



6^o

MARGARIDA ENOSHITA

ESTUDO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA QUEIMA
DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS NUCLEARES
PELA ANÁLISE QUANTITATIVA DE ^{148}Nd .

Dissertação Apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo Como
Parte dos Requisitos Necessários Para a
Obtenção do Título de "Mestre em Ciências".

ORIENTADOR:
Prof. Dr. FAUSTO WALTER DE LIMA



SÃO PAULO - 1978

Aos meus pais

e

irmãos.

À Dra. Maria José Coutinho Nastasi
o meu agradecimento sincero pela
sua disposição, incentivo e inte-
resse em todas as circunstâncias.

AGRADECIMENTOS

Prof. Dr. Fausto Walter de Lima,
orientador da dissertação;

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni,
Superintendente do Instituto de Energia
Atômica;

Dra. Laura Tognoli Atalla;

Célia da Silva Requejo; M.Sc.

María José Aguirre Armelín; Selma Matheus Lourei-
ro Guedes; Lizete Fernandes; Felicitas Martha Wir-
kner; Elena Hamada e colegas da Radioquímica.

Agradeço pela orientação, sugestões, colaboração
e incentivo.

S U M Á R I O

O presente trabalho foi realizado com a finalidade de estudar um método para a separação e determinação do isótopo estável ^{148}Nd , do ponto de vista de reprodutibilidade e exatidão.

Para a separação do neodímio dos produtos de fissão de meias-vidas longas e do urânio, utilizaram-se as técnicas de cromatografia de extração e de troca iônica. No primeiro caso usou-se a terra silícia silanizada como suporte inerte e o ácido di(2-etil-hexil)fosfórico como fase estacionária e no segundo caso, resina aniônica misturada com PbO_2 .

Para verificar o comportamento de cada elemento no processo de separação foram utilizados os traçadores radioativos ^{147}Nd , ^{141}Ce e ^{137}Cs .

Após a purificação do neodímio, foi determinado o rendimento químico do processo de separação, e posteriormente, fez-se a determinação de quantidade de ^{148}Nd recuperado, por meio da técnica de análise por ativação com nêutrons térmicos.

Para estudar a exatidão do método empregou-se o teste t de Student e também utilizou-se o critério apresentado por McFarren, complementado por Eckschlager, para classificar o método utilizado. A precisão do método foi examinada por meio do cálculo do desvio padrão das várias determinações feitas.

S U M M A R Y

The scope of present work to study the precision and accuracy of a method for separation and determination of the stable isotope ^{148}Nd .

The extraction chromatography and ion exchange techniques were used for the separation of neodymium from long-lived fission products and uranium. Kieselguhr and di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid were used as inert support and stationary phase, respectively, in the steps of the separation procedure where the extraction chromatography technique was applied, and anionic resin mixed with PbO_2 was used for the ion exchange operation.

The behaviour of each element in the separation procedure was verified by means of radioactive tracers, namely, ^{147}Nd , ^{141}Ce and ^{137}Cs .

Use was made of the thermal neutron activation analysis in order to determine the ^{148}Nd percentage recovered after the separation procedure was run. On the other hand, the radioactive isotope ^{147}Nd was used to find chemical yield achieved for the separation procedure.

Student's t test applied to verify the accuracy of the method used whose acceptability was verified by using the criterion recommended by McFarren and also taking into account the suggestion proposed by Eckschlager. The precision of the method was verified by means of the standard deviation of the several determinations.

Í N D I C E

Fol.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS: CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO.....	8
--------------------------------------------------------	---

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL.....	15
-------------------------	----

III.1 Separação do Neodímio Tanto do Urânio Como dos Produtos de Fissão.....	15
---------------------------------------------------------------------------------	----

III.1.1 Equipamentos.....	16
---------------------------	----

III.1.2 Reagentes e Soluções Usadas.....	16
------------------------------------------	----

III.1.3 Preparação de Soluções de Nitrato de Uranilo....	17
----------------------------------------------------------	----

III.1.4 Preparação das Soluções de Traçadores Radioati- vos.....	18
---------------------------------------------------------------------	----

III.1.5 Esquema de Separação de Neodímio.....	19
-----------------------------------------------	----

III.1.6 Preparação das Colunas.....	22
-------------------------------------	----

III.1.7 Pré-Saturação das Soluções de HCl com HDEHP.....	24
----------------------------------------------------------	----

III.1.8 Determinação da Capacidade da Terra Silícea Sila nizada Impregnada com 30% de HDEHP para Retenção de Urânio.....	25
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

III.1.9 Modo de Operação Adotado para a Separação.....	26
--------------------------------------------------------	----

III.1.10 Determinação do Rendimento Químico do Processo de Separação.....	30
------------------------------------------------------------------------------	----

III.1.11 Contagem.....	30
------------------------	----

III.1.12 Cálculos.....	31
------------------------	----

III.2 Determinação Quantitativa de ^{148}Nd	32
------------------------------------------------------------	----

III.2.1 Preparo dos Padrões de Urânio e de Neodímio.....	32
----------------------------------------------------------	----

III.2.2 Irradiação.....	33
-------------------------	----

III.2.3	Estudos Preliminares.....	33
III.2.3.1	Escolha das Condições Ótimas para a Irradiação do Neodímio.....	33
III.2.3.2	Determinação da Quantidade de Urânio que Acompanha o Neodímio Quando este é Eluído da 1 ^a coluna.....	34
III.2.3.3	Determinação da Quantidade de ¹⁴⁹ Nd Formado por Fissão na Massa de Urânio que Acompanha o Neodímio Quando de sua Eluição da 1 ^a coluna.....	37
III.2.4	Determinação da Quantidade de ¹⁴⁸ Nd Utilizando a Técnica de Análise por Ativação.....	40

CAPÍTULO IV

RESULTADOS.....	42	
IV.1	Separação do Neodímio tanto do Urânio Como dos Produtos de Fissão.....	42
IV.1.1	Operação na 1 ^a coluna.....	42
IV.1.2	Operação na 2 ^a coluna.....	46
IV.1.3	Operação na 3 ^a coluna.....	50
IV.2	Determinação Quantitativa de ¹⁴⁸ Nd Utilizando a Técnica de Análise por Ativação.....	56

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

Principalmente devido a questões de natureza metalúrgica, ligadas aos problemas de difusão dos produtos de fissão (especialmente gasosos) através do envoltório dos elementos combustíveis, é necessário que os elementos combustíveis nucleares sejam substituídos por outros novos, antes de ser atingido o ponto de "queima" total, ou, em outras palavras, antes que se verifique o consumo total dos nuclídeos físséis presentes no elemento combustível. Decorre disso que, por motivos econômicos óbvios, o material físsil, ainda presente no elemento combustível após a retirada deste do reator nuclear, deverá ser recuperado com a finalidade de ser reaproveitado na confecção de novos elementos combustíveis. Assim sendo, nada mais imperioso do que saber quanto há, ainda, de material físsil no elemento combustível já irradiado, na ocasião de sua substituição.

É justamente com tal finalidade que é determinada a "queima" dos elementos combustíveis.

