^{235}U → TBP → HEX. → HEX. → ^{235}U	1,2 t/d	1963
	Savannah River S.R.P.	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{S.G.} \text{---} \text{U} \end{array}$	9 t/d ?	1954
	Hanford Purex 200E	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{S.G.} \text{---} \text{U} \end{array}$	10 t/d ?	1956
	New York West Valley	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{TBP} \text{---} \text{U} \end{array}$	1 t/d	1966
	Illinois M.F.R.P.	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → T.A. → $\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{Np} \end{array}$ → T.A. → F ₂ → U ₋	1 t/d	1970/71
	South Carolina B.N.F.P.	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{TBP} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{S.G.} \text{---} \text{U} \end{array}$	5 t/d	1976/77
INGLATERRA	Windscale II	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{U} \end{array}$	> 5 t/d	1964
FRANÇA	Marcoule UP-1	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{U} \end{array}$	1-2 t/d	1958
	La Hague UP-2	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → TBP → $\begin{array}{l} \text{T.L.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$	3-4 t/d	1966
BÉLGICA	Mol Eurochemic	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{S.G.} \text{---} \text{U} \end{array}$	0,4 t/d	1966
ALEMANHA OCIDENTAL	Karlsruhe WAK	$\begin{array}{l} \text{Pu} \\ \text{U} \end{array}$ → TBP → $\begin{array}{l} \text{TBP} \text{---} \text{T.A.} \text{---} \text{Pu} \\ \text{TBP} \text{---} \text{S.G.} \text{---} \text{U} \end{array}$	175 kg/d	1970

□ = CICLO ; TBP = FOSFATO DE TRI-N-BUTILA ; T.A. = TROCA ANIÔNICA ; S.G. = SILICA-GEL
F₂ = VOLATILIZAÇÃO DE FLUORETOS ; T.L.A. = TRILAURILAMINA

do⁶⁰ o TBP como meio de se adquirir uma purificação adicional. Esta intenção⁶⁰ advém dos problemas de quebra dos cruzamentos de divinilbenzeno (DVB) das resinas aniônicas sintéticas, por danos de radiação, reduzindo sensivelmente a capacidade de retenção do plutônio. Quanto à TLA, apesar de sua alta especificidade em relação ao Pu, a extração da fase orgânica carregada em plutônio com ácido sulfúrico, torna-se inadequada à utilização em instalações industriais. Isto ocorre em virtude da elevada corrosão ocasionada pelo ácido sulfúrico nos equipamentos.

A mudança daquelas técnicas, já consagradas, para o TBP, relaciona-se com a implantação de reatores núcleo-elétricos, com potência e taxa de queima cada vez mais elevadas. Obviamente, os processos de tratamento destes combustíveis devem se coadunar com o desenvolvimento da tecnologia de reatores. Neste caso, o TBP e, em especial, o uso dos extratores centrífugos, mostram-se os mais convenientes ao reprocessamento. Em primeiro lugar, o TBP atua em meio nítrico, vantajoso para o uso de técnicas já conhecidas e em relação ao difícil problema de tratamento e disposição dos efluentes radioativos. Em segundo lugar, o aperfeiçoamento dos extratores centrífugos, com tempos de residência curtos, de minutos, leva à degradação do TBP ao mínimo.

I. 2. 2 - Recuperação de traços de plutônio nas fases do processamento do combustível gasto

Nas fases de tratamento dos combustíveis de urânio, pelo processo Purex, sempre existe a possibilidade de perdas de plutônio, apesar do seu elevado rendimento.

No Centro de Marcoule, a concentração de plutônio realizava-se, até 1964, por precipitação com hidróxido de sódio e redissolução do precipitado com ácido nítrico. Obtinha-se, ao final do processo, um fator de concentração da ordem de 100 e uma perda de Pu ao redor de 0,22⁵⁶. A partir desta data, mesmo com resultados considerados satisfatórios, os técnicos de Marcoule passaram à elaboração de um novo método, pois técnicas de precipitação desenvolvem-se em várias fases descontínuas, que implicam em maiores riscos em relação à criticalidade e à segurança. A solução encontrada foi a introdução de um novo ciclo de extração com TBP e concentração do refinado por reações⁶¹. As perdas em plutônio passa-

ram a 0,1%, mas o uso de nitrato de alumínio, como agente salificador, elevou os volumes dos efluentes. Mesmo assim, o processo é superior ao anterior.

Na Implantação da Instalação U2 de la Hague, os ensaios industriais mostraram que apesar do desmantelamento químico apresentar uma perda em Pu superior ao mecânico³⁶, os autores ainda consideraram esta perda dentro das normas permissíveis, para lançamento dos resíduos ao mar. Inicialmente, de acordo com a experiência obtida da Instalação de Marcoule, o desmantelamento deveria ser mecânico, seguido de tratamento químico, para eliminação de traços de Zr e Hg, oriundos do revestimento. Para evitar as altas doses recebidas pelos operadores, durante o desmantelamento mecânico, passou-se à utilização do tratamento químico, extrapolando-se a técnica de remoção de traços de Zr e Hg, para o processo global, de operações preliminares ("head-end").

As operações preliminares, para a remoção dos revestimentos do combustível, podem ser mecânicas ou por intermédio de métodos químicos. Para combustíveis de reatores M.T.R., constituídos por placas U-Al 7%, o desmantelamento é químico. Segundo o fluxograma desenvolvido em Hanford, em 1955⁴⁶, durante a primeira fase de ataque cáustico ($\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$), onde se removem os revestimentos externos do combustível, a perda em Pu é da ordem de 0,04%. No estágio final de dissolução nítrica, a quente, após a centrifugação, a torta residual mostra um teor de 0,01% em Pu. Tanto o resíduo do primeiro ataque, quanto o do segundo, são estocados em cavernas subterâneas. Este método é típico das operações preliminares de tratamento das ligas U-Al, quando o processo de separação dos actídeos, for do tipo Purex ou Redox.

Um estudo realizado em Oak Ridge¹⁴, com combustíveis de UO_2 e revestimento de aço inoxidável, mostrou durante o ataque químico para a remoção do revestimento, utilizando o ácido sulfúrico (Processo Sulfex), as seguintes perdas em U e Pu, conforme a taxa de irradiação e a procedência do combustível (Tabela III).

TABELA III: Operação preliminar de ataque químico ao revestimento, segundo o processo Sulfex¹⁴. Reagente: H_2SO_4 1-6M; 2-5 horas

TAXA DE QUEIMA MWh/t urânio	DENSIDADE DO UO_2 (g.cm ⁻³) (% da teórica)	PERDAS, %		CONDIÇÃO DA PASTILHA
		U	Pu	
0	93±1,5(Yankee)	0,005	-	intacta
800	93±1,5(")	0,005	0,02	fragmentada
9700	93-95 (PWR)	0,03	0,03	"
20000	93-95 (")	0,10	0,17	"
25000	95 (especial)	0,06	0,03	fraturada

Nota-se que as perdas, nesta fase, são de pequena monta, dentro dos limites permissíveis para concentração e contenção, na disposição de resíduos.

SCHLEA & JENNINGS¹⁰⁶, dos laboratórios de Savannah River, estudaram o desempenho de extração dos actinídeos e dos produtos de fissão, usando TBP e o di-2-amil-2-butil-fosfonato (DABP) como agentes extratores, em contactadores de baixo tempo de residência (4 segundos/estágio). Notaram que este tipo de equipamento é útil para melhorar a descontaminação de produtos de fissão. As perdas de plutônio foram de 0,01% para o 1º ciclo de extração com TBP-diluente. No 2º ciclo, ainda com TBP, a perda de plutônio foi próxima de 0,02%. A nublificação não faz referência às perdas de plutônio na extração com DABP-diluente.

Observa-se, destas ligeiras considerações, que existem perdas durante as fases do processamento, tanto nas operações preliminares, quanto nos ciclos de purificação e separação. O processo Purex prevê um rendimento de 98%, para a recuperação do U e do Pu, e um nível de perdas menor do que 2%.

As fontes de recuperação de plutônio são, principalmente os resíduos sólidos e os filtrados da lavagem das operações preliminares e, ainda, as fases aquosas exauridas dos ciclos de separação e purificação por extração com solventes. Outras fontes, menos abundantes, são os resíduos e efluentes das fases intermediárias^{22,46} e os resíduos sólidos e efluentes das células e caixas de luvas, onde se fazem as análises de controle do processo. Em todos os casos, a primeira providência é transformar o material contendo o plutônio ao nível de traços, em soluções nítricas. A Tabela IV mostra alguns métodos que permitem a transformação dos resíduos, em soluções nítricas⁴⁷.

TABELA IV: Recuperação de soluções de plutônio para reciclagem à extração com solventes⁴⁷

MATERIAL	CONSTITUINTES PRINCIPAIS	TRATAMENTO	MÉTODO
Sobrenadante da precipitação de plutônio com H_2O_2	HNO_3 1 - 3M H_2O_2 5 - 15% SO_4^{2-} 0,1 - 0,3M metais: variáveis	destruição da H_2O_2	1. eliminação por calor: 1 h, 70-80°C com 0,2g Fe(III)/l 2. oxidação com H_2O_2 , $KMnO_4$, etc 3. adição até pH \leq 5 de NaOH
Sobrenadante da precipitação de Pu(IV) com ácido oxálico	HNO_3 1 - 4M $H_2C_2O_4$ 0,05 - 0,15M metais: variáveis	destruição do oxalato	1. oxidação com (MnO_4^-) à temperatura ambiente 2. oxidação com $(Cr_2O_7^{2-})$ temp. \leq 65°C
Sobrenadante da precipitação de Pu(III) com ácido oxálico	HNO_3 1 - 2M HI 0,6M $H_2C_2O_4$ 0,2M	remoção de iodo, destruição do oxalato	aquecimento durante a concentração
Sobrenadante da precipitação de plutônio com fluoreto	HNO_3 1 - 5M HF 0,3 - 0,5M	eliminação do efeito corrosivo do fluoreto	adição de Al(III)
Rejeitos de laboratório	variáveis	remoção dos componentes interferentes na extração com solventes	

I. 2. 2. 1 - Recuperação de plutônio

As técnicas para a separação de plutônio são as mais variadas possíveis. Os métodos que mais se destacam são aqueles onde se usam trocadores iônicos^{5,12,107} e extração com solventes orgânicos^{49,75,81}.

O primeiro processo utilizado para a preparação do plutônio teve a finalidade de obter quantidades suficientes, para a fabricação de armas nucleares. O processo usa a técnica de precipitação. Na época, a série de fases de coprecipitação com fosfato de bismuto e trifluoreto de lantânio, intercaladas por reações de oxidação e redução, mostraram-se de extrema utilidade³¹.

Com o desenvolvimento da tecnologia do reprocessamento, a técnica de extração com solventes orgânicos passou a ser a preferida, nos primeiros estágios de separação e purificação. Assim, o processo Redox⁷⁵ mostrou a validade da hexona como meio de purificar e recuperar traços de plutônio.

O processo Purex¹², como originalmente descrito, mostrou a aplicabilidade das resinas aniônicas, na concentração e purificação do plutônio.

O processo Butex usa dois solventes: dibutilcarbitol, no primeiro ciclo de separação e na purificação do urânio, e TBP, na purificação do plutônio⁹.

Extração com aminas é uma técnica sensível para separações específicas. COLEMAN²⁵ faz uma revisão da aplicabilidade das aminas, nas operações de reprocessamento. A trilaurilamina (TLA)^{8,9,36,61}, uma amina terciária de alto peso molecular, é resistente à radiação, e tem alta especificidade, em meio nítrico, para reações de troca aniônica com plutônio¹²³. Especialmente nas instalações francesas de Marcoule⁹ e La Hague³⁶, a TLA constituiu-se num reagente de extrema importância. Atualmente, o seu emprego sofre um decréscimo gradativo, nos processos de purificação. Esta redução decorre da problemática surgida pela utilização do ácido sulfúrico na reversão do plutônio.

O plutônio pode ser purificado por resinas catiônicas¹¹⁶, mas os

métodos que utilizam resinas aniônica são mais eficientes para a separação do Pu de U, dos produtos de fissão e de outras impurezas^{5,102,103,107}. Por outro lado, a eluição do plutônio é realizada com HNO_3 , o que simplifica o método. O processo de RYAN & WHEELWRIGHT¹⁰³ é inteiramente realizado em meio nítrico, sendo especialmente conveniente.

RUSSELL¹⁰¹ descreve um esquema de recuperação de resíduos, por meio de uma coluna de resina aniônica. A solução contendo 1 g Pu/l, acidez livre 5,5 a 5,6 M. nitratos 8,5 a 9,5M e uma relação (alumínio/fluoreto) = 2-3, é aquecida a 45°C. Em seguida, percola-se em coluna de resina aniônica DOWEX 21K, retendo-se o plutônio. Após a lavagem com HNO_3 8M-ácido sulfâmico 0,002 M, elui-se o plutônio, também a 45°C, com HNO_3 0,3M. O eluído apresenta uma concentração de 45 g Pu/l. O método desenvolve-se em sete horas, obtendo-se o produto com impurezas inferiores a 400 ppm.