Dentre as várias maneiras encontradas na literatura para definir a expressão "queima de um elemento combustível", há uma que é bastante fundamental: justamente porque relaciona, diretamente, o número de fissões com a quantidade de maior interesse, que é o número de átomos físséis e férteis presentes no combustível no início da irradiação.

De acordo com esta definição, a porcentagem de "queima" do elemento combustível é dada pela expressão seguinte⁽⁸⁾:

$$\text{Porcentagem de Queima} = \frac{\text{número de fissões}}{\text{número inicial total de átomos pesados(*)}} \times 100$$

Fica assim evidenciado que para calcular a porcentagem de "queima" é necessário que seja determinado o número de fissões que ocorreram no elemento combustível. A determinação do número de fissões pode ser feita lançando mão de qualquer uma das três técnicas seguintes⁽¹⁷⁾: 1) medida da diminuição, devida à irradiação, do número total de átomos de núclídeos pesados; 2) medida de relações selecionadas referentes a núclídeos pesados antes e depois da irradiação, em conjunto com o uso de relações teóricas envolvendo constantes nucleares e, 3) medida do número de átomos de um produto de fissão selecionado, seguida de divisão (do número obtido) pelo rendimento de fissão do respectivo produto de fissão selecionado.

Quando se usa a primeira técnica o número de fissões é estabelecido subtraindo o número medido de átomos pesados presente em uma amostra de um elemento combustível irradiado do número medido de átomos pesados presente em uma amostra equivalente do elemento combustível não irradiado. Esta técnica é, em princípio, a melhor das três porque não requer o uso de constantes nucleares. Entretanto esta técnica apresenta uma restrição de ordem prática que consiste na

(*) Entende-se aqui por "átomos pesados" aqueles que podem sofrer fissão.

dificuldade de obtenção de amostras conjugadas do elemento combustível irradiado e não irradiado, que sejam equivalentes tendo peso como base.

Quando se usa a segunda técnica, a queima é calculada medindo-se a mudança de relações de nuclídeos pesados selecionados em amostras de combustível nuclear irradiado e não irradiado.

O fundamento da terceira técnica, ou seja, aquela que se usa os produtos de fissão como monitores, consiste em determinar as concentrações do monitor (produto de fissão) escolhido e dos átomos de nuclídeos pesados na solução que é obtida por dissolução de amostras adequadas do combustível nuclear irradiado.

Para servirem como monitores para a determinação da "queima" de elementos combustíveis, os nuclídeos utilizados devem apresentar as seguintes características:

1. não devem migrar no combustível, o mesmo devendo acontecer com seus precursores;
2. devem ser estáveis ou ter meias-vidas longas e seus precursores devem ter meias-vidas curtas;
3. devem ter baixa secção de choque para captura de nêutrons;
4. o rendimento de fissão do isótopo considerado deve ser independente da energia dos nêutrons responsáveis pela fissão do nuclídeo pesado;
5. o valor do rendimento de fissão do isótopo

considerado deve ser bem conhecido e, de preferência, constante para a maioria dos nuclídeos físeis presentes no combustível.

6. não devem aparecer como constituintes do combustível não irradiado.

Além destas características que são inerentes aos nuclídeos do produto de fissão selecionado, devem estar já bem estabelecidos métodos analíticos adequados para a determinação quantitativa destes produtos de fissão, nos vários tipos de combustíveis nucleares.

Dentre os vários nuclídeos produzidos na fissão, os nuclídeos ^{95}Zr , ^{144}Ce e ^{137}Cs satisfazem a maioria dos requisitos necessários para que sejam considerados como bons monitores para a determinação da "queima" de elementos combustíveis. Entretanto, o método que usa como monitores para a determinação de "queima", produtos de fissão que são nuclídeos radioativos, requer o conhecimento exato de vários parâmetros nucleares, bem como da "história" detalhada da irradiação do combustível.

O método que utiliza como monitores produtos de fissão estáveis é quase independente da "história" da irradiação o que lhe confere uma alta exatidão. Dentre os nuclídeos estáveis formados no processo de fissão, somente o molibdênio e o neodímio satisfazem a maioria dos requisitos necessários para serem considerados como bons monitores para a determinação da "queima". O molibdênio não pode ser usado como monitor para a determinação de "queima", nos casos em

que o combustível nuclear atinge temperaturas elevadas, pois já tem sido verificado que nestes casos o molibdênio não só forma compostos com o rutênio, ródio e tecnécio produzidos no processo de fissão, como também migra no combustível⁽¹⁶⁾. Assim, seu uso como monitor de "queima" é restringido a amostras de combustíveis que tenham sido irradiados a baixas temperaturas.

Por não apresentar características de migração nem de formação de compostos com nuclídeos produzidos no processo de fissão, o nuclídeo estável ^{148}Nd mostrou-se ser um bom monitor para a determinação da "queima" mesmo quando são considerados vários tipos de combustíveis nucleares.

Uma das principais características que faz com que o nuclídeo ^{148}Nd seja muito usado como monitor para a determinação da "queima" de elementos combustíveis consiste no fato de o valor de seu rendimento de fissão ser quase idêntico quer se trate da fissão de ^{235}U quer da fissão de ^{239}Pu .

Embora McGonnagle⁽¹⁷⁾ tenha proposto e Rider⁽¹⁸⁾ tenha mencionado a possibilidade de usar a técnica de análise por ativação utilizando a determinação do isótopo estável ^{148}Nd para a determinação da "queima" de elementos combustíveis, os respectivos dados experimentais não constam da literatura⁽¹²⁾.

Monsecour e Demildt⁽¹²⁾ foram os primeiros a determinar a "queima" de elementos combustíveis nucleares utilizando a técnica de análise por ativação usando o nuclídeo estável ^{148}Nd como monitor.

Para utilizar esta técnica, Monsecour e Demildt⁽¹²⁾ estabeleceram um esquema de separação para isolar o neodímio dos demais produtos de fissão, do urânio e também dos elementos constitutivos do envoltório do combustível. Ressaltaram os autores⁽¹²⁾ que, quando se lança mão desta técnica, é importante que o neodímio seja obtido com elevado grau de pureza sendo necessário que seja atingido um fator de descontaminação com relação ao urânio tão grande, que se torna muito difícil obter a recuperação total do neodímio purificado. Por este motivo, é utilizado como traçador o radioisótopo ^{147}Nd para a determinação do rendimento químico que é obtido para o processo de separação do neodímio, tendo em vista a realização das correções necessárias referentes à recuperação obtida em cada processo.

No presente trabalho, utilizou-se o esquema proposto por Monsecour e Demildt⁽¹²⁾ para a separação do neodímio dos produtos de fissão de meias-vidas longas ($^{144}\text{Ce}^*$ e ^{137}Cs) e do urânio, tendo como finalidade estudar o método do ponto de vista de reprodutibilidade e exatidão.

Para atingir a finalidade a que se propõe o presente trabalho, foram realizados vários experimentos que consistiram na separação do neodímio presente em amostras artificialmente preparadas. Estas eram amostras constituídas de quantidades adequadas de solução inativa de nitrato de urânio à qual eram adicionadas soluções radioativas de cério e de neodímio.

(*) Por facilidade de obtenção, neste trabalho foi usado o radioisótopo ^{141}Ce e não o ^{144}Ce porque este último é produzido apenas no processo de fissão.