D'JKES e PROUT³⁸ descreveram um método, também com resinas aniônicas, utilizando o processo descontínuo de contactação por agitação. Este é indicado nos casos de recuperação de plutônio de soluções com grande quantidade de sólidos em suspensão.

Especificamente para a recuperação e purificação de plutônio ao nível de traços, os métodos de cromatografia de extração^{40,111} mostram-se indicados. Esta técnica conjuga as vantagens das partições cromatográficas, com aqueias dos solventes orgânicos. O termo cromatografia de extração substitue a antiga denominação de cromatografia de partição em fase reversa. Fixa-se o agente extrator em um suporte conveniente, como por exemplo: teflon, terra diatomácea, vidro vycor, sílica-gel e voltalef. O suporte, contendo agora a fase estacionária, constitui o leito da coluna cromatográfica.

ESCHRICH³⁹ usa o TBP puro fixado em sílica como fase estacionária na separação de U, Np, Pu e Am. A fase móvel constitui-se de U(VI), Np(VI) e Pu(VI) em ácido nítrico 1 a 2 M. Pu(VI) é reduzido diretamente na coluna, com hidrazina, sendo então eluído seletivamente.

ESCHRICH & HUNDERT⁴⁰ propuseram uma separação do plutônio de suas impurezas usando a técnica de cromatografia de extração. O método é aplicado às determinações analíticas, retendo-se o plutônio, como Pu(IV),

em TBT num suporte de voltalet. Lavagens sucessivas com HNO_3 5M, 3M e 1 M eliminam praticamente todas as impurezas, permanecendo mais de 90% do plutônio na coluna.

WENZEL & HERZ^{1,22} elaboraram um método para a análise de radio-nuclídeos alfa emissores. Estes estão contidos em efluentes de alta atividade, provenientes do tratamento de combustíveis H.T.R.. A separação dos produtos de fissão e o isolamento dos nuclídeos alfa emissores ^{228}Th , ^{231}Pa , ^{232}U , ^{237}Np e ^{238}Pu , realiza-se por técnicas de adsorção, troca iônica, cromatografia de extração e extração com solventes. Isola-se o plutônio, por separação prévia dos produtos de fissão, em coluna de extração cromatográfica e retenção posterior, em resinas aniônicas.

Encerrando as considerações emitidas, ver-se-á em seguida o objetivo desta tese. Fez-se um estudo do comportamento do plutônio, ao nível de traços, no sistema $\text{HNO}_3\text{-HF-Al}_2\text{O}_3$, visando sua separação, purificação e concentração.

I. 3 - Objetivo

Atualmente, a filosofia de disposição de físséis ou férteis transformou-se. Hoje é indicado a ausência de plutônio, urânio ou tório nos denominados rejeitos radioativos⁵⁰, produto final das diversas fases de tratamento dos combustíveis nucleares queimados. O estudo efetuado nesta tese vem de encontro às novas normas aconselhadas, apresentando-se como uma nova colaboração ao estudo do comportamento do plutônio em meio nítrico-fluorídrico e adsorção em alumina.

Neste trabalho, pretende-se o desenvolvimento de um método simples e barato para se recuperar traços de plutônio remanescentes das linhas de processo. O interesse neste estudo decorre da necessidade de uma minimização dos custos operacionais também e, principalmente, dos problemas de disseminação do plutônio, um perigo permanente, tanto para os operadores, quanto para a população em geral.

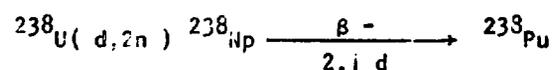
Objetivou-se a retenção do plutônio pela alumina, em analogia ao que acontece com o tório e lantanídeos¹. Como o urânio não é retido, fato já demonstrado^{1,2,20,55}, em trabalhos anteriores do Centro de Engen-

nharia Química (C.E.Q.) , do Instituto de Energia Atômica (I.E.A.) ,
tem-se um novo método de separação de traços de plutônio na presença de
macroquantidades de urânio.

O trabalho tem carácter, não só analítico, mas também será
aproveitado, com vantagens, para a coleta e enriquecimento de traços de
plutônio nas diversas soluções provenientes do tratamento de materiais
irradiados, no laboratório de estudos em reprocessamento do C.E.Q. .

C A P I T U L O I IPLUTÔNIOII. 1 - Descoberta

SEABORG e colaboradores⁵⁸ descobriram o primeiro isótopo do plutônio em 1940. Tratava-se do ^{238}Pu , obtido após o bombardeamento de núcleos de ^{238}U , com deutêrons de 16 MeV e decaimento do ^{238}Np :

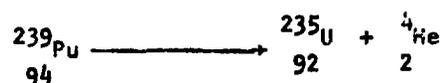


Dentre os isótopos do plutônio, o mais importante é o de número de massa 239, também identificado por SEABORG e equipe^{59,109} em 1941.

CUNNINGHAM & WERNER⁵⁸ em 1942, utilizando métodos radioquímicos de separação, conseguiram pela primeira vez o ^{239}Pu puro.

O elemento plutônio, número atômico 94, não existe na natureza. Há autores, todavia, que relatam sua existência em minerais de urânio, com relação Pu/U inferior a 7×10^{-12} ⁵⁷.

A possibilidade de fissionar confere ao plutônio-239 elevada importância no campo nuclear. É emissor alfa, desintegrando-se com uma meia vida de 24400 anos, conforme a reação:



Algumas das características principais do elemento plutônio são

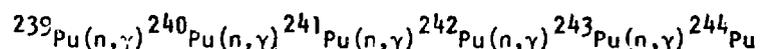
as seguintes:

1. Existem seis variedades alotrópicas para o metal.
2. Nas soluções aquosas, apresenta-se geralmente com os estados de oxidação III a VI, simultaneamente.
3. É extremamente tóxico ao homem, sendo manipulável somente sob condições de estanqueidade.

II. 2 - Isótopos e propriedades nucleares

Todos os isótopos de plutônio são radioativos e seus números de massa variam entre 232 a 245. Dentre eles, o mais importante é o ^{239}Pu , com energia alfa média de 5,15 MeV, cuja aplicabilidade nuclear é comparável à do ^{235}U .

Por captura neutrônica múltipla, formam-se os isótopos superiores, a partir do ^{239}Pu :



Durante o reprocessamento, é de fundamental importância, conhecer-se a composição isotópica do plutônio. Esta depende consideravelmente do histórico da irradiação, esperando-se ^{239}Pu , isotopicamente puro, unicamente nos casos de curtos tempos de irradiação, em taxas de queima inferiores a 700 MWd/t⁵⁸. Geralmente, nos reatores convencionais, obtêm-se uma mistura de isótopos de plutônio

II. 3 - Química do plutônio em solução

Como nos seus compostos no estado sólido, o plutônio encontra-se nas soluções em cinco estados de oxidação^{23,58}, conforme observa-se na Tabela V.

TABELA V: Estados de oxidação do plutônio em solução aquosa

FORMA IÔNICA	ÍON HIDRATADO
Pu(III)	Pu^{3+}
Pu(IV)	Pu^{4+}
Pu(V)	PuO_2^+
Pu(VI)	PuO_2^{2+}
Pu(VII)	PuO_2^{3+}

Na prática, é impossível a preparação de soluções aquosas estáveis de plutônio, num único estado de oxidação. Contorna-se o problema com o auxílio de complexantes apropriados.

De uma maneira geral, os métodos de obtenção de plutônio, nos seus diversos estados de oxidação, são os seguintes:

- a) Formação de compostos solúveis, por dissolução com agentes que promovam sua formação, sob a condição desejada.
- b) Reações de oxidação ou de redução, por captura ou doação eletrônica, a partir do estado de oxidação inicial, com eletrodos convenientes.
- c) Métodos químicos de oxidação-redução, a frio ou a quente.

Deve-se salientar a importância desta última classe de métodos, muito utilizada praticamente, servindo como base do processo de separação e purificação proposto neste trabalho.

Em virtude da extensão dos diversos aspectos da química do plutônio em solução, deste ponto ao final do capítulo, tratar-se-á somente os ângulos diretamente ligados à execução do estudo em pauta, os quais serviram como alicerce, no início da parte experimental.

II. 3. 1 - Desproporcionamento do plutônio em solução

Soluções aquosas de plutônio, por influência do meio, têm a possibilidade de apresentar o plutônio com os estados de oxidação de III a VI. Nestas, os diferentes íons encontram-se em equilíbrio, transformando-se entre si. Este comportamento é devido à conjugação de dois fenômenos:

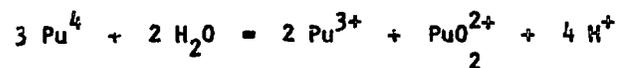
- 1) tendência do Pu(IV) e do Pu(V) em desproporcionar-se e,
- 2) baixa velocidade das reações de ruptura das ligações Pu-O, em comparação à alta velocidade das reações de transferência de elétrons.

Chama-se desproporcionamento ao processo em que um elemento com um determinado número de oxidação, se transforma, dando origem a outros dois ou três compostos do mesmo elemento, com números de oxidação diferentes do primitivo.

II. 3. 1. 1 - Desproporcionamento de Pu(IV)

Este fenômeno⁹⁹ segue a seguinte relação:

$3 \text{ Pu(IV)} \rightleftharpoons 2 \text{ Pu(III)} + \text{ Pu(VI)}$, ou sob a forma iônica:



Note-se que há uma dependência do meio, no qual a reação ocorre. Para soluções nítricas, a constante de equilíbrio é proporcional a $|\text{H}^+|^{5,3}$, mostrando a formação de complexos entre o Pu^{4+} e os ânions nitrato⁶. O desproporcionamento é muito sensível a variações de temperatura. As Tabelas VI e VII dão uma idéia da dificuldade de interpretação das condições em que se encontram determinadas soluções de plutônio.

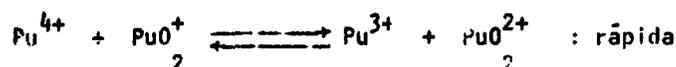
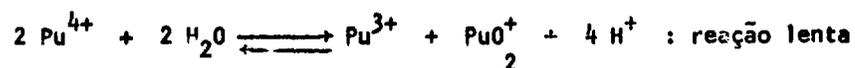
TABELA VI: Constante de equilíbrio K, para desproporcionamento de Pu(IV) em uiversos ácidos (H^+ 1,0 M ; $\mu = 1,0$; 25°C)¹¹⁸

ÁCIDO	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (K)
HClO ₄	$9,0 \times 10^{-3}$
HCl	$1,8 \times 10^{-3}$
HNO ₃	$4,0 \times 10^{-7}$
H ₂ SO ₄	muito pequena

TABELA VII: Dependência do desproporcionamento de Pu(IV) em relação à temperatura (HCl 1M)⁹⁹

TEMPERATURA (°C)	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (K)
6,43	$3,76 \times 10^{-5}$
25,00	$1,42 \times 10^{-3}$
35,24	$1,35 \times 10^{-2}$
45,16	$9,67 \times 10^{-2}$

Há uma extensa variedade de mecanismos representativos do fenômeno. CONNICK & McVEY²⁹ postularam o seguinte mecanismo bimolecular:



Explica-se o primeiro estágio da reação pela baixa velocidade para formação do PuO_2 . A segunda fase, refere-se a uma transferência eletrônica, sendo por conseguinte rápida.

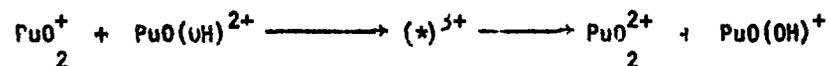
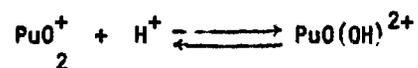
Estudos cinéticos demonstraram que o desproporcionamento de Pu(IV) em meio nítrico é função da concentração do ácido⁶. Assim sendo, aumentando-se a concentração de ácido nítrico, diminui-se a velocidade da reação, o que contribui para um aumento da estabilidade do Pu(IV) . Nota-se, então, que a estabilidade das soluções de plutônio(IV), somente será conseguida, mediante a utilização de complexantes, os quais agem diretamente no mecanismo da reação.

A complexação de Pu(IV) é relativamente fácil de se realizar, dada a sua elevada tendência, para reações deste tipo. A complexação previne o seu desproporcionamento, tornando-o fácil de manejar, sob este estado de oxidação. Nesta condição é que se baseiam todos os processos de separação do Pu , dos demais actinídeos e transurânicos.

II. 3. 1. 2 - Desproporcionamento de Pu(V)

O plutônio pentavalente não se apresenta como tal em solução. Suas reações de deslocamento são mais susceptíveis que aquelas do Pu(IV) . Unicamente soluções fracamente ácidas induzem certa estabilidade ao Pu(V) .

CONNICK²⁷ foi o primeiro pesquisador a elaborar experimentos relativos a Pu(V) . A partir destes estudos, RABIDEAU⁹⁸ mostrou que em meio perclórico, a velocidade de desproporcionamento é proporcional a concentração hidrogeniônica. Estas observações levaram ao seguinte mecanismo:



isto é, dois cátions PuO_2^+ e um cátion H^+ , formam um composto de tran-

sição ativado $(*)^{3+}$, que se transforma em PuO_2^{2+} e em uma forma lábil de Pu(IV).

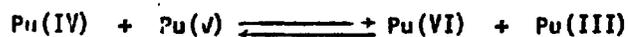
CONNICK²⁷ demonstrou que a quantidade de Pu(IV) no início da reação é baixa, mas forma-se uma quantidade considerável de Pu(III). Estas observações explicam-se pela facilidade de reação do Pu(IV) com PuO_2^{2+} , dando origem ao cátion plutônio(VI), PuO_2^{2+} e ao Pu^{3+} .

Como há uma reação entre Pu(IV) e Pu(V), e esta é função da transferência de um elétron e não da ruptura da ligação Pu-O, a reação desenvolve-se rapidamente. O Pu(IV) só se estabilizará no instante em que todo o Pu(V) houver se desproporcionado. A velocidade de desproporcionamento do Pu(V) é acelerada pela reação:



ou seja, pelo reverso do desproporcionamento do Pu(IV). Como esta reação incide numa quebra de ligação Pu-O, o equilíbrio instala-se vagarosamente.

Das explicações teóricas referentes ao desproporcionamento de Pu(V) e Pu(IV), confirma-se a possibilidade de existência dos quatro estados de oxidação do plutônio, em uma única solução. A causa real é a reação:



A estabilidade do Pu(V) diminui com o aumento da temperatura e da concentração de Pu, e também por efeito de radiólise.

II. 3. 1. 3 - Radiólise em soluções de plutônio

O plutônio tem uma elevada atividade específica, representada por 137.000 desintegrações por minuto e por miligrama²³. As partículas

alta emitidas são de alta energia ($\sim 5,15$ MeV), e estas tendem a provocar danos às soluções aquosas, resultando numa alteração da composição das soluções. Estas transformações são lentas, originando-se H_2O_2 , O e radicais livres, com proporções tanto maiores quanto maior for o tempo de armazenamento da solução e a concentração de ^{239}Pu .

A radiólise incide diretamente sobre os estados de oxidação do plutônio, provocando autoredução dos estados de oxidação superiores.

De acordo com observações anteriores, existe a possibilidade de coexistência de vários estados de oxidação numa mesma solução de plutônio. Esta característica levou ao conceito de número de oxidação médio⁹⁷, definido segundo a expressão:

$$\bar{n}_{ox} = \frac{3 |Pu^{3+}| + 4 |Pu^{4+}| + 5 |PuO^+| + 6 |PuO^{2+}|}{\sum |Pu|}$$

Os valores observados na prática, situam-se entre 3 e 6, correspondentes aos limites mínimo e máximo de número de oxidação do plutônio, em soluções ácidas.

O estudo da velocidade das reações de autoredução em função do tempo se realizaram, principalmente, em meio perclórico^{29,92,97}. O meio perclórico é especialmente conveniente a este tipo de estudo, pois praticamente não se verifica a formação de complexos com o plutônio. Destes estudos concluiu-se que as partículas alfa levam a um decréscimo paulatino do número de oxidação médio, em função do tempo, da natureza e acidez do meio. Quanto maior for a tendência complexante do meio, tanto menor será a influência da radiólise⁹².

As observações relacionadas com a autoredução por radiólise são válidas em se tratando de meio perclórico. Em meio clorídrico, nítrico ou sulfúrico, o fenômeno não se apresenta, porque estes ácidos atuam complexando o plutônio.

Há alguns casos onde existe o fenômeno de autoredução de plutônio em sólidos. Oxalatos anidros¹¹³ podem desprender CO, reduzindo o

Pu(VI) a Pu(IV) e este, posteriormente, a Pu(III). O próprio oxigênio atmosférico oxida oxalatos e estes passam a carbonatos de plutônio que se apresentam com um número de oxidação médio fracionário, situado no intervalo preconizado anteriormente, ou seja, de 3 a 6^{7,43}.

O plutônio no estado sólido pode sofrer uma autodestruição do seu retículo cristalino. Estudos de cristalografia por raios-X possibilitaram a observação do fato em PuO_2 ¹⁰⁰.

Os melhores estudos relativos à autoredução radiolítica realizaram-se em soluções nítricas de plutônio e foram feitos por MINER & SEED⁷⁹. Destes estudos concluiu-se que a autoredução existe; todavia, desenvolve-se lentamente e mostra-se em proporção muito menor que os fenômenos de desproporcionamento. A conjugação de ambos pode ser a responsável pela dificuldade prática, quando se quer preparar soluções puras e estáveis, dos diferentes estados de oxidação do plutônio.

Mais recentemente¹³ vem se dando ênfase à radiólise das soluções aquosas de plutônio, como uma forma de sua hidrólise, considerando-se os radicais hidroxilas como ligantes do elemento. O produto de solubilidade do Pu(OH)_4 situa-se entre $6,8 \times 10^{-51}$ e 2×10^{-55} ³⁴, portanto, extremamente baixo. Esta condição permite a recuperação do plutônio das águas-mães dos processos de sua precipitação⁹⁶.

II. 3. 1. 4 - Características mais importantes dos diferentes estados de oxidação do plutônio

A química das reações de óxido-redução do elemento plutônio tem sido muito estudada nestes últimos anos^{26,28,57,110,115}. Segundo CONNICK²⁸, as reações de redox classificaram-se em:

- a) Processos de redox por redução do próprio plutônio.
- b) Processos redox decorrentes de agentes químicos.

O segundo caso pode ser resultante do próprio reagente do meio onde o plutônio se encontra, ou então, como consequência de mecanismos de desproporcionamento. Nos trabalhos envolvendo microquantidades de plutônio, o meio influi diretamente no seu estado de oxidação.

A melhor maneira de se preparar uma solução de plutônio é por dissolução do metal com HCl concentrado, a quente. Obtem-se uma solução de plutônio trivalente.

A dissolução do Pu^0 , com ácidos nítrico e sulfâmico, em temperatura $\leq 40^\circ\text{C}^{14}$, é um método de grande eficiência. É superior às dissoluções do metal com $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, pois dispensa recipientes de alto custo para a sua execução, sendo suficiente o aço inoxidável, enquanto este último processo, requer recipientes com revestimento de platina.

Pu(III)

As soluções de plutônio(III) são azuis arroxeadas. São oriundas, freqüentemente, da dissolução de Pu^0 , a quente, com ácido clorídrico ou da redução química ou eletrolítica dos estados de oxidação superiores.

As soluções de Pu(III) são instáveis, oxidando-se pela própria ação das emissões de partículas alfa e também, pela ação do oxigênio do ar.

O Pu(III), devido a sua baixa tendência para a formação de complexos aniônicos, é muito pouco retido por trocadores aniônicos e ainda pouco extraído pelos solventes orgânicos. É justamente esta propriedade que possibilita a elaboração da maioria dos métodos de separação e recuperação do plutônio, dos demais actinídeos.

Obtem-se Pu(III) adicionando-se H_2O_2 a uma solução de Pu(IV) em meio ácido nítrico concentrado⁹³. Nestas condições, o Pu(III) formado pode ser isolado por precipitação, sob a forma de oxalato ou fluoreto. Ions NO_2^- ou SO_3^- eliminam o excesso de H_2O_2 ⁹⁴. As soluções nítricas diluídas ($\sim 1\text{M}$) de Pu(IV) são rapidamente reduzidas a Pu(III), por adição de SO_2 ²⁸. A redução de Pu(IV) a Pu(III), em meio nítrico concentrado é conseguida rápida e facilmente com ácido ascórbico em presença de ácido sulfâmico¹¹⁷.

Os métodos de redução de Pu(IV) a Pu(III), de maior interes-

se tecnológico, são aqueles que usam o sulfamato ferroso em meio nítrico 0,5 a 1 M⁶⁸, íon uranoso estabilizado com hidrazina^{66,67,69,73,104,108} e hidroxilamina⁸⁰.

O método de redução pelo U(IV) é de grande importância nas instalações industriais, pois não introduz íons estranhos ao processo. Entretanto, o Fe(II) é um redutor que age mais rapidamente. Usando-se cloridrato de hidroxilamina 0,2 M-cloreto de ferro(II) 0,02 M, reduz-se Pu(IV) a Pu(III) em menos de cinco minutos, à temperatura ambiente⁸⁰.

Em meio ácido nítrico concentrado, o Pu(III) oxida-se rapidamente a Pu(IV)²⁸, enquanto que em soluções nítricas diluídas, a oxidação se faz de maneira lenta. O íon nitrito é um oxidante muito empregado nas oxidações de Pu(III) a Pu(IV), tanto para fins analíticos, quanto em processos tecnológicos^{16,37}.

Deve-se lembrar que todos os redutores de Pu(IV) a Pu(III) são muito sensíveis à acidez do meio, necessitando-se mantê-la num valor $\leq 1 M$, para transformação rápida e quantitativa.

Pu(IV)

O estado de oxidação tetravalente do plutônio em solução é o mais importante. Isto é resultante da sua forte tendência, dentre os estados de III a VI, em formar complexos. Contudo, apesar da estabilidade mostrada pelo Pu(IV), nada impede sua redução ao estado trivalente, pela ação de agentes redutores, como por exemplo: Fe(II), U(IV), Ti(III), V(III), NH₂OH, (SO₃HNH₂)Fe, N₂H₄⁶⁵. Por outro lado, sua oxidação a Pu(VI) é mais difícil e lenta, mesmo com o uso de oxidante enérgicos, como permanganato, persulfato (na ausência do íon Ag) e Ce(IV).

Preparam-se soluções de Pu(IV) diretamente por diluição de seus sais (nitrato, sulfato, cloreto) em água acidulada, ou oxidação química ou eletroquímica do Pu(III)⁸² ou ainda, por redução controlada, também química ou eletroquímica, dos compostos de plutônio com estados de oxidação superiores. As condições de redução, neste último caso, devem ser cuidadosamente controladas, a fim de se impedir a progressão da redu-

ção, após atingir o estado de oxidação IV. A oxidação posterior do Pu(IV) aos estados V e VI é pouco provável, em consequência das considerações de irreversibilidade citadas anteriormente, o que permite a fácil estabilização do plutônio na forma tetravalente

A facilidade de estabilização do Pu(IV) apresenta, tanto do ponto de vista analítico, como tecnológico, uma importância considerável. O excesso de íon nitrito, por exemplo, constitui um excelente meio para manter a estabilidade deste elemento na forma IV^{4+} .

Para conseguir-se rápida e quantitativamente a oxidação do Pu(IV) a Pu(VI) é necessário o emprego de agentes oxidantes muito energéticos, do tipo ácido perclórico concentrado. Um método seguro, em aplicações analíticas, utiliza evaporações e adições sucessivas, nas soluções de $HNO_3 \geq 4 M$, e H_2O_2 com concentração variando de 10 a 30% 28,86.

Um procedimento para redução de Pu(VI) a Pu(IV), com boas perspectivas de aplicação tecnológica, baseia-se no uso de nitrito de sódio 0,03 M, na presença de nitrato de urânio 1,8 M e ácido nítrico 1 M 114. Neste caso, consegue-se a redução quantitativa do Pu(VI) a Pu(IV) em 30 minutos a 50°C ou em 10 minutos, operando a 95°C.

Empregando-se, conjuntamente, hidroxilamina e nitrito de sódio, consegue-se a transformação de qualquer estado de oxidação do plutônio para a forma Pu(IV). Este método é utilizado em escala analítica, na determinação do plutônio proveniente de diversas técnicas^{33,63}.

Devido a grande tendência à complexação do Pu(IV), aproveita-se esta propriedade, na separação e purificação de outros elementos, ou mesmo a separação das espécies de plutônio de estados diferentes de oxidação. Deste modo, em meio HNO_3 8 M, o plutônio tetravalente é adsorvido em resina aniônica⁵. A eluição é feita com HNO_3 1 M, após a redução a Pu(III). Este é o processo utilizado na recuperação do plutônio proveniente das soluções nítricas de combustíveis irradiados, do tipo U-Al.

Pu(V)

O estado pentavalente do plutônio é o menos estudado. O motivo do desinteresse demonstrado pelos pesquisadores deve-se à baixa estabilidade apresentada pela forma pentavalente em meios ácidos relativamente fortes, assim como às dificuldades surgidas durante a sua preparação e manutenção do Pu(V) neste estado. Esta última observação refere-se aos problemas de desproporcionamento e de radiólise.

Atualmente existem alguns métodos relativamente satisfatórios para preparação do Pu(V) puro, embora apresentem algumas dificuldades de ordem prática. Dentre eles, destacam-se: dissolução do KPuO_2CO_3 ⁸⁸ em meio levemente ácido; redução de Pu(VI) em meio nítrico com H_2O_2 ⁴⁵; redução eletrolítica de soluções de Pu(VI), em ácido perclórico diluído ($\sim 0,2$) e temperaturas baixas ($\leq 10^\circ\text{C}$)²⁴; redução química do Pu(VI) com ácido ascórbico em PH 4¹¹².

Da pesquisa deste estado de oxidação, conclui-se não ser interessante, do ponto de vista prático, a utilização do plutônio pentavalente em processos tecnológicos aquosos, devido às dificuldades apresentadas no seu preparo e conservação do estado V.

Pu(VI)

O plutônio VI apresenta grande interesse analítico, obtendo-se o mesmo meio nítrico 0,5-1 M, partindo-se de soluções de Pu(IV), por ebulição a refluxo, em um período de tempo variável entre 1 e 2 horas³⁰. Neste caso, verifica-se a formação do Pu(VI), pelo favorecimento dos mecanismos de desproporcionamento⁶.