Pretendeu-se com este procedimento trabalhar com amostras que, sem apresentar a complexidade que teriam as misturas de produtos de fissão correspondentes às soluções de urânio (nitrato de urânio) irradiadas, permitissem chegar ao objetivo final pretendido, qual seja, o estudo do método para a separação e determinação do ^{148}Nd do ponto de vista de reprodutibilidade e exatidão, trabalhando com misturas contendo apenas alguns dos produtos de fissão emissores de radiação gama e de meias-vidas longas além de urânio em macroquantidades.

As operações de separação do neodímio presente nas amostras estudadas foram efetuadas utilizando-se a técnica de cromatografia de extração, usando-se o sistema constituído por terra síliciasilanizada impregnada com ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico, tendo-se também lançado mão da técnica de troca iônica. Subseqüentemente a operação de purificação do neodímio foi determinada, por meio da técnica de análise por ativação, a quantidade do isótopo ^{148}Nd presente nas amostras.

C A P Í T U L O I I

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Cromatografia de extração

A técnica adotada neste trabalho para a purificação do neodímio foi a cromatografia de extração. Por este motivo, neste Capítulo serão apresentadas algumas considerações teóricas sobre esta técnica, tomando como base a excelente obra que, sobre o assunto, editaram Braun e Ghersini⁽⁵⁾.

A técnica de cromatografia de extração associa as características favoráveis dos compostos orgânicos usados na extração líquido-líquido com a característica fundamental dos processos cromatográficos, qual seja, a existência de grande número de estádios. A cromatografia de extração é um método que compete com a cromatografia de troca iônica para a solução de muitos problemas de separações analíticas, e é particularmente vantajoso quando as substâncias envolvidas se encontram ao nível de microquantidades ou, ao nível das quantidades envolvidas nas separações radioquímicas.

O sistema fundamentalmente utilizado na técnica de cromatografia de extração é constituído por um suporte inerte, por uma fase estacionária e por uma fase móvel.

A fase estacionária consiste no composto orgânico líquido que é fixado no suporte inerte de que se constitui o leito da coluna e a fase móvel é a solução aquosa utilizada

como eluente dos elementos que ficam retidos na coluna. Serão, a seguir, tecidas algumas considerações sobre cada um dos Ítens componentes do sistema de cromatografia de extração.

A - Suporte Inerte

Os suportes inertes são de grande importância na cromatografia de extração. Um suporte ideal deve satisfazer às seguintes exigências:

1. deve ser facilmente impregnável pela fase estacionária retendo-a em quantidades apreciáveis;
2. deve ser quimicamente inerte, isto é, deve ser insolúvel tanto na fase estacionária como na fase móvel, não devendo, também, adsorver os compoentes da mistura a serem separados;
3. as partículas do suporte devem ser idênticas tanto quanto possível, sendo mais convenientes as esféricas, que permitem melhor uniformidade e reprodutibilidade no empacotamento da coluna;
4. deve ter estabilidade mecânica, isto é, não deve ser moído durante as operações de empacotamento da coluna, de impregnação com o agente extraente e de sua própria regeneração;
5. quando usado para análises de rotina, deve ser relativamente barato ou deve poder ser regenerado.

Como não existe um suporte ideal, deve-se escolher

aquele que satisfaça ao maior número dos requisitos acima mencionados.

Vários materiais pulverizados são usados como suporte para cromatografia de extração sendo divididos em dois grupos. O primeiro grupo é constituído por substâncias que apresentam a superfície coberta com grupos hidroxila e portanto são muito bem molháveis por líquidos fortemente polares, como a água ou substâncias análogas.

Neste grupo estão incluídos, por exemplo, a terra diatomácea (ou terra silícia), sílica-gel, vidros, celuloses e aluminas que encontram aplicação como suportes para cromatografia de partição na qual a fase estacionária é constituída por soluções aquosas. Na cromatografia de extração onde a fase estacionária é constituída por uma solução orgânica, estes suportes podem ser usados sem qualquer tratamento especial, porém são adequados somente para retenção de um número restrito de agentes extraentes. Além disso, os grupos hidroxila, que os suportes apresentam, são capazes de sofrer troca de íons e portanto apresentam propriedades adsorptivas inconvenientes. As superfícies destes suportes podem ser modificadas pelo tratamento com compostos silício-orgânicos como por exemplo, trimetil-cloro silano, hexametil-disilazano e dimetil-dicloro-silano, que lhes confere características hidrófobas permitindo que sejam molhados por diferentes solventes orgânicos. Por meio deste tratamento, as propriedades de troca iônica dos suportes são diminuídas.

O outro grupo de suportes são os polímeros orgânicos tais como: polietileno, politetrafluoroetileno, politrí

fluorocloroetileno que sendo hidrôfobos são bem molhados por vários solventes orgânicos.

No presente trabalho utilizou-se como suporte a terra silícia silanizada da qual algumas propriedades são apresentadas a seguir. A terra silícia silanizada resiste à ação de ácidos, exceção feita ao ácido fluorídrico. Entretanto o revestimento silanizado das partículas é destruído pela ação de álcalis e também, parcialmente pela ação prolongada de ácidos concentrados. São resistentes a todos os solventes orgânicos e ao efeito de temperaturas elevadas, assim como também, a todos os tipos de radiações ((α) alfa, (β) beta, (γ) gama e nêutrons rápidos).

Os suportes que apresentam sílica em sua constituição são trocadores catiônicos fracos cujo poder de troca iônica (da sílica) é devido à presença dos grupos hidroxila em sua superfície. Esta propriedade pode ser diminuída pela silanização, porém não é eliminada totalmente devido às seguintes causas:

- a - alguns dos grupos SiOH não são silanizados;
- b - os grupos SiCH₃ são gradualmente hidrolizados a Si-OH; e
- c - ácidos concentrados destroem gradualmente os revestimentos hidrôfobos.

B - Fase Estacionária

Cada uma das substâncias geralmente usadas como fase estacionária apresenta características peculiares de seletividade, o que confere aos sistemas cromatográficos uma

resolução simples para um grande número de problemas de separações analíticas. As substâncias empregadas como fase estacionária podem ser classificadas como pertencentes a três grupos, a saber: agentes extraentes ácidos, compostos fósforo-orgânicos nêutros e aminas ao lado de sais de amônio quaternários.

O ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (HDEHP) que é a substância que foi utilizada neste trabalho como fase estacionária, pertence, de acordo com essa classificação, ao grupo dos agentes extraentes ácidos. Agentes extraentes ácidos são compostos orgânicos que apresentam em suas moléculas um ou mais átomos de hidrogênio ionizável. Esta característica permite que a reação de extração ocorra principalmente de acordo com o mecanismo que envolve a troca de íons de hidrogênio por cátions metálicos originalmente presentes na solução aquosa. Eles são frequentemente chamados de "trocadores catiônicos líquidos" por terem um comportamento semelhante ao das resinas trocadoras de cátions. Dentro do grupo de agentes extraentes ácidos que são geralmente utilizados como fase estacionária, estão incluídos os compostos fósforo-orgânicos ácidos, os ácidos sulfônicos e os fenóis substituídos. Dentre os vários tipos de compostos fósforo-orgânicos que têm encontrado aplicação na extração líquido-líquido, somente os ácidos monoalquilfosfóricos, dialquilfosfóricos e alquilarilfosfônicos têm sido usados em cromatografia.