Efetua-se a transformação quantitativa do Pu(VI) por intermédio de evaporações sucessivas de soluções contendo este elemento, etomando-se o resíduo em ácido perclórico concentrado¹²¹.

Do ponto de vista tecnológico, o método mais importante é o da redução de Pu(VI) a Pu(IV), empregando-se sulfamato ferroso em meio nítrico relativamente concentrado (2 a 6 M). Com isto, evita-se o des-

proporcionamento do Pu(IV) formado e a produção de precipitados de sulfatos¹⁸. A solução de plutônio(IV) é estável até concentrações de 250 g Pu/l, contrariamente ao que ocorre, operando-se em meios fracamente ácidos, nos quais a redução prossegue até o estado de oxidação III.

Pu(VII)

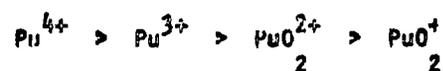
Este estado de oxidação do plutônio não apresenta importância quer analítica, quer tecnológica. Trata-se apenas de um aspecto curioso da química do plutônio em solução. Obtem-se Pu(VII), partindo-se de soluções alcalinas de Pu(VI), pela ação do ozônio, sob estas soluções⁶².

O conhecimento dos diferentes estados de oxidação do plutônio em solução e os métodos empregados na sua obtenção, tornam-se imprescindíveis na determinação deste elemento e na elaboração dos processos tecnológicos de separação e purificação do mesmo, a partir do tratamento químico dos combustíveis nucleares irradiados.

A Figura 2 mostra, esquematicamente, os principais agentes químicos usados nas modificações dos diferentes estados de oxidação do plutônio.

II. 3. 2 - Fluoreto-complexos de plutônio em solução

A tendência de um cátion para formar complexos depende do seu potencial iônico, ou seja, a relação entre a sua carga e o seu raio. O Pu(IV) complexa-se rapidamente, os outros estados de oxidação do plutônio em solução exibem a seguinte tendência²³:



Outra observação importante, relativa ao trabalho aqui descrito, é que a tendência do Pu(IV) em formar complexos com os ânions mais comuns, decresce na seguinte ordem²³:



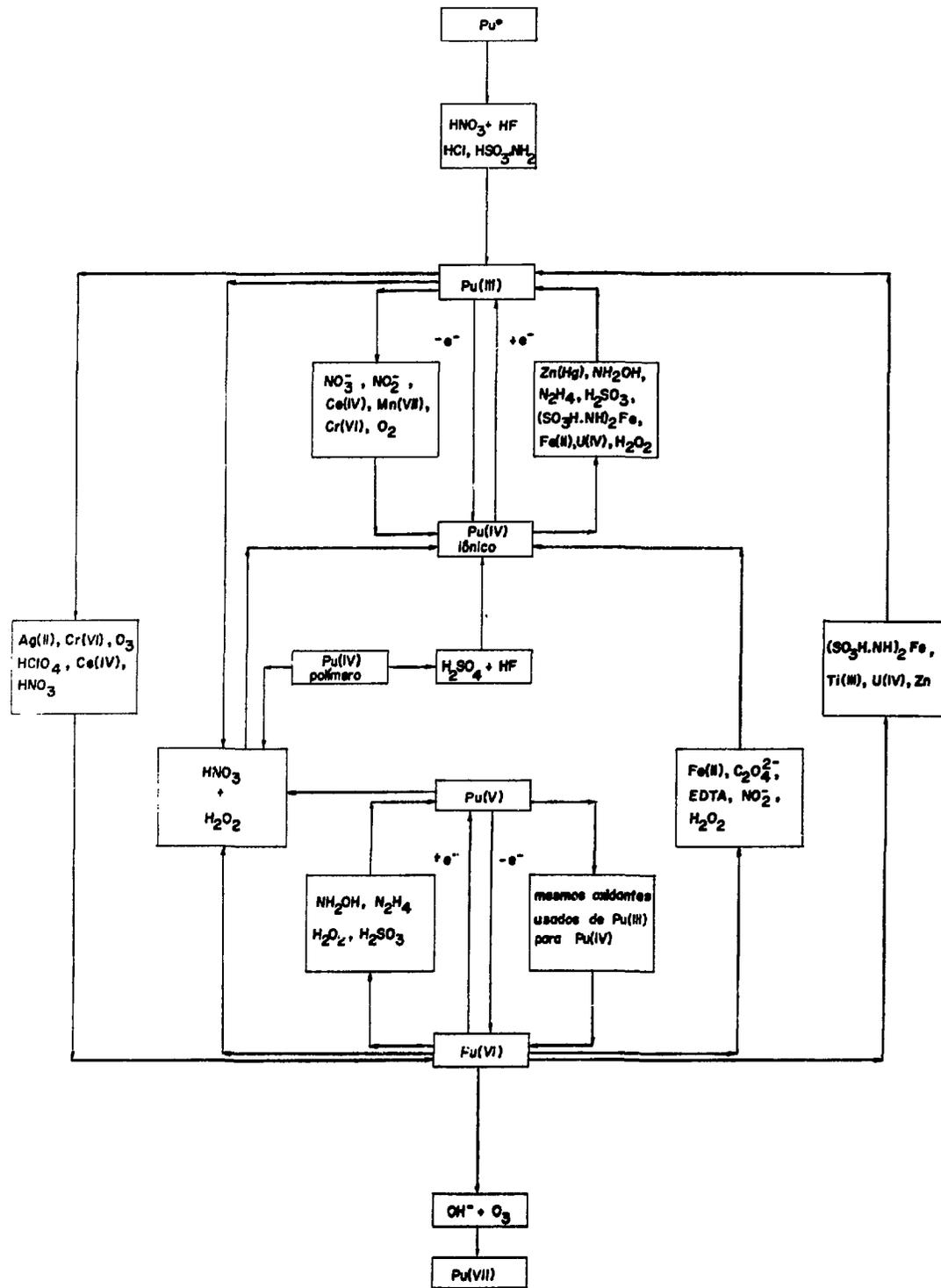
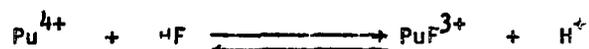


Figura 2 - Representação esquemática dos principais agentes químicos usados nos processos de oxidação-redução de plutônio em solução

Esta seqüência inverte-se, devido à tendência relativa para a formação de complexos de Pu(VI) com os ânions NO_3^- e Cl^- . A tendência de formação de complexos com o plutônio, apresentada pelo ânion F^- , será aproveitada na elaboração do processo de separação e purificação do plutônio, objeto deste trabalho.

II. 3. 2. 1 - Complexos de plutônio-IV com fluoreto

Pela primeira vez, suspeitou-se da existência de fluoreto-complexos de Pu(IV), ao se adicionar HF 2 M a uma solução contendo 2 g Pu(IV)/ℓ e HNO_3 1 M. Observou-se que não ocorria precipitação, a não ser na presença de outros cátions, tais como potássio ou amônio³². O fato começou a esclarecer-se quando dos estudos de McLANE⁷⁰, onde, por métodos espectrofotométricos e potenciométricos, determinou-se a razão HF/Pu(IV) em meios HNO_3 1 M e HCl 2 M. As constantes de equilíbrio para a reação:



com as devidas correções relativas às quantidades de cloreto e nitrato complexados são, $1,7 \times 10^4$ e $1,1 \times 10^4$, determinadas por técnicas espectrofotométricas e potenciométricas, respectivamente. Aparentemente, há um segundo ânion fluoreto nos complexos quando a relação HF/Pu(IV) aproxima-se de seis⁷⁰. É duvidosa a existência de ânions complexos de fluoreto de Pu(IV), do tipo PuF_5^- e PuF_6^{2-} , nas soluções nítricas contendo Pu(IV) e HF. Experimentos realizados com técnicas eletroquímicas mostraram que os fluoreto-complexos de Pu(IV) são predominantemente catiónicos⁷⁰.

Estas informações sobre o plutônio, aqui resumidas, serviram como ponto de partida para a parte experimental desta tese. Nela será estudada a interação de plutônio- HNO_3 -HF com Al_2O_3 .

CAPÍTULO III

ALUMINA

III. 1 - Propriedades do Al_2O_3 como adsorvente

De acordo com VESELÝ e PEKÁREK¹¹⁹, os óxidos hidratados de Al, Si e Fe(III), apresentam um mecanismo de sorção, presumivelmente, de troca iônica. Estes óxidos funcionam como trocador aniônico ou catiônico e sob determinadas condições, tem-se, simultaneamente, troca aniônica e catiônica.

No caso específico da alumina, suas características de troca iônica dependem do pH das soluções e da concentração do eletrólito presente ao meio, derivando-se daí, suas propriedades para a adsorção de íons¹⁰.

A alumina não se altera pela irradiação. Ao contrário, segundo JACIMOVIC⁵² e colaboradores, uma dose de irradiação gama entre 10^7 - 10^9 rad, aumenta sensivelmente a capacidade de adsorção do Al_2O_3 .

Substâncias do tipo Al_2O_3 apresentam um caráter altamente anfótero^{53,119}. Sua dissociação pode ser representada pelo esquema¹¹⁹:



onde M representa o átomo central. O esquema (1) é favorecido pela acidez do meio, supondo-se que a substância funcione como trocador aniônico. No esquema (2), tem-se meio alcalino e o mecanismo previsto é a troca catiônica. Próximo ao ponto isoelétrico do óxido²¹, a dissociação ocorre por intermédio de ambos os mecanismos, e pode-se ter troca aniônica e catiônica, simultaneamente.

Os conceitos emitidos pelos diversos autores consultados mostram claramente que o mecanismo da sorção de cátions pela alumina não está completamente estabelecido. Deduz-se apenas, como tendência geral, a existência de um mecanismo de troca iônica, nos processos de sorção de cátions em meio neutro ou alcalino.

III. 2 - Alumina como trocador inorgânico, na separação de espécies metálicas

Utiliza-se a alumina na separação de produtos de fissão⁹⁰; separação de urânio de produtos de fissão⁹¹; separação radioquímica de ¹⁴⁰La livre de carregador de ¹⁴⁰Ba 11.

ABRÃO² desenvolveu um método de separação de ²³⁴Th de soluções nítrico-fluorídricas de urânio natural. Neste processo, adsorve-se o ²³⁴Th, descendente do ²³⁸U, em alumina. Quando a coluna cromatográfica de alumina está carregada com o ²³⁴Th, funciona como um gerador de ^{234m}Pa; assim, pode-se utilizar este último radionuclídeo, de meia-vida curta (1,18 min), nas determinações de meia-vida e de tempo morto, nos cursos de treinamento.

Ainda utilizando a alumina, ABRÃO¹ desenvolveu um novo método de separação e concentração de tório e terras raras, a partir de soluções de nitrato de urânio. O método baseia-se na sorção do tório e terras raras, ao percolar-se soluções de nitrato, cloreto ou sulfato de urânio, contendo HF 0,3 M, através de uma coluna cromatográfica de Al₂O₃. O íon urânio não é retido. Esta última observação é de importância fundamental para o novo processo de separação de plutônio em presença de urânio, objeto deste trabalho, advindo deste fato a idéia da separação de microquantidades de plutônio presente em soluções nítricas.

Neste trabalho, dá-se continuação aos estudos que estão sendo desenvolvidos pelo grupo de reprocessamento do CEQ, visando o conhecimento da tecnologia de separação e purificação de actínidos. Visualizou-se também, a partir do trabalho referido no parágrafo anterior, a possibilidade de complexação do Pu pela ação dos íons fluorreto à semelhança do que ocorre com outros cátions, fato verificado posteriormente. A pesquisa bibliográfica não revelou a existência de métodos para a re-

tenção seletiva de plutônio no sistema $\text{HNO}_3\text{-HF-Al}_2\text{O}_3$.

Descreve-se a seguir o trabalho experimental efetuado durante o estudo de sorpção de ^{239}Pu em alumina. O novo método permite a recuperação de traços de plutônio existentes em soluções residuais provenientes das diversas fases do reprocessamento. O novo processo permite a recuperação praticamente total do plutônio existente nestas soluções, em operação simples, a baixo custo, tornando-o economicamente aceitável.

CAPÍTULO IVPARTI EXPERIMENTAL1.1 - Equipamentos

- espectrômetro alfa constituído de um detector de barreira de superfície, modelo BA-025-300-100, resolução de 25 KeV, câmara de vácuo, um analisador multicanal modelo 6240, outros acessórios e um teletipo para saída de dados. Procedência Ortec Inc. Co. Oak Ridge, U.S.A.
- espectrofotômetro de duplo feixe com registrador, modelo 356. Procedência Hitachi Perkin Elmer, Japão.
- unidade de titulação automática, modelo E475, provida de "dosimat" E535 e agitador magnético E549. Procedência Metrohm, Herisau, Suíça.
- extrações realizadas em funis de separação cilíndricos com dispositivo de agitação, composto de motor e haste de agitação de vidro ou aço inoxidável. Procedência Janke Kunkel, Alemanha Ocidental.
- termômetro, -10 a +120 °C, nº 9528. Procedência Arthur H. Thomas Co., U.S.A.
- lâmpada infravermelha, 120 V, 250 W. Procedência Philips do Brasil.
- anteparos metálicos para reflexão de calor.
- placa agitadora aquecedora. Procedência Corning do Brasil.
- colunas cromatográficas de vidro, 6mm de diâmetro interno por 220mm de comprimento.