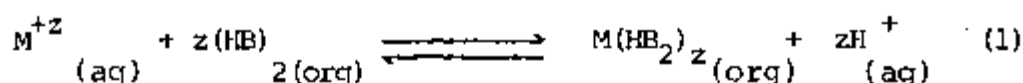
Dentre os ácidos dialquilfosfóricos, o HDEHP é o agente extraente ácido mais comumente utilizado nos processos que envolvem a técnica de cromatografia de extração. Sendo

um ácido dialquilfosfórico, o HDEHP contém tanto um átomo de hidrogênio ácido trocável como um átomo de oxigênio doador de elétron. Em soluções orgânicas estabelecem-se ligações de hidrogênio extraordinariamente fortes entre as moléculas do HDEHP dando origem à formação de dímeros ou de polímeros, dependendo do solvente orgânico em que se encontra o HDEHP.

Embora já seja bastante conhecida a ocorrência de polimerização das moléculas do HDEHP em diferentes solventes orgânicos nada se sabe ainda sobre seu estado de agregação quando ele se encontra fixado em um suporte, como fase estacionária. Entretanto, é muito provável que ocorra, também neste caso, uma dimerização ou mesmo, uma polimerização maior.

Devido à grande utilização do HDEHP nos processos que têm como finalidade o reprocessamento dos combustíveis nucleares irradiados e também naqueles processos que visam à separação dos lantanídeos entre si, o mecanismo das reações de extração de metais com o HDEHP tem sido muito estudado e seu comportamento em sistemas de extração líquido-líquido é bastante conhecido.

A quantidade de agente extraente gasta para a formação de compostos quando se trata da extração de traços de metais representa apenas uma fração muito pequena da quantidade total de agente extraente disponível no sistema. Considerando-se que o HDEHP se encontra sob a forma de dímeros monionizáveis, pode-se representar a reação de extração pela equação (1):



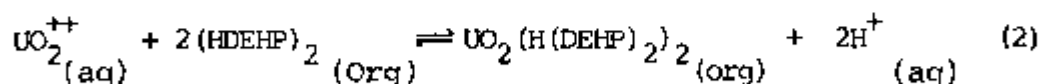
onde aq = fase aquosa

org = fase orgânica

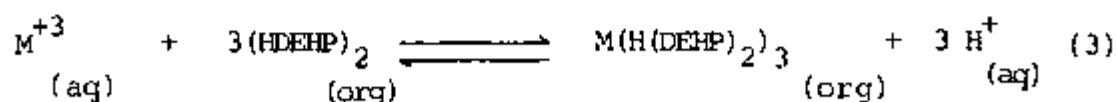
Cada dímero liga-se ao átomo de metal extraído com quebra de apenas uma das ligações de hidrogênio que existem na molécula dímera, formando um quelato com o átomo de metal extraído.

O anel quelato é formado utilizando, por um lado, o átomo de oxigênio que estava inicialmente ligado ao proton trocável e por outro lado, o átomo de oxigênio pertencente à outra molécula (formadora do dímero) de HDEHP, e que se encontra ligado ao fósforo por meio de ligação dativa.

Foi verificado por diferentes autores, entre os quais Baes e colaboradores⁽³⁾, que a reação de acordo com a qual ocorre a extração do urânio com HDEHP pode ser representada pela equação (2).



De acordo com Peppard^(14,15) a extração do cério e do neodímio com HDEHP ocorre segundo a equação (3).



C A P I T U L O I I I*PARTE EXPERIMENTAL*

Este capítulo foi dividido em duas partes. A primeira se refere à separação do neodímio tanto de urânio como dos produtos de fissão, e a segunda, à determinação do isótopo estável ^{148}Nd usando a técnica de análise por ativação.

III.1 *SEPARAÇÃO DO NEODÍMIO TANTO DE URÂNIO COMO DOS PRODUTOS DE FISSÃO.*

Para separar o neodímio dos produtos de fissão (^{141}Ce e ^{137}Cs) e do urânio, este presente em macroquantidade na mistura, foram usadas as técnicas de cromatografia de extração (césio e urânio) e de troca iônica (cério).

Para a execução do processo de separação realizado pela técnica de cromatografia de extração, foi utilizada terra silícia como suporte inerte, ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (HDEHP) como fase estacionária e solução de ácido clorídrico como fase móvel.

Na operação de troca iônica, que foi realizada com o objetivo de separar o neodímio do cério, foi usada resina aniônica forte (Bio Rad AG 2 x 8 200-400 "mesh") misturada com PbO_2 .

III.1.1. EQUIPAMENTOS.

Os equipamentos utilizados neste trabalho para a realização das medidas radiométricas foram os que se encontram relacionados a seguir.

- a) Espectrômetro de raios gama, monocanal, "Nuclear Chicago", Modelo 1820 A acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, de dimensões 5,0 x 4,4 cm.
- b) Espectrômetro de raios gama de 400 canais "Technical Measurements Corporation" (TMC) Modelo 406-2 acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, de dimensões 7,5 x 7,5 cm.
- c) Espectrômetro de raios gama de 4096 canais acoplado a um detector de Ge-Li (Ortec) cujo volume ativo é de 25,6 cm³.

III.1.2. REAGENTES E SOLUÇÕES USADAS.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

Ácido clorídrico concentrado - Carlo Erba.

Ácido nítrico concentrado - Merck.

Ácido sulfúrico concentrado - Carlo Erba.

Terra sílica silanizada para cromatografia de gases - 0,2 - 0,3 mm - Merck.

Ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (HDEHP) - Consolidated Midland Corporation.

Dióxido de chumbo - Merck.

n-Hexano-M & B Laboratory Chemicals.

Óxido de urânio-(U_3O_8 de pureza nuclear).

Óxido de cério - British Drug House (de pureza 99,9%).

Óxido de neodímio - British Drug House (de pureza 99,9%).

Hidróxido de sódio - Carlo Erba.

Água oxigenada - Carlo Erba.

Sulfato de amônio - Merck.

Azul de timol - QEEL.

Hidróxido de amônio - Mast.

Ácido oxálico - Quimbras Ind. Quim. Ltda.

Bromato de potássio - Carlo Erba.

Ácido fluorídrico - Carlo Erba.

Resina aniônica Bio Rad AG 2 X 8 200-400 "mesh"
(forma Cl^-).

Resina catiônica Bio Rad AG 50 W X 8 100-200 "mesh"
(forma H^+).

Soluções de ácido clorídrico de várias concentrações, a saber: 0,1M; 0,2M; 1,0M; 2,0M; e 6,0M.

Soluções de ácido nítrico de várias concentrações, a saber: 0,5M; 5,0M e 8,0M.

Solução de ácido sulfúrico 9M.

Solução de hidróxido de sódio 2M.

Solução de sulfato de amônio 2M.

III.1.3. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE NITRATO DE URANILO.