- célula eletrolítica de lucite-iatão, fabricada na oficina mecânica do I.E.A. conforme projeto executado pelo grupo de reprocessamento do C.E.Q.
- fonte de alimentação para 0 a 7,5V e 0 a 3 A, modelo HP 62023B-DC; procedência: Hewlett Packard, U.S.A.

IV. 2 - Reagentes e materiais

IV. 2. 1 - Soluções de ^{239}Pu

Solução original: procedência Amersham/Searle Co, Illinois, U.S.A.; solução em meio HNO_3 0,5M. Código PIZ 52. Na Tabela VIII vêm-se as suas principais características nucleares.

TABELA VIII: Principais características nucleares do ^{239}Pu da solução original

DESIGNAÇÃO	VALORES
Mela-vida	$2,44 \times 10^4$ anos \pm 3%
Atividade específica nominal	10 $\mu\text{Ci/ml}$
Concentração	160 $\mu\text{g Pu/ml}$
Pureza isotópica	\sim 99%
Tipo de decaimento	alfa
Principais energias alfa ⁶⁴	5,16 MeV - 88% (pico duplo-"doublet") 5,11 MeV - 11%

Solução estoque 1

Obtida por diluição conveniente (1:10) da solução original, com

HNO_3 , resultando ao final um volume de 10 ml, com uma concentração de HNO_3 0,8 M. Concentração em ^{239}Pu : 16 $\mu\text{g/ml}$ e atividade específica 1 $\mu\text{Ci/ml}$.

Solução estoque 2

Obtida tomando-se 1 ml da solução estoque 1, diluindo-se a 100 ml com HNO_3 0,8 M. Todos os experimentos foram realizados a partir desta solução, após o ajuste conveniente dos outros componentes e da acidez nítrica. Concentração em ^{239}Pu : 0,16 $\mu\text{g/ml}$ e atividade específica 0,01 $\mu\text{Ci/ml}$.

A Tabela IX mostra os diversos tipos e composição das soluções de carga, utilizadas no desenvolvimento dos experimentos para estudo de sorção do ^{239}Pu no sistema $\text{HNO}_3\text{-HF-Al}_2\text{O}_3$, objeto deste trabalho.

Todas as soluções indicadas na Tabela IX, foram preparadas por adição dos componentes em balões volumétricos, resultando ao final a composição escolhida.

IV. 2. 2 - Alumina (Al_2O_3)

Utilizou-se óxido de alumínio 90, padronizado para análise por adsorção segundo BROCKMANN¹⁴, peso molecular 101,94, artigo 1097. Procedência E. Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental.

Preparo da coluna cromatográfica de alumina

Colocou-se, em um copo, uma quantidade de alumina suficiente para preencher a altura correspondente ao volume de 1 ml de uma coluna de vidro, diâmetro 6 mm e altura 220 mm. Lavou-se três vezes a alumina no copo com HNO_3 0,8 M, retirando-se os finos, após agitação da mistura. Em seguida juntou-se lentamente a alumina assim preparada, na coluna de vidro, contendo na sua base uma pequena quantidade de lã de vidro para evitar a passagem de grânulos de alumina pelos capilares. Finalmente condicionou-se a coluna percolando-se 30 ml de HNO_3 0,8 M.

TABELA - IX

Composição das soluções utilizadas nos experimentos de sorção de ^{239}Pu em Al_2O_3 (HNO_3 - 0,8M)

Estado de oxidação do ^{239}Pu	^{239}Pu (M)	$ \text{HF} $ (M)	$ \text{NO}_2^- $ (M)	$ \text{NH}_2\cdot\text{NH}_2 $ (M)	$ \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 $ (M)	$ \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} $ (M)	$ \text{Fe}(\text{II}) $ (M)	$ \text{HClO}_4 $ (M)	$ \text{U}(\text{VI}) $ (g/l)
1. III a VI	$1,7 \times 10^{-8}$	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
2. III a VI	$0,4 \times 10^{-8}$	0,1; 0,2; 0,3	"	"	"	"	"	"	"
3. III	$0,4 \times 10^{-8}$	0,1	"	0,1	"	0,1	"	"	"
4. VI	$0,4 \times 10^{-8}$	0,1	"	ausente	"	ausente	"	ajuste c/ ac. conc.	"
5. IV	$0,7 \times 10^{-8}$	0,1	0,01 e 0,03	"	"	"	"	ausente	"
6. IV	$1,6 \times 10^{-8}$	0,1	0,01	0,1	"	"	"	"	"
7. IV	$0,7 \times 10^{-8}$	0,1	0,15-0,02	ausente	0,002	0,1	"	"	"
8. IV	$0,7 \times 10^{-8}$	0,1	0,04	"	ausente	ausente	0,005	"	"
9. IV	$1,4 \times 10^{-8}$	0,1-0,3	0,04	"	"	"	0,005	"	48,4

IV. 2. 3 - 1-(Tenoil-(2'))-3,3,3-trifluoacetona (TTA)

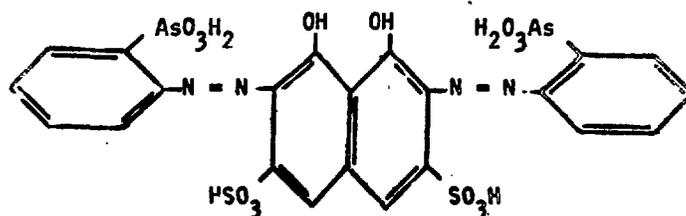
Usou-se $C_8H_5F_3O_2S$, peso molecular 222,19, código 88300, procedência Fluka, A.G., Buchs S.G., Suíça, nas extrações de plutônio das amostras de Influentes, efluentes, lavagens e eluídos dos experimentos de sorção de Pu em alumina.

Preparo da fase orgânica de extração TTA 0,5 M/xileno

Preparou-se por diluição adequada do TTA com xileno, grau analítico, peso molecular 106,17, código 8686, procedência E. Merck, Darmstadt; Alemanha Ocidental. Obteve-se a dissolução completa do TTA em xileno por agitação magnética. Após dissolução completa, transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 100 ml, acertando-se o volume com xileno.

IV. 2. 4 - Arsenazo III

Ácido 2,7-bis(2-arsônio-benzeno-azo)-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-dissulfônico, peso molecular 820,3.



Composto usado na determinação espectrofotométrica do plutônio, como será visto no item referente aos métodos analíticos. Procedência Carlo Erba, código 424281, Milano, Itália. Para a preparação de uma solução 0,005 M pesar 0,4062 g de arsenazo, dissolver com água destilada

zada e completar a 100 ml em balão volumétrico.

IV. 2. 5 - Ácido nítrico tratado com uréia

Este foi especialmente preparado para uso nas determinações espectrofotométricas dos estados de oxidação do plutônio.

O tratamento com uréia^{84,86} visa eliminar do ácido nítrico N_2O_3 e HNO_2 que interferem nas reações de redox do plutônio. Prepara-se este ácido juntando-se 1 g da uréia para cada 100 ml de HNO_3 concentrado. Agita-se fortemente e após 24 horas, filtra-se sobre funil de Gooch.

IV. 2. 6 - Solução de carregador de plutônio

O nitrato de tório, $Th(NO_3)_4$ - 5 μ g/100 ml, foi utilizado como carregador do Pu, nas eletrodeposições deste elemento. Esta solução de pureza nuclear foi preparada no Laboratório Analítico do Centro de Engenharia Química (C.E.Q.), do Instituto de Energia Atômica (I.E.A.).

IV. 2. 7 - Solução estoque de $UO_2(NO_3)_2$ = 100 g U/l, HNO_3 0,8 M e HF 0,3 M

Pesar cerca de 12 g de UO_3 (obtido no C.E.Q.) e transferir para um copo de 100 ml. Adicionar = 3,8 ml de HNO_3 concentrado (14,6 M) e, posteriormente, mais 5,5 ml deste mesmo ácido. Aquecer até dissolução completa, esfriar cuidadosamente e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml, juntando 6ml de HF 5 M. Completar o volume com água desionizada. Esta solução foi utilizada nos experimentos de sorção de plutônio em coluna de alumina, na presença de macroquantidades de urânio.

Esta solução estoque é percolada em uma coluna de vidro, diâmetro interno 10 mm, comprimento 250 mm, contendo 4 ml de alumina

cromatográfica. Este tratamento visa a eliminação do tório-234, de conformidade com a técnica indicada por ABRÃO¹, evitando-se assim a interferência daquele radioisótopo, no estudo da sorção de Pu na presença de macroquantidades de urânio. Após a percolação da solução na coluna de alumina, determinou-se a acidez livre e a concentração de urânio presente. Esta solução tinha 98,8 g U/litro. A partir desta solução estoque de nitrato de urânio foram preparadas as soluções influentes contendo urânio, por acerto dos outros componentes e diluição adequada.

IV. 2. 8 - Outros reagentes

HNO₃, HF, (CH₃)₂CO, HClO₄, FeSO₄.7H₂O, NaNO₂, Al(NO₃)₃.9H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, H₂NCO.NH₂, NH₂.NH₂.H₂O, NH₂OH.HCl, NH₄OH e NH₄Cl, todos de grau analítico. Água bidistilada e desionizada.

IV. 2. 9 - Discos para eletrodeposição de plutônio

Utilizaram-se, nas eletrodeposições do plutônio, discos de latão com revestimento de níquel espelhado, de diâmetro 45 mm e espessura 0,8 mm. Procedência Berse Artigos para Laboratório Ltda, São Paulo.

IV. 3 - Métodos analíticos

O controle analítico dos experimentos se fez por espectrometria alfa do ²³⁹Pu, medindo-se sua energia de decaimento no pico de 5,16 MeV.

IV. 3. 1 - Preparação das amostras de ²³⁹Pu para espectrometria alfa. Técnica de eletrodeposição

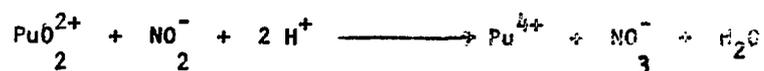
Fez-se o controle dos influentes, efluentes, lavagens e eluídos dos experimentos de sorção de ²³⁹Pu em coluna de alumina, por espec-

trometria alfa. As amostras para contagem alfa foram preparadas utilizando-se a técnica de eletrodeposição de actinídeos^{3,4,35,95}.

Durante as primeiras medições surgiu um problema relacionado com as eletrodeposições realizadas com soluções puras de plutônio e outras provenientes do processamento na coluna de alumina. Observou-se que nestas últimas, quando o íon fluoreto estava presente, dáva-se um deslocamento no pico de contagem e as eletrodeposições não apresentavam uniformidade de película, mostrando-se esbranquiçadas, podendo-se retirar facilmente o depósito formado sobre o disco. Admitiu-se que o fato deveria ter sido provocado pela facilidade de complexação do íon fluoreto pelo alumínio dissolvido do Al_2O_3 . Neste caso, supõe-se, formavam-se colóides nas soluções e estes eletrodepositavam-se no cátodo.

Um levantamento da literatura existente revelou a necessidade absoluta, nas soluções do actinídeo a ser eletrodepositado de máxima pureza, traduzindo-se pela ausência de impurezas nas soluções de Pu. Dentre os métodos mais utilizados na separação e purificação de plutônio para fins analíticos, destaca-se a extração de Pu(IV) com TTA / xileno^{77,89,120}, de elevada eficiência.

A seguir descreve-se a adaptação feita a partir do método convencional⁷⁷ usado na extração do Pu-IV com TTA/xileno. O método baseia-se na transformação dos estados de oxidação do plutônio em solução, em meio HNO_3 0,6-0,8 M, ao estado IV, pela ação do íon nitrito, seguido de extração do plutônio com TTA 0,5 M/xileno e posterior reversão do plutônio extraído para uma fase aquosa constituída por HNO_3 10 M. O íon nitrito reduz Pu(VI) para Pu(IV) e oxida Pu(III) para Pu(IV)⁶⁵:



Utilizou-se este princípio no preparo das soluções para eletrodeposição do ^{239}Pu contido nos influentes, efluentes, lavagens e eluatos dos experimentos de sorção de plutônio em coluna cromatográfica de

alumina. A seguir descreve-se o método.

IV. 3. 1. 1 - Extração de Pu(IV) dos influentes, efluentes, lavagens e eluídos da coluna cromatográfica de Al_2O_3 com TTA 0,5M/xileno

As amostras dos influentes, efluentes, lavagens e eluídos, provenientes dos experimentos em coluna de alumina, são recolhidos em balões volumétricos de 5 e de 10 ml. Aquece-se o balão com a solução a 80°C, durante 15 minutos, com a finalidade de iniciar a redução do plutônio e destruir qualquer polímero deste elemento, resfriando-se a seguir. Junta-se ao balão, 0,2 ml de nitrato de alumínio 2 M, o qual funciona como complexante, quando presentes íons fluoreto, fosfato, sulfato ou oxalato. Junta-se então, 0,1 ml de nitrato de sódio 1,5 M, agitando-se suavemente por um minuto. Completa-se assim a transformação de todo o plutônio ao estado de oxidação IV, condição fundamental para sua extração com TTA 0,5 M/xileno e reversão com HNO_3 10 M.

Transfere-se o conteúdo do balão para um tubo cilíndrico de vidro, capacidade 30 ml, provido de torneira para separação das fases, onde executa-se a extração e reversão do plutônio. As condições experimentais são mostradas na Tabela X. Filtra-se a fase aquosa de reversão em papel de filtro seco, tendo-se então uma solução de plutônio com a pureza requerida para sua eletrodeposição.

TABELA X: Extração e reversão do ^{239}Pu , nas amostras dos experimentos em coluna de alumina (sistema HNO_3 -HF- Al_2O_3)

C O N D I Ç Õ E S		
1ª EXTRAÇÃO	2ª EXTRAÇÃO	REVERSÃO
TTA 0,5 M/xileno	TTA 0,5 M/xileno	HNO_3 10M
Relação de volumes		
2 FA: 1 FO	2 FA: 1 FO	1 FA: 1 FO
Tempo de contacto:		
15 minutos	1 minuto	15 minutos
Velocidade de agitação:		
1400 rpm	1400 rpm	1400 rpm
Contagem do ^{239}Pu na FA de alimentação = Contagem de ^{239}Pu na FA de reversão		
FA = fase aquosa	a	FO = fase orgânica

IV. 3. 2 - Eletrodeposição do ^{239}Pu

Nas eletrodeposições do ^{239}Pu resultante dos experimentos aqui descritos utilizou-se a técnica de WENZEL & HERZ¹²². O equipamento utilizado compunha-se de: fonte de tensão, célula de eletrodeposição e disco de eletrodeposição. Por esta técnica, o plutônio presente nas soluções influente, efluente, lavagem e eluído, previamente purificado por extração com TTA, conforme descrito, deposita-se quantitativamente sobre um disco com alma de latão e revestimento de níquel espelhado, na face de contacto com a solução.

O disco metálico é lavado duas vezes com acetona, para retirar qualquer vestígio de gordura na sua superfície. Seca-se o disco e coloca-se o mesmo sobre o suporte de latão da célula de eletrodeposição, que neste momento encontra-se aberta. Fecha-se a célula, aparafusando-se o cilindro de lucite no suporte de latão. A seguir adicionam-se cloreto de amônio (eletrólito), nitrato de tório (carregador de plutônio) e a solução amostra de plutônio. Antes de iniciar a eletrodeposição coloca-se a tampa superior da célula de lucite. No centro desta tampa encontra-se engastado um fio de platina que serve de ânodo. Prende-se os dois contactos da fonte de alimentação, um na base de latão da célula (cátodo) e o outro no fio de platina. Liga-se então a fonte, dando-se início à eletrodeposição. A Figura 3 mostra o arranjo utilizado.

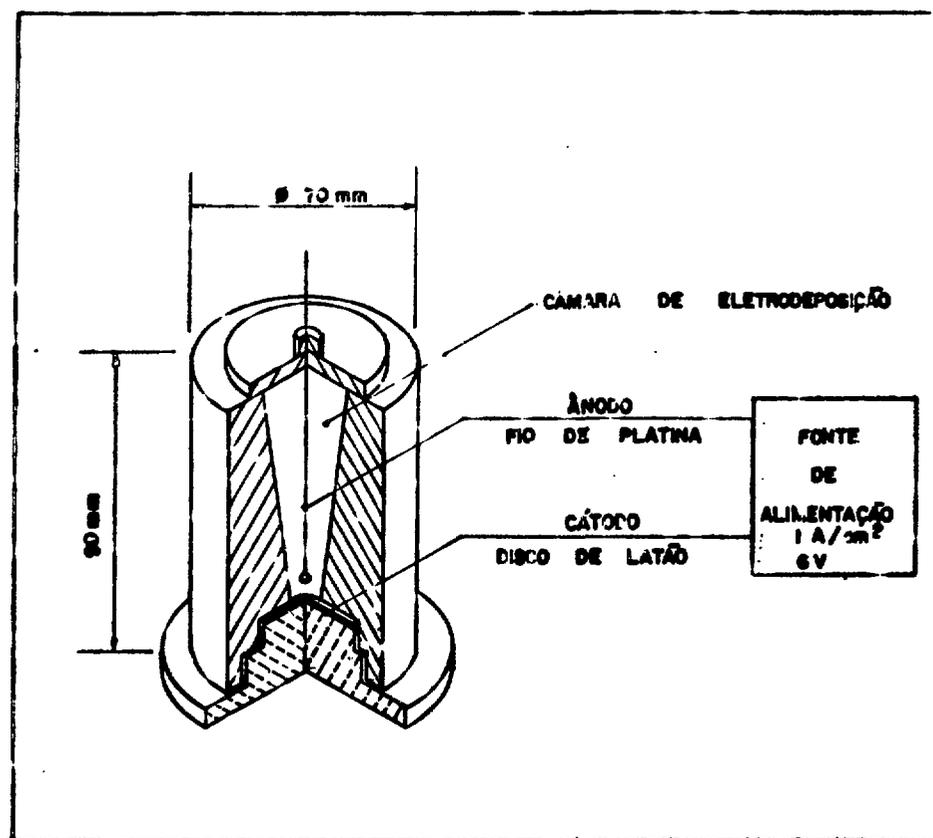


Figura 3 - Esquema da célula eletrolítica

Na Tabela XI mostram-se as condições operacionais da eletrodeposição do ^{239}Pu originário dos experimentos realizados.

TABELA XI: Condições para a eletrodeposição de ^{239}Pu

Volume da célula eletrolítica	cerca de 15 ml
Amostra de plutônio	0,25 ml
Carregador: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 50 mg Th/l	100 μl
Ânodo	fio de platina: diâmetro 1,2 mm com terminal circular de diâmetro 5,6mm
Cátodo	disco de latão com espelho de níquel
Diâmetro do cátodo	1 cm
Distância entre os eletrodos	0,5 cm
Eletrólito	5 ml de NH_4Cl saturado, pH = 1
Corrente	1 A/cm^2
Voltagem	6 V
Tempo de deposição	30 minutos
Fixador	NH_4OH concentrado
Tempo de fixação	1 minuto
Volume do fixador	1 ml

IV. 3. 2. 1 - Controle do ^{239}Pu por espectrometria alfa

Fez-se o controle do ^{239}Pu em todas as fases do trabalho experimental por espectrometria alfa. Efetuaram-se as medidas baseando-se nas intensidades da energia de 5,16 MeV do ^{239}Pu (88% de abundância), expressas em contagens por 2000 segundos na área integrada deste pico. As amostras para tais medidas foram preparadas pela técnica de eletrodeposição, descrita no item anterior. A Figura 4 mostra o espectro de ^{239}Pu de uma das soluções carga usadas nos experimentos.

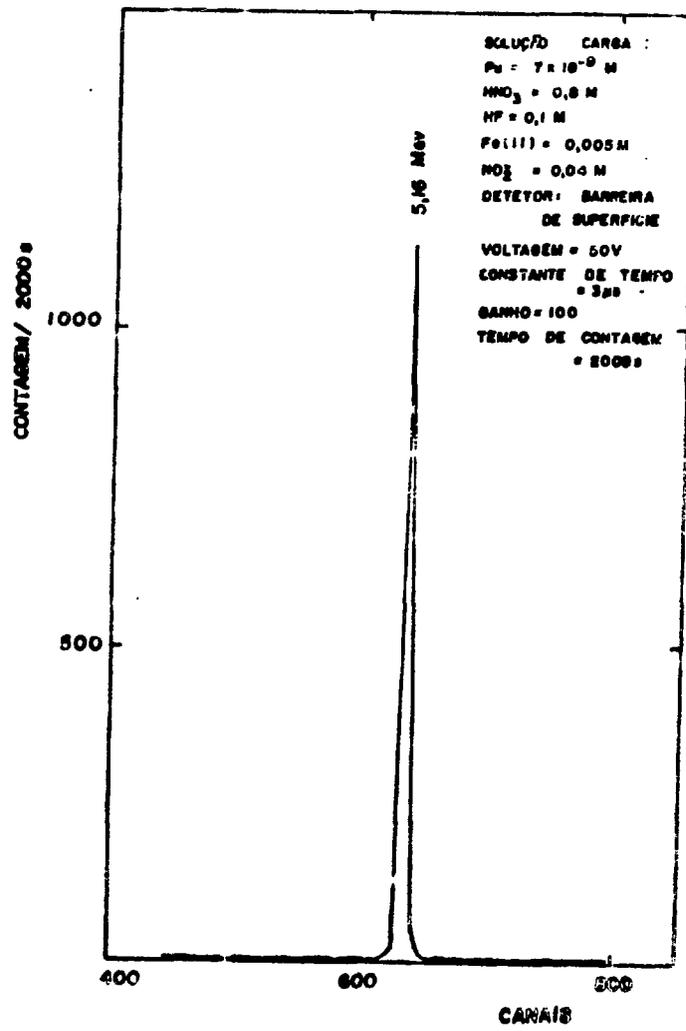


Figura 4 - Espectro alfa de ²³⁹Pu na solução influente

IV. 3. 3 - Determinação dos estados de oxidação do plutônio em solução, por espectrofotometria de absorção

A determinação dos estados de oxidação do plutônio em solução realiza-se por métodos eletroquímicos^{121,19} ou por métodos espectrofotométricos¹⁷. Os primeiros requerem u'a massa de plutônio igual ou superior a microgramas¹²¹. Os métodos espectrofotométricos podem se desenvolver com soluções contendo plutônio em quantidades inferiores a microgramas. Esta possibilidade advém da facilidade de reação entre as espécies complexas de plutônio e reagentes orgânicos cromóforos, como: sal sódico do ácido 1-(o-arsônio-fenil-azo)-2-naftol-3,6-dissulfônico (thoron)⁸⁷, sal trissódico do ácido 2-(o-arsônio-fenil-azo)-1,8-di-hidróxi-naftaleno-3,6-dissulfônico (arsenazo I)⁸⁷ e o ácido 2,7-bis(2-arsônio-benzeno-azo)-1,8-di-hidróxi-naftaleno-3,6-dissulfônico (arsenazo-III)⁸⁴.

Neste trabalho, determinou-se o estado de oxidação do plutônio nas soluções experimentais por reação com arsenazo-III⁷⁸ em meio nítrico, segundo o método de NEMODRUK & colaboradores^{83,84,85,86,87} modificado pela equipe de reprocessamento, do C.E.Q. do I.E.A.. O método baseia-se na reação do Pu(III), Pu(IV) e Pu(VI) com arsenazo-III, dando bandas de absorção em diferentes comprimentos de onda.

IV. 3. 3. 1 - Espectro de absorção de Arsenazo-III-Pu(IV)

Tomou-se uma alíquota de 100-200 ng (nanogramas) de plutônio em HNO₃ 0,8 M. Colocou-se em um balão volumétrico de 10 ml, juntando-se HNO₃ recém tratado com urêa, de maneira a se obter uma concentração final de HNO₃ 5-6M. Adicionaram-se 250 µl (microlitros) de sulfato de ferro(II) 0,2 M, para reduzir todo o plutônio a Pu(III). Em seguida, juntaram-se, lentamente 250 µl de solução nitrito de sódio 1,5 M, oxidando-se todo o Pu(III) a Pu(IV). Desenvolveu-se a coloração por adição de 500 µl de arsenazo-III 1,25x10⁻⁴ M, levando-se o volume a 10 ml com água desionizada. Após cinco minutos registrou-se o espectro do complexo arsenazo-III-Pu(IV), usando-se como referência uma solução de arsenazo-III 6,25 x 10⁻⁶ M.

Na Figura 5 tem-se dois espectros. No primeiro, observam-se as bandas de absorção ($\lambda_1 = 660$ nm e $\lambda_2 = 613$ nm) do complexo arsenazo-III-Pu(IV) em meio nítrico 5 M, tendo como referência solução de arsenazo-III. No outro espectro (nº 2), mostra-se a banda de absorção ($\lambda = 537$ nm) da prova em branco dos reagentes.

IV. 3. 3. 2 - Espectro de absorção de Arsenazo-III-Pu(III)

Tomou-se uma alíquota de 100-200 ng de plutônio em meio nítrico 0,8 M. Colocou-se num balão volumétrico de 10 ml, juntando-se HNO_3 recém tratado com uréia, de maneira a se obter ao final uma solução de HNO_3 0,1 a 0,2 M. Adicionaram-se 250 μl de sulfato de ferro(II) 0,2 M, para reduzir todo o plutônio a Pu(III). Agitou-se o conteúdo do balão e, em seguida, desenvolveu-se a coloração por adição de 1 ml de arsenazo-III $1,25 \times 10^{-4}$ M. Completou-se o volume com água desionizada. Após cinco minutos registrou-se o espectro do complexo arsenazo-III-Pu(III), usando-se como referência uma solução de arsenazo-III $1,25 \times 10^{-5}$ M.

Na Figura 6 observam-se as bandas de absorção ($\lambda_1 = 672$ nm e $\lambda_2 = 610$ nm) do complexo arsenazo-III-Pu(III) em meio nítrico 0,1 M, com referência à solução de arsenazo-III.