As soluções de nitrato de uranilo foram preparadas a partir de U_3O_8 de pureza nuclear, que foi dissolvido com

solução de HNO_3 4M, a quente. Em seguida, levou-se a um volume definido de modo a ser obtida uma solução de concentração 0,09M em urânio. As soluções de nitrato de urânio de baixas concentrações, a saber: $1,4 \times 10^{-4}$ M, $1,4 \times 10^{-5}$ M e $1,4 \times 10^{-6}$ M foram preparadas por diluições sucessivas a partir de uma solução de concentração $1,4 \times 10^{-2}$ M.

III.1.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRAÇADORES RADIOATIVOS.

Neste trabalho foram utilizados traçadores radioativos, a saber, ^{147}Nd , ^{137}Cs e ^{141}Ce para acompanhar o processo de separação dos elementos correspondentes.

Solução de Traçador de Neodímio (^{147}Nd).

Antes de ser irradiado, o óxido de neodímio foi calcinado a 1000°C e após uma hora de calcinação, tempo suficiente para que a massa se tornasse constante, observou-se uma perda em massa de 15,78%. Para irradiar, foram pesadas, com exatidão, amostras com massas da ordem de 1,5 mg de Nd_2O_3 as quais foram colocadas dentro de envelopes de folha de alumínio de uso doméstico. Estes envelopes foram acondicionados em recipientes de alumínio, próprios para irradiação, sendo então submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos, de aproximadamente $5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, durante 16 horas. Após a irradiação, o Nd_2O_3 foi dissolvido com solução de HCl 0,4M, a quente, e em seguida a solução de neodímio assim obtida foi levada a um volume definido, obtendo-se uma solução de concentração $1,8 \times 10^{-4}$ M em neodímio.

Solução de Traçador de Cério (^{141}Ce).

Amostras com massas da ordem de 2 mg de CeO_2 foram pesadas com exatidão sendo, em seguida irradiadas da mesma maneira descrita anteriormente para o neodímio. Após a irradiação, o CeO_2 foi dissolvido com ácido sulfúrico concentrado, a quente. Após a dissolução total do óxido, foi efetuada a redução de Ce IV a Ce III, adicionando-se à solução uma ou duas gotas de água oxigenada (120 volumes). Esta solução de sulfato de cério foi transformada em solução clorídrica por meio de uma operação de troca iônica utilizando-se resina catiônica. Por uma coluna de resina catiônica (Bio Rad AG 50W X 8 100-200 "mesh"), previamente tratada com solução de NaOH 2M, água e solução de HCl 2M, foi percolada a solução de sulfato de cério com o que os íons Ce III ficaram retidos, enquanto que os íons sulfato foram eliminados totalmente lavando a coluna de resina com água destilada. A eluição de Ce III foi posteriormente feita com uma solução de HCl 6M.

Solução de Traçador de Césio (^{137}Cs).

Foi usada uma solução de ^{137}Cs livre de carregador preparada de acordo com o procedimento apresentado por Abrão, Nastasi e Laranja⁽¹⁾ e que foi fornecida para utilização neste trabalho.

III.1.5. ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DO NEODÍMIO.

Para a separação do neodímio foi utilizada a se-

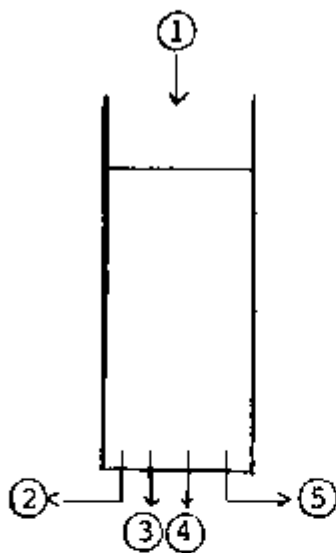
quência de operações proposta por Monsecour e Demildt⁽¹²⁾, consistindo das três etapas que estão descritas a seguir e esquematizadas na Figura III.1.

Na primeira etapa são separados o neodímio e o cério do urânio e do césio. Para esta separação é utilizada a técnica de cromatografia de extração sendo usados como suporte inerte, a terra silícia silanizada impregnada com 30% (em massa) de HDEHP, que é a fase estacionária escolhida e, como fase móvel, solução de ácido clorídrico.

A operação de separação nesta coluna é realizada de acordo com a maneira descrita a seguir. Após a operação de carga, sendo a solução de carga constituída pela mistura de neodímio, cério, césio e urânio, separa-se o césio dos demais elementos por meio da operação de lavagem, uma vez que, nas condições em que é efetuada a operação de carga, o césio não é retido na coluna, ao passo que todos os outros componentes da mistura em estudo o são. A seguir, separa-se o neodímio e o cério do urânio, eluindo conjuntamente os dois primeiros elementos, enquanto o urânio fica retido na coluna. Por último, o urânio é eluído da coluna. Neste trabalho, nos referiremos a esta primeira etapa do processo de separação como "operação realizada na 1a. coluna".

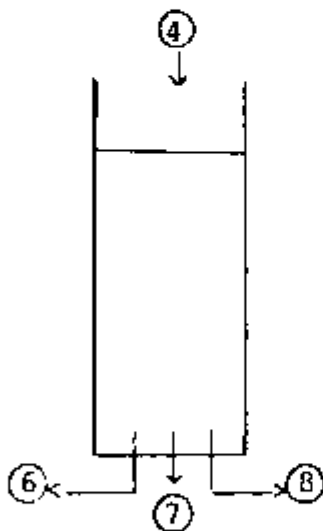
A segunda etapa do processo de separação, ou seja a "operação realizada na 2a. coluna" consiste em separar o neodímio do cério, utilizando a técnica de troca iônica. Esta separação é realizada oxidando o íon CeIII a CeIV que é retido na coluna de resina. A resina utilizada é do tipo aniônica forte e é usada em mistura com PbO_2 , o agente oxidante

Figura III.1 - Esquema das Frações Obtidas nas Três Etapas do Processo de Separação



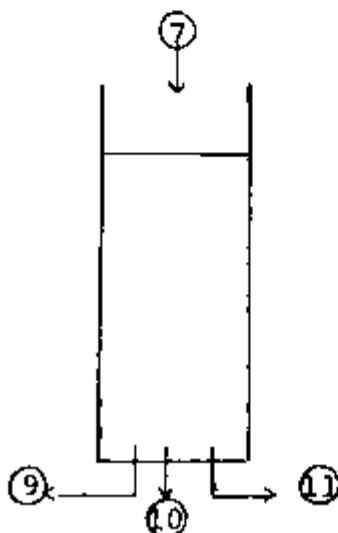
1a. coluna

- 1 - carga (U, Nd, Ce e Cs)
- 2 - efluente (Cs)
- 3 - lavagem (Cs)
- 4 - eluido (A) (Nd, Ce Cs* e U*)
- 5 - eluido (B) (U)



2a. coluna

- 4 - carga (Nd, Ce, Cs* e U*)
- 6 - efluente (Nd* e Cs*)
- 7 - lavagem (Nd, Cs* e U*)
- 8 - eluido (Ce)



3a. coluna

- 7 - carga (Nd, Cs* e U*)
- 9 - efluente (Nd e Cs*)
- 10 - lavagem (Nd e Cs*)
- 11 - eluido (Nd puro)

(*) pequena quantidade

que garante a retenção dos íons CeIV na coluna⁽¹⁹⁾. Nesta fase, o neodímio não é retido na resina, saindo na operação de lavagem. Desta maneira é obtida a separação entre o neodímio e o cério.

Para separar os traços de urânio que, após a operação na 2a. coluna, ainda acompanham o neodímio é efetuada mais uma operação em coluna (3a. coluna), utilizando novamente a técnica de cromatografia de extração. A terra silícia silanizada é mais uma vez usada como suporte inerte, sendo agora, impregnada com 10% (em massa) de HDEHP, e uma solução de ácido clorídrico é novamente empregada como fase móvel. Com esta sequência de operações obtém-se o neodímio puro, cuja determinação quantitativa será efetuada posteriormente, por meio da técnica de análise por ativação.

O rendimento químico do processo de separação do neodímio, medido por meio da porcentagem de recuperação deste elemento é determinado utilizando o radioisótopo ^{147}Nd como traçador.

III.1.6. PREPARAÇÃO DAS COLUNAS.

Para a separação de neodímio foram utilizadas três colunas de vidro cujas dimensões são as seguintes:

	Diâmetro interno (mm)	Altura da coluna de vidro (mm)	Altura de terra silícia ou da resina (mm)
1a. coluna	10	290	200
2a. coluna	4	300	200
3a. coluna	4	300	200

Na parte superior de cada coluna de vidro foi adaptado um reservatório, também de vidro, para conter as soluções de carga, lavagem e eluição. Na parte inferior de cada coluna, logo acima da torneira de que é dotada, foi colocado um pequeno chumaço de lã de vidro para a retenção da terra silícia ou da resina.

- Coluna contendo Terra Silícia Silanizada Impregnada com 30% de HDEHP (1a. coluna).

Para impregnar a terra silícia silanizada com HDEHP foi usado o método descrito por Sochacka e Siekierski⁽²⁰⁾. Uma massa adequada de HDEHP (3g) foi inicialmente solubilizada com 50 ml de n-hexano e a solução assim obtida, foram adicionados 10 g de terra silícia silanizada. A maior parte do solvente foi eliminada por evaporação à temperatura ambiente e os últimos traços, sob a ação de vácuo. A seguir, foi feita a classificação da terra silícia silanizada por decantação em água, a fim de eliminar as partículas de dimensões diminutas. A terra silícia assim preparada e classificada foi colocada na coluna de vidro cujo diâmetro interno é de 10 mm, até a altura de 200 mm. O condicionamento da terra silícia, já na coluna, foi feito percolando sucessivamente 100 ml de solução de HCl 1,5M e 25 ml de solução de HCl 0,1M.

- Coluna contendo Resina Aniônica Misturada com PbO_2 em $P\ddot{O}$ (2a. coluna).

Antes de ser misturada ao PbO_2 , a resina aniônica (Bio Rad AG 2 X8 200-400 "mesh") na forma Cl^- foi condiciona

da, tendo, para tanto, sido por ela sucessivamente percoladas: solução de NaOH 2M, água até eliminar totalmente o álcali e solução de HNO₃ 5 M. A 2,5 ml desta resina foram adicionados 125mg de PbO₂ em pó (operação feita em copo), pois segundo experimentos realizados por Roberts⁽¹⁹⁾ esta quantidade de PbO₂ é a ideal para a oxidação e retenção, em resina aniônica, de massas da ordem de 2 mg de cério. A resina aniônica já misturada com PbO₂ foi colocada, com auxílio de vácuo, na coluna, cujo diâmetro interno é de 4 mm, até uma altura de 200 mm e condicionada com 5 ml de solução de HNO₃ 8M.

- Coluna contendo Terra Silícia Silanizada Impregnada com 10% de HDEHP (3a. coluna).

De maneira semelhante àquela descrita anteriormente para a impregnação da terra silícia com 30% de HDEHP, foi agora preparada uma massa adequada de terra silícia impregnada com 10%, em massa, de HDEHP. A terra silícia assim obtida foi colocada na coluna de vidro cujo diâmetro é de 4 mm, até atingir a altura de 200 mm. O condicionamento foi realizado com 20 ml de solução de HCl 1,5M e 5 ml de solução de HCl 0,1M.

III.1.7. PRÉ-SATURAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE HCl COM HDEHP.

Todas as soluções de ácido clorídrico utilizadas como fase móvel nas operações de cromatografia de extração, foram pré-saturadas com o agente extrator usado como fase estacionária, HDEHP, a fim de evitar perda, por dissolução, da fase estacionária na fase móvel⁽⁹⁾.

Na operação de pré-saturação, o HDEHP e as soluções de ácido clorídrico de concentrações requeridas para uso em diferentes passos, foram misturados na proporção de 1:20, colocados em um funil de separação e agitados durante 5 minutos. Após a separação das fases, as soluções de ácido clorídrico foram separadas da fase orgânica (HDEHP) por meio de centrifugação.

III.1.8. *DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA TERRA SILÍCIA SILANIZADA IMPREGNADA COM 30% DE HDEHP PARA RETENÇÃO DE URÂNIO.*

Foi necessário determinar a capacidade da la.coluna (preparada conforme descrito no Item III.1.6), com relação à retenção de urânio por causa da existência da grande quantidade deste elemento em relação aos outros elementos presentes na mistura em estudo. Para saturar totalmente a terra silícia impregnada com 30% de HDEHP já colocada na coluna, foi por ela percolado um volume de 35 ml de solução de nitrato de urânio correspondendo a 830 mg de urânio. A eliminação do urânio alojado nos interstícios da coluna foi obtida por meio da lavagem da coluna com 50 ml de solução de HCl 0,1M, e a eluição do urânio retido na coluna foi feita com 150 ml de ácido clorídrico concentrado. Tendo como finalidade determinar a quantidade de urânio recuperada nesta operação de eluição, a fração correspondente ao eluído foi concentrada, utilizando um sistema de destilação comum, tendo sido, a seguir, efetuada a determinação gravimétrica do urânio. Para tal, procedeu-se à precipitação do diuranato de amônio, seguida da operação de calcinação que levou à forma-

ção de U_3O_8 , forma em que o urânio foi pesado.

A capacidade de retenção encontrada foi de 87,7mg de urânio em 1g de terra silícea impregnada com 30% de HDEHP. Uma vez que a massa total de terra silícea contida na 1a. coluna era de 5,02 g, segue que a capacidade total da coluna usada era de 440 mg de urânio. Para assegurar a retenção total do urânio pela terra silícea impregnada com 30% de HDEHP, a massa de urânio colocada nas soluções de carga usadas nos experimentos de separação correspondeu sempre à metade da massa total deste elemento que pode ser retida pela coluna utilizada, isto é 220 mg de urânio.

III.1.9. MODO DE OPERAÇÃO ADOTADO PARA A SEPARAÇÃO.

Preparação da Solução de Carga.

A solução de carga utilizada nos experimentos de separação consistiu de uma mistura das soluções de nitrato de urânio e das soluções de traçadores de neodímio, de cério e de césio obtidas conforme descrito nos Itens III.1.3 e III.1.4. As quantidades de cada elemento que entraram na constituição das soluções de carga usadas nos diversos experimentos executados estão apresentadas na Tabela III.1. Depois de tomados os volumes apropriados de cada solução (10ml de solução de nitrato de urânio, 20 ml de solução de cloreto de neodímio, 20 ml da solução de cloreto de cério e 50 μ l da solução de césio, livre de carregador) a mistura obtida foi evaporada totalmente em banho de areia, sendo o resíduo retornado com 20 ml de solução de HCl 0,1M. A solução assim obtida é que constituiu a solução de carga.

nº do Exp.	urânio (mg)	^{148}Nd (μg)	cério (μg)	^{137}Cs (livre de carregador) (cpm)
1	220	58,6	64,6	654 711
2	220	60,6	61,8	566 342
3	220	58,7	61,8	566 000
4	220	62,5	69,8	578 188
5	220	64,5	69,8	674 000
6	220	64,0	68,4	669 995
7	220	58,6	62,7	626 550

Tabela III.1 - Quantidades de Cada Elemento que Entraram na
Constituição das Soluções de Carga.

- Operação na 1a. coluna

(Terra Silícea Silanizada Impregnada com 30% de HDEHP).

Após a percolação da solução de carga pela coluna foi realizada a determinação das quantidades de neodímio, de cério e de césio presentes no efluente. Em seguida à operação de carga, foi feita a lavagem da coluna com 200 ml de solução de HCl 0,1M pré-saturada com HDEHP. A fração correspondente à lavagem foi recolhida para análise do césio. Tanto na operação de carga como na de lavagem, o fluxo foi de $0,64 \text{ ml. cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a eluição conjunta do neodímio e cério foi utilizada uma solução de HCl 1M, sendo observada a vazão de 2 gotas por minuto. Tendo como finalidade determinar a curva de eluição conjunta do neodímio e cério, foram recolhidas frações de 1 ml. Após a eluição do neodímio e cério da coluna, o urânio foi eluído com 150 ml de ácido clorídrico concentrado sendo, posteriormente, determinado pelo método gravimétrico. Uma vez determinados os volumes necessários para a eluição conjunta do neodímio e cério da coluna e também do urânio, os experimentos seguintes foram realizados recolhendo, de uma só vez, os volumes totais correspondentes a cada uma das respectivas operações de eluição.

- Operação na 2a. coluna

(Resina Aniônica-PbO₂).

A fração correspondente à eluição conjunta do neodímio e cério da 1a. coluna foi evaporada totalmente e o resíduo foi retomado com 2 ml de solução de HNO₃ 8M. A solução assim obtida consistiu na carga da 2a. coluna. A percolação

durante a operação de carga da 2a. coluna foi feita com um fluxo de $4 \text{ ml. cm. cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Em seguida, o neodímio foi retirado da coluna, por meio de uma operação de lavagem efetuada com 10 ml de solução de HNO_3 8M, sendo a vazão de 2 gotas por minuto. A posterior eluição do cério foi feita com 20 ml de solução de HNO_3 0,5M sendo o fluxo usado na operação de eluição o mesmo utilizado na operação de lavagem. Quer na operação de carga, quer na operação de lavagem foram recolhidas frações de 0,5 ml. Isto foi feito com a finalidade de determinar o volume necessário para a retirada do neodímio da 2a. coluna. Os experimentos posteriores foram realizados recolhendo de uma só vez, os volumes totais correspondentes às operações de lavagem para a retirada do neodímio, e de eluição do cério.

- Operação na 3a. coluna

(Terra Silícia Silanizada Impregnada com 10% de HDEHP)

A fração correspondente à retirada do neodímio da 2a. coluna foi totalmente evaporada usando um banho de areia. O resíduo foi retomado com 2 ml de solução de HCl 0,1M, volume este que foi, finalmente, percolado pela 3a. coluna. Depois da operação de carga, a coluna de terra silícia foi lavada com 10 ml de uma solução de HCl 0,1M. Tanto na operação de carga como na de lavagem o fluxo foi de $4 \text{ ml. cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. A seguir foi realizada a eluição do neodímio com 50 ml de solução de HCl 0,2M sendo a vazão de 2 gotas por minuto. Como nas operações realizadas nas outras duas colunas, o volume das frações recolhidas em cada um dos passos foi de 0,5 ml para a obtenção da curva de eluição, e nos experimentos poste-

riores os volumes totais foram recolhidos de uma só vez.

III.1.10. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÍMICO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO.

Após a obtenção do neodímio puro, foi calculado o rendimento químico do processo determinando-se para tal, quanto de neodímio foi recuperado após a realização da última operação do processo de separação. Esta determinação foi realizada por meio do traçador radioativo de neodímio, ^{147}Nd , comparando os valores de radioatividade devida a este radioisótopo encontrados no eluído da 3a. coluna, com os valores da radioatividade referentes ao mesmo radioisótopo presentes na carga inicial (carga da 1a.coluna). As contagens necessárias para esta determinação foram feitas utilizando-se o fotopico correspondente a 531 keV do ^{147}Nd .

III.1.11. CONTAGEM.

As contagens referentes aos experimentos feitos com o objetivo de determinar as curvas de eluição foram realizadas em um analisador de raios gama monocanal acoplado a um detector de NaI(Tl) de 5,0 x 4,4 cm.

Nos outros experimentos realizados para verificar a reprodutibilidade do método de separação do neodímio, os radioisótopos foram contados no espectrômetro de raios gama de 400 canais acoplado também a um detector de NaI(Tl) de 7,5 x 7,5 cm. Este aparelho foi calibrado de tal maneira a utilizar o intervalo de energias de raios gama compreendido

entre 0 (zero) e 1 (um) MeV quando se tratava de contar os radioisótopos ^{147}Nd e ^{137}Cs , e a utilizar o intervalo localizado entre 0 (zero) e 0,5 MeV para a contagem do radioisótopo ^{141}Ce . As contagens referentes aos radioisótopos, ^{147}Nd , ^{137}Cs e ^{141}Ce foram feitas utilizando-se os fotopicos correspondentes às energias 531 keV, 662 keV e 145 keV, respectivamente.

Os valores da radioatividade dos radioisótopos analisados foram determinados calculando as áreas correspondentes aos respectivos fotopicos e subtraindo as áreas correspondentes aos trapézios situados nas bases dos fotopicos, conforme indicado por Bowen e Gibbons⁽⁴⁾. Para o cálculo dos valores das radioatividades foi utilizado o método de integração da área sob o fotopico, feita pelo próprio analisador de raios gama.

III.1.12. CÁLCULOS.

Tendo como finalidade mostrar o desempenho do método de separação em estudo, as porcentagens de recuperação dos elementos considerados foram calculadas tomando como base tanto as quantidades (radioatividades) de cada um dos elementos presentes na solução de carga inicial (carga da 1ª. coluna) como também aquelas presentes na solução de carga de cada uma das colunas independentemente.

O objetivo deste procedimento de cálculo foi verificar não só o comportamento de cada um dos elementos no processo global, como também em cada uma das três etapas (três colunas) de que consiste o esquema de separação utilizado.

Para tal, as contagens obtidas para cada radioisótopo em cada uma das frações correspondentes às operações nas colunas, a saber, carga, lavagem e eluição, foram relacionadas com as contagens dos respectivos radioisótopos presentes na solução de carga inicial. E, para atingir a segunda meta, as contagens referentes a cada um dos radioisótopos presentes nas diferentes frações mencionadas, foram relacionadas com as contagens dos respectivos radioisótopos presentes na solução de carga da própria coluna.

III.2. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE ^{148}Nd .

A quantidade de ^{148}Nd presente na fração correspondente ao eluído da 3a. coluna foi determinada por meio da técnica de análise por ativação. Para tanto foi medida a atividade do radioisótopo ^{149}Nd formado na reação $^{148}\text{Nd} (n, \text{gamma}) ^{149}\text{Nd}$.

III.2.1. PREPARO DOS PADRÕES DE URÂNIO E DE NEODÍMIO.

Foram utilizadas micropipetas para transferir alíquotas contendo 0,1 ou 1,0 micrograma de urânio e de 1 a 10 microgramas de neodímio para pedaços de papel de filtro Whatman nº 42 de aproximadamente 1,0 x 1,5 cm. A secagem dos papéis foi feita por meio de uma lâmpada de raios infra-vermelhos. Em seguida os papéis foram dobrados, colocados em envelopes de plástico e soldados nas extremidades para, então, serem irradiados.

III.2.2. IRRADIAÇÃO

Em todas as irradiações realizadas tendo como objetivo o estudo da determinação quantitativa do ^{148}Nd , as amostras e os padrões preparados conforme descrito no Item III.2.1., foram acondicionados em tubos de polietileno, uma vez que o tempo de irradiação sempre foi inferior a 30 minutos. Estes tubos foram deslocados do laboratório para o reator, por meio de um sistema de transporte pneumático.

Para a determinação de urânio, as amostras e os respectivos padrões (Item III.2.1.) foram colocados em cápsulas cilíndricas de cádmio tendo como finalidade absorver os nêutrons térmicos. Essas cápsulas foram, por sua vez, acondicionadas em tubos de polietileno e, em seguida, irradiadas. As dimensões das cápsulas de cádmio são: 0,8 cm de diâmetro interno, 2 cm de comprimento e cerca de 1 mm de espessura.

III.2.3. ESTUDOS PRELIMINARES.

Foram realizados alguns estudos preliminares tendo como finalidade escolher as condições ótimas de irradiação para o neodímio, bem como determinar a quantidade de urânio que acompanha o neodímio quando este é eluído da 1ª. coluna.

III.2.3.1. Escolha de Condições Ótimas para a Irradiação do Neodímio.

Variando-se a massa de ^{148}Nd entre 5 e 25 microgramas e fixando-se o tempo de irradiação em 1 minuto, foi

constatado que em uma massa da ordem de 5 microgramas de ^{148}Nd , é induzida uma radioatividade adequada para ser contada no detector de NaI(Tl) sem que seja necessário empregar tempos de contagem excessivamente longos.

Tendo em vista a operação de contagem do ^{149}Nd , foi escolhido o fotopico pertencente ao espectro de raios γ ma deste radioisótopo, mais conveniente para tal, tendo sido constatado que o fotopico correspondente à energia de 211 keV é o melhor para a contagem do ^{149}Nd .

O fotopico de 256 keV do ^{151}Nd (cuja meia-vida é de 12 minutos) interfere com o fotopico de 211 keV do ^{149}Nd , quando se usa o detector de NaI(Tl) de 7,5 x 7,5 cm. Esta interferência pode, porém, ser facilmente eliminada, bastando para isso que seja observado um intervalo de tempo de 2 horas entre o fim da irradiação e o início da contagem do ^{149}Nd .

Portanto as condições estabelecidas para análise por ativação do ^{148}Nd foram:

Massa de ^{148}Nd : 5 microgramas

Tempo de Irradiação: 1 minuto

Fotopico pertencente ao ^{149}Nd : o correspondente a 211 keV.

Tempo de Resfriamento: 2 horas.

III.2.3.2. *Determinação da Quantidade de Urânio que Acompanha o Neodímio quando este é Eluído da 1a. coluna.*

Neste trabalho a determinação da quantidade do ^{148}Nd presente no eluído da 3a. coluna foi feita pelo método

de análise por ativação lançando mão da reação $^{148}\text{Nd} (n, \gamma) ^{149}\text{Nd}$. A utilização deste método para a determinação de ^{148}Nd requer ótima purificação do ^{148}Nd com relação à presença de urânio. Isto é porque se tal não se verificar ocorrerá interferência na determinação do ^{148}Nd , provocada pela formação do isótopo ^{149}Nd diretamente na fissão do urânio que estiver acompanhando o ^{148}Nd .

Para a determinação da quantidade de urânio que acompanha o neodímio quando este é eluído da 1a. coluna foi escolhida a técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos. A razão desta escolha prendeu-se à necessidade de utilizar, para a análise do urânio, um método dotado de grande sensibilidade, uma vez que a quantidade de urânio que pode acompanhar o neodímio, sem causar o tipo de interferência acima citado, é muito pequena.

Na primeira tentativa feita para determinar a quantidade de urânio que acompanha o neodímio quando este é eluído da 1a. coluna, não se obteve sucesso ao utilizar para tal finalidade a técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos. O insucesso observado foi motivado pelo fato de que o detector usado, um cristal de NaI(Tl) do tipo poço, de dimensões $7,5 \times 7,5 \text{ cm}$, não tem resolução suficiente para impedir a interferência entre os fotopicos de 75 keV do ^{239}U e o de 91 keV do ^{147}Nd , radioisótopo presente, juntamente com o urânio, na solução de carga. Este problema foi resolvido determinando-se a quantidade de urânio que era retirada da coluna quando da realização de operações de "eluição simulada" do neodímio da coluna. A realização destas operações de elui

ção simulada foi feita como está descrito a seguir. Vários experimentos foram realizados nos quais em vez de serem usadas como soluções de carga de la. coluna as misturas contendo urânio, neodímio, cério e césio (misturas estas preparadas conforme descrito no Item III.1.9) foram usadas como soluções de carga, soluções de cloreto de urânio puras, contendo a mesma massa de urânio (220 mg) presente na solução de carga utilizada quando da operação de separação efetiva entre neodímio (e outros produtos de fissão) e urânio. Após tais operações de carga e subseqüentes operações de lavagem da coluna, eram simuladas as operações de eluição do neodímio que consistiam em percolar pela coluna o volume de 50 ml de HCl 1M. (o eluente do neodímio - Item III.1.9). Na fração correspondente ao eluído, obviamente isenta de neodímio, uma vez que este não fora colocado na solução de carga, era determinada a quantidade de urânio presente utilizando-se a técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos. Tendo sido constatado que a quantidade de urânio retirada da coluna pelo volume de solução de HCl 1M necessário para a eluição do neodímio, era sempre a mesma, (0,20 ± 0,05 microgramas - média de 6 determinações) pode-se afirmar que esta mesma quantidade de urânio acompanhará o neodímio quando de sua eluição efetiva