IV. 3. 3. 3 - Espectro de absorção de Arsenazo-III-Pu(VI)

Para obtenção da solução de Pu(VI) tomou-se uma alíquota de 100-200 nanogramas de plutônio em HNO_3 0,8 M. inicialmente reduziu-se todo o plutônio da alíquota a Pu(III), usando-se 250 μl de sulfato de ferro(II) 0,2 M. Após a reação juntaram-se 250 μl de nitrito de sódio 1,5 M para a oxidação do Pu(III) a Pu(IV). Este, por adição de HClO_4 concentrado e evaporação à secura por duas vezes, permitiu a obtenção de solução de Pu(VI), após retomar-se o resíduo da digestão perclórica com HNO_3 1,2 M pré-tratado com uréia. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 5 ml, juntando-se 1 ml de solução de arsenazo-III $1,25 \times 10^{-4}$ M. O espectro do complexo arsenazo-III-Pu(VI) foi registrado após 15 minutos, usando-se como referência uma solução de arsenazo-III $0,25 \times 10^{-4}$ M. Na Figura 7 nota-se que o pico de máxima absorção do complexo arsenazo-III-Pu(VI) situa-se em 646-648 nm.

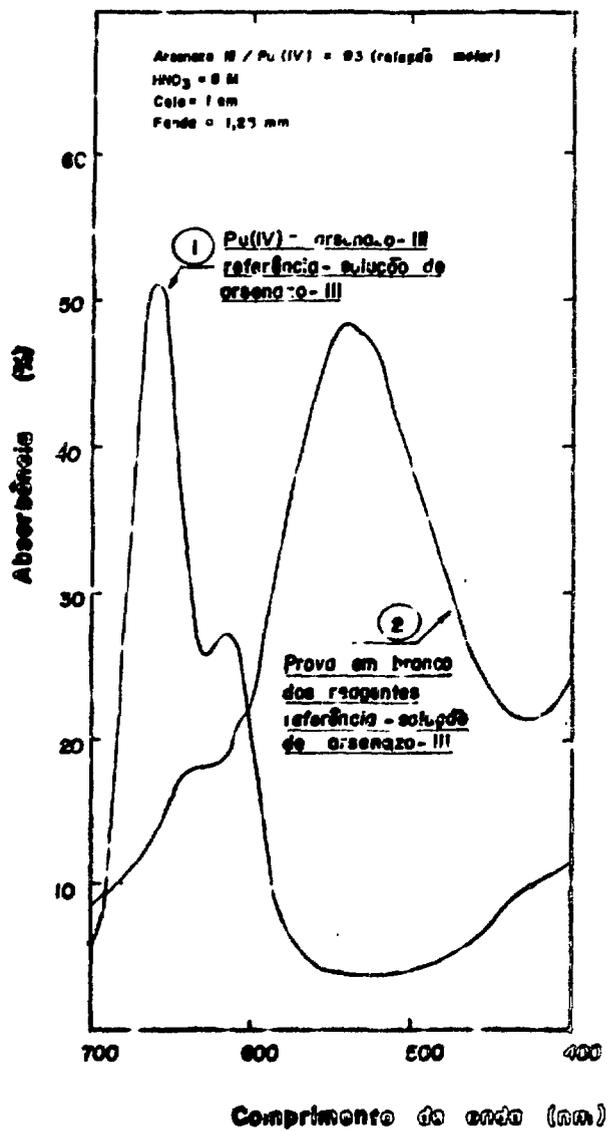


Figura 5 - Espectro de absorção do complexo Arsenazo-III-Pu(IV)

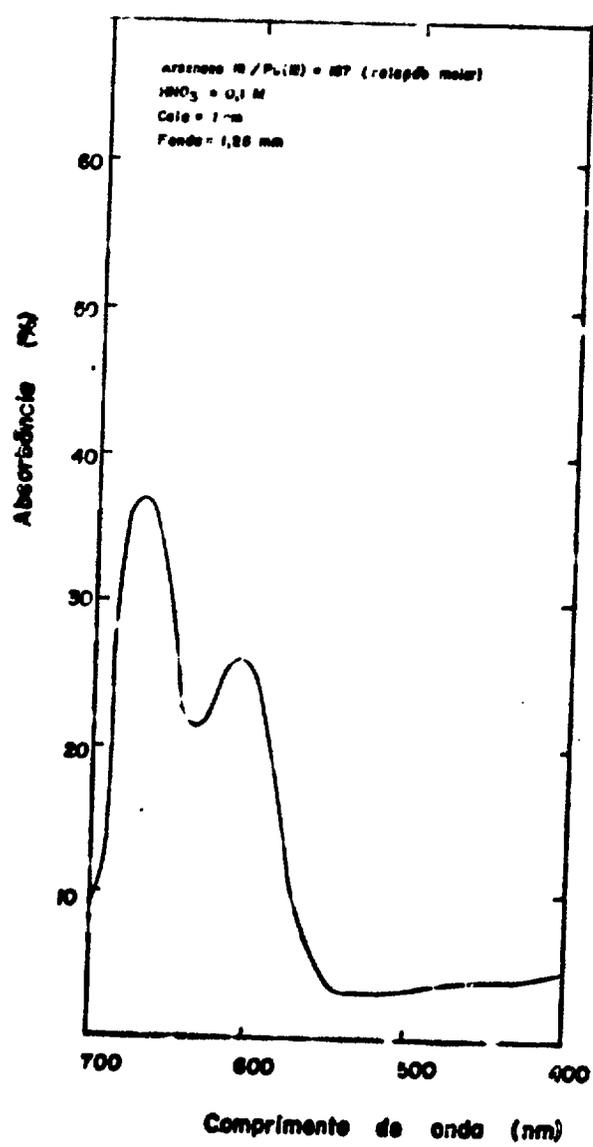


Figura 6 - Espectro de absorção do complexo Arsenazo-III-Pu(III)

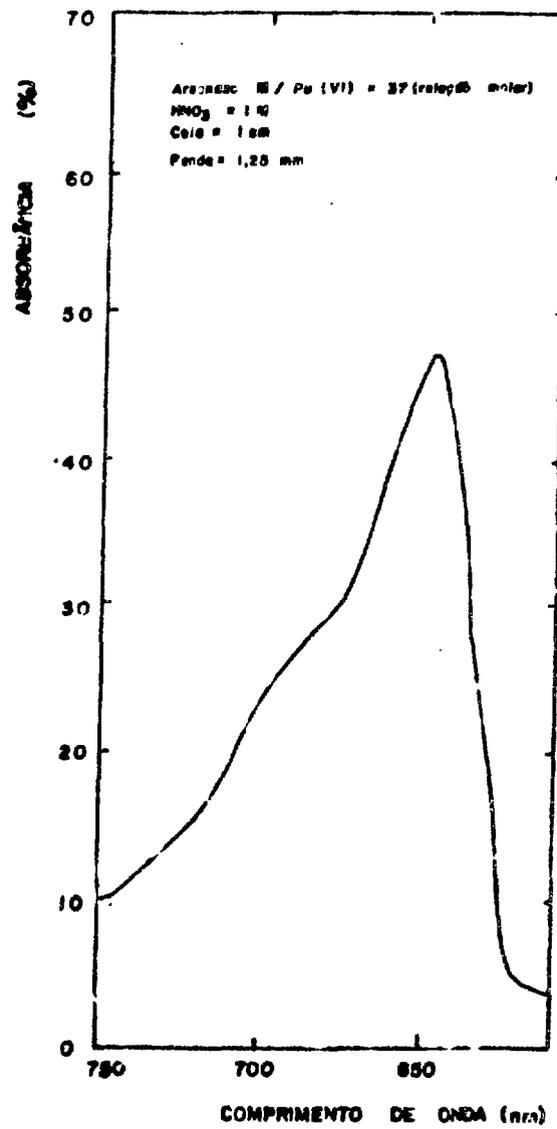
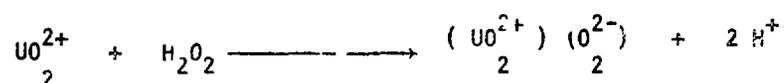


Figura 7 - Espectro de absorção do complexo Arsenazo-III-Pu(VI)

IV. 3. 4 - Determinação potenciométrica de urânio por titulação indireta

O método analítico baseia-se na reação:



onde o ácido livre é titulado calimetricamente¹⁵.

Em meio fracamente ácido o íon urânio UO_2^{2+} , mostra forte tendência à hidrólise. Assim, para contornar o problema, antes da titulação faz-se uma complexação do UO_2^{2+} com oxalato de potássio 100% em excesso, em pH 5-6. O ácido livre é titulado até o ponto de equivalência com NaOH.

Após a complexação do urânio e neutralização do ácido livre é que se faz a reação do íon urânio com H_2O_2 , titulando-se com NaOH o ácido liberado, correspondente à massa de urânio presente na solução.

Segundo este método determina-se urânio na faixa de 10-100 mg. Na complexação com oxalato usa-se uma proporção de 0,1 ml de solução de oxalato de potássio 2,5 M para cada 10 mg de urânio, ajustando-se o pH entre 5-6 com HNO_3 ou NH_4OH . Para cada 10 mg de U adicionam-se 10 μl de H_2O_2 30 volumes. Cada 1 ml de NaOH 0,1 M gasto na neutralização do ácido liberado na reação corresponde a 11,9 mg de U. O ponto de equivalência é determinado potenciometricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro-calomelano.

Todas as determinações de urânio realizaram-se segundo o método descrito, usando-se um titulador automático e obtendo-se os volumes exatos de NaOH consumido, por meio do nomograma de Fortuin⁴⁴.

Comparando-se este método, com aquele da titulação volumétrica redox com dicromato de potássio e difenilamina como indicador⁷¹ utilizado nas determinações de urânio no Laboratório Analítico do C.E.Q., verifica-se um erro de $\pm 1\%$.

IV. 4 - Sorção de plutônio em alumina: procedimento

O estudo do comportamento de sorção do plutônio em Al_2O_3 , a partir de suas soluções contendo HNO_3 e HF , realizou-se em três operações distintas, a saber:

- a) Preparação e carga da coluna cromatográfica de alumina
- b) Lavagem da coluna após a carga com plutônio
- c) Eluição do plutônio retido na coluna.

Em todas as fases dos experimentos retiraram-se amostras dos influentes (5 ml), dos efluentes (1,2,3 e 5 ml), da solução de lavagem da coluna (5 ml) e dos eluídos (1,2,3,5 e 10 ml) para fins de controle de processo. Estas amostras foram aquecidas 15 minutos a $80^\circ C$ (eliminação dos polímeros de plutônio). A seguir, na fase preparatória para extração do Pu-IV com TTA 0,5 M/xileno adicionaram-se 200 μl de nitrato de alumínio 2M (necessário quando existe íons fluoreto) e 200 μl de nitrato de sódio 1,5 M (transformação do plutônio ao estado de oxidação IV). Procedeu-se em seguida, à extração com TTA 0,5 M/xileno e reversão, conforme o método descrito (§IV. 3. 1. 1). Posteriormente fez-se a eletrodeposição do plutônio contido nas amostras, de acordo com o método referido (§IV. 3. 2) e, finalmente, o controle por contagem alfa total do plutônio, conforme indicado em IV. 3. 2. 1.

IV. 4. 1 - Preparação e carga da coluna cromatográfica de alumina

Utilizou-se Al_2O_3 cromatográfico como material suporte, numa coluna de vidro, diâmetro interno 6 mm por 220 mm de comprimento. A alumina foi previamente lavada três vezes com HNO_3 0,8 M, retirando-se os finos. Em seguida, aferiu-se, na coluna, uma altura correspondente ao volume de 1 ml, procedendo-se então, à preparação final, descarregando a alumina em suspensão aquosa, diretamente dentro da coluna, até atingir o volume de 1 ml, pela sedimentação da mesma. Fez-se então o condicionamento da coluna, para receber o influente contendo plutônio, percolando-se 30 ml de HNO_3 0,8 M. A coluna encontra-se pronta para o estudo da sorção de plutônio em alumina.

As soluções de carga, contendo plutônio, HNO_3 0,8 M, HF e agentes redutores ou oxidantes, encontram-se especificados na Tabela IX (SIV. 2. 1). Os volumes das soluções de carga, variaram, dependendo da finalidade do experimento, de 10 a 25 ml. Percola-se a solução de carga, contendo plutônio, com vazão de cerca de $1,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Estudou-se a sorção do plutônio na alumina, na ausência ou presença de íons fluoreto e ainda com ou sem íons redutores ou oxidantes, separadamente, variando-se para isso a composição das cargas.

IV. 4. 2 - Lavagem da coluna após a carga com plutônio

Nos experimentos iniciais, usou-se na lavagem da coluna de alumina, uma solução HNO_3 0,8 M-HF 0,1 M. Posteriormente, em alguns experimentos, reduziu-se a concentração de HF a 0,05 M. Como os resultados foram melhores, manteve-se até o final do trabalho, como solução de lavagem, HNO_3 0,8M-HF 0,05 M. A vazão de percolação de lavagem, manteve-se aproximadamente igual à da carga. O volume da solução de lavagem, em todos os experimentos, foi de 5 ml.

IV. 4. 3 - Eluição do plutônio da coluna de Al_2O_3

Fez-se a eluição do plutônio retido no Al_2O_3 , percolando-se HNO_3 3 M- FeSO_4 0,005 M, a frio ou a 50°C . Esta solução eluente foi escolhida após o estudo detalhado das soluções nítricas de várias molaridades (1 a 6 M), contendo Fe(II) como redutor. O volume do eluente variou de 20 a 50 ml. A vazão empregada nas eluições situou-se na faixa de 1,0 a $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Utilizou-se o Fe(II) para reduzir o plutônio retido, melhor redutor encontrado, conforme os experimentos exploratórios. A redução do plutônio retido a Pu(III), pela ação do Fe(II), facilita sobremaneira a eluição deste elemento.

O comportamento de sorção do plutônio em alumina foi estudado inicialmente na ausência de HF e de urânio. Em seguida estudou-se a sorção deste elemento na presença de fluoreto, com fluoreto e agentes redutores, com fluoreto e oxidantes e, finalmente, com soluções influen-

tes contendo traços de plutônio, fluoreto, agentes redutores ou oxidantes e macroquantidades de urânio. Em todos os experimentos observou-se a seguinte seqüência de operações: carga, lavagem e eluição.

IV. 5 - Cálculo do fator de descontaminação, porcentagem de retenção e porcentagem de eluição de plutônio

Os fatores de descontaminação (F.D.), a porcentagem de retenção (%.R.) e a porcentagem de eluição (%.E.) de plutônio na coluna de alumina, foram calculados do seguinte modo:

$$F.D. (Pu) = \frac{A_{\text{influyente}}}{A_{\text{efluente}} + A_{\text{sol. lavagem}}}$$

$$\%.R. (Pu) = \frac{A_{\text{influyente}} - (A_{\text{efluente}} + A_{\text{sol. lavagem}})}{A_{\text{influyente}}} \times 100$$

$$\%.R. (Pu) = \frac{A_{\text{eluido}}}{A_{\text{influyente}} - (A_{\text{efluente}} + A_{\text{sol. lavagem}})} \times 100,$$

onde,

$A_{\text{influyente}}$ = atividade total da solução carga expressa em contagens/2000 s (na área integrada do pico de 5,16 MeV, detector de barreira de superfície)

A_{efluente} = atividade total da solução efluente

$A_{\text{sol. lavagem}}$ = atividade total da solução de lavagem

A_{eluido} = atividade total da solução eluente no eluído

C A P Í T U L O V

DADOS EXPERIMENTAIS

V. 1 - Retenção de plutônio em coluna de Al_2O_3

V. 1. 1 - Sistema alumina-plutônio- HNO_3

O primeiro estudo realizado neste trabalho foi o da verificação do comportamento do plutônio em meio HNO_3 em colunas de Al_2O_3 cromatográfico. Este experimento desenvolveu-se por percolação de 25 ml de ^{239}Pu em HNO_3 0,8 M, com atividade alfa 55000 ± 235 contagens/2000s/ml, em 1 ml de Al_2O_3 . A atividade do plutônio-239 refere-se à contagem alfa na área integrada do pico de 5,16 MeV. O controle da atividade de ^{239}Pu nos efluentes e na solução de lavagem (5 ml de solução de HNO_3 0,8 M) mostrou que, somente cerca de 1% do plutônio é retido na coluna, conforme os valores da Tabela XII.

TABELA XII: Retenção de plutônio no sistema Al_2O_3 - HNO_3 0,8M

EXPERIMENTO Nº	% R. (^{239}Pu)
1	1,8
2	1,0
3	0,8
4	0,9
5	1,1

Na Figura 8 vê-se a correspondente curva de quebra ("break through" = B.T.)

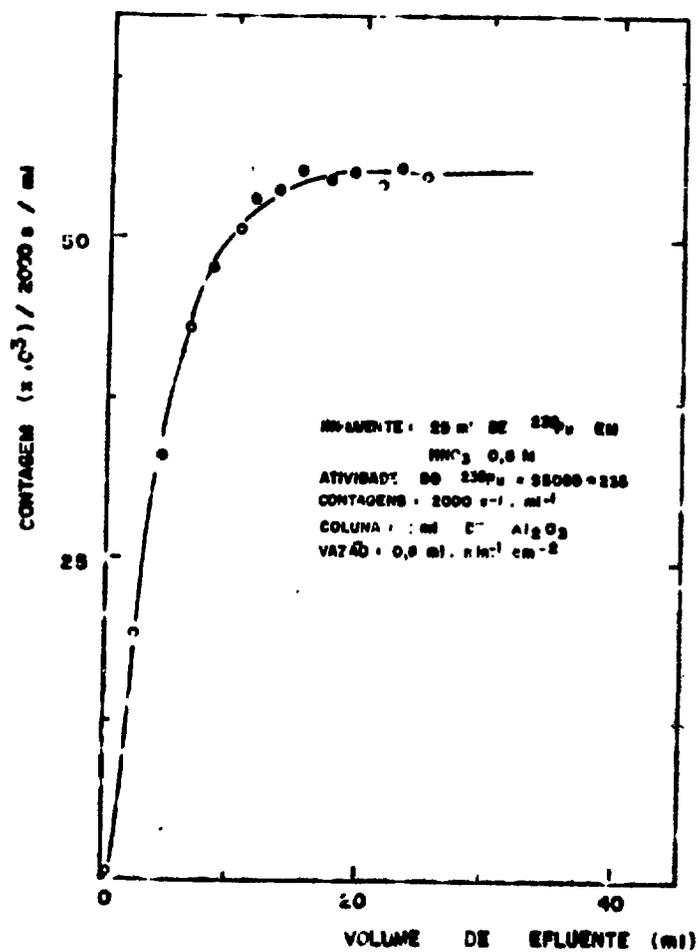


Figura 8 - Curva de quebra de plutônio em coluna de Al₂O₃

Nota-se nestes experimentos que a retenção do plutônio em Al_2O_3 , a partir de suas soluções de ácido nítrico é baixa. Pensou-se que a adição de um complexante à solução influente ocasionaria a sorção do plutônio, de forma similar à do tório e dos elementos das terras raras, conforme descrito por ABRÃO¹. De acordo com esta hipótese passou-se à adição de íons fluoreto às soluções influentes, nos experimentos seguintes.

V: 1. 2 - Influência do íon fluoreto na fixação do plutônio em coluna de alumina

Fizeram-se estes experimentos com soluções influentes de plutônio com atividade de 100000 ± 316 contagens/2000 μ /10 ml, HNO_3 na concentração de 0,8 M e HF variando no intervalo de 0,1 a 0,3 M.

Na Tabela XIII observa-se que a porcentagem de retenção do plutônio independe da concentração de HF (intervalo de 0,1 a 0,3 M) no influente. Os valores de retenção do plutônio em 1 ml de Al_2O_3 , de soluções carga em HNO_3 0,8 M-HF 0,1 a 0,3 M, situam-se ao redor de 85% e, portanto, demonstram que a adição de fluoretos nas soluções nítricas de plutônio contribuem para a sua retenção em Al_2O_3 . Esta propriedade será explorada para a retenção de traços de plutônio em grandes volumes de soluções residuais e de soluções contendo macroquantidades de urânio.

TABELA III: Efeito da concentração de HF sobre a retenção de plutônio em coluna Al_2O_3 . Coluna: diâmetro interno 6 mm, 1 ml Al_2O_3

HF (M)	F.D. (^{239}Pu)	% R. (^{239}Pu)
0,1	7,0	85,7
0,1	6,9	85,5
0,1	7,2	86,1
0,2	6,4	84,4
0,2	6,5	84,8
0,3	9,5	89,6
0,3	9,5	89,4

V. 1. 3 - Efeito do estado de oxidação do plutônio na sua retenção em coluna de alumina

Como a retenção do plutônio por complexação com HF não foi total, pensou-se que a adição de um agente redutor ou oxidante à solução influente, modificaria a complexação do plutônio em um dos seus estados de oxidação usuais, ou seja, de Pu(III), de Pu(IV) ou de Pu(VI).

Fixou-se em 0,1 M a concentração de ácido fluorídrico na solução de plutônio. Escolheu-se tal concentração de HF, por ser suficiente para complexar o plutônio existente nas soluções influentes ($Pu^{VI}O^{-8}M$). Por outro lado, nesta concentração de HF pode-se usar colunas convencionais de vidro, sem danos por corrosão e evitar dissolução significativa do próprio óxido de alumínio.

Os agentes redutores e oxidantes usados nos experimentos foram os seguintes: hidrazina ($NH_2.NH_2$), cloridrato de hidroxilamina ($NH_2.OH.HCl$), nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$), sulfato ferroso ($FeSO_4$) e nitrito de sódio ($NaNO_2$). Tais reagentes foram usados isoladamente ou juntos, dependendo da finalidade desejada. A fixação do plutônio na alumina se fez em um único estado de oxidação por experimento, reduzindo-se ou oxidando-se diretamente o plutônio da solução ao estado desejado. Em vários experimentos de retenção do plutônio no estado IV, inicialmente fez-se uma redução a Pu-III e em seguida oxidou-se a Pu-IV. Este procedimento permite a obtenção de todo o plutônio da solução sob a forma de Pu(IV) confirmado por intermédio do registro do espectro do complexo arsenazo-III-Pu(IV).

As soluções de Pu(VI) foram preparadas por evaporação da solução nítrica com ácido perclórico concentrado, por duas vezes, retomando-se o resíduo em HNO_3 na concentração desejada, conforme descrito no item IV. 3. 3. 3. Fez-se o controle do estado de oxidação da solução obtida por complexação com arsenazo-III e registro do espectro de absorção.

Na Tabela XIV mostram-se os tipos de experimentos, os agentes redutores ou oxidantes neles empregados e os resultados expressos como fator de descontaminação de ^{239}Pu e porcentagem de plutônio retido na

coluna de alumina. Estes experimentos foram feitos na ausência de urânio.

TABELA XIV: Efeito do estado de oxidação do plutônio sobre sua retenção em coluna de Al_2O_3 . Influyente: $^{239}Pu \sim 100000 \pm 316$ contagens/2000 s/10 ml; $HNO_3 = 0,8 M$; $HF = 0,1 M$. Volume do influente = 10 ml. Coluna: diâmetro interno 6 mm, 1 ml Al_2O_3

ESTADO DE OXIDAÇÃO DO Pu	REDUTOR/OXIDANTE	F.D. (^{239}Pu)	%-R. (^{239}Pu)
III	$NH_2 \cdot NH_2$ 0,2 M- $NH_2OH \cdot HCl$ 0,2 M	2,8	65,0
VI	$HClO_4$ concentrado	3,6	69,7
IV	$NaNO_2$ 0,01 M	7,8	87,2
IV	$NaNO_2$ 0,03 M	9,0	89,0
IV	$NH_2 \cdot NH_2$ 0,1 M- $NaNO_2$ 0,01 M	11,0	99,9
IV	$Fe(NO_3)_3$ 0,002 M- $NH_2OH \cdot HCl$ 0,1 M- $NaNO_2$ 0,02M	13,0	92,3
IV	$FeSO_4$ 0,005 M- $NaNO_2$ 0,04M	47,2	97,8

Observa-se na Tabela XIV que a retenção do plutônio é maior no estado de oxidação IV. Vê-se também que se consegue a melhor retenção naqueles experimentos onde todo o plutônio foi reduzido ao estado III e em seguida oxidado a Pu(IV). A redução a Pu(III) se fez por adição de Fe(II) e oxidação a Pu(IV) se deu com íons nitrito. Com este procedimento a retenção do plutônio aproxima-se de 100%.

V. 1. 4 - Estudo da sorção de plutônio em Al_2O_3 no sistema
 HNO_3 -HF- $UO_2(NO_3)_2$ Descontaminação de plutônio em macro-
 quantidades de urânio

Utilizou-se como influente uma solução com a seguinte composição: $^{239}Pu \approx 1,5 \times 10^{-8}$ M-atividade = 230000 \pm 480 contagens/2000 s/20ml, HNO_3 0,8 M, HF 0,1-03 M, $UO_2(NO_3)_2$ 47,6 g U/l, $FeSO_4$ 0,005 M e N_2NO_2 0,04 M.

Percolaram-se 20 ml desta solução na coluna de alumina. Utilizou-se o mesmo procedimento empregado anteriormente, para se obter o plutônio no estado de oxidação IV, reduzindo-se inicialmente a Pu(III) com Fe(II) e oxidando-se em seguida a Pu(IV) com nitrito.

Na preparação das amostras, para o controle da atividade alfa, empregou-se o mesmo método já usado e descrito anteriormente, para a separação do Pu(IV) por extração com TTA 0,5 M/xileno. Não houve interferência do urânio nas extrações do plutônio conforme se observa na Tabela XV. Nesta, mostram-se as concentrações de urânio das diversas soluções resultantes no experimento de retenção de plutônio na alumina.

TABELA XV: Concentrações de urânio nas soluções diversas de um experimento de retenção de plutônio em alumina

SOLUÇÃO	VOLUME (ml)	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO (g/l)
Influente	20	47,6
Efluente	20	45,2
Lavagem	5	9,3
Eluído	25	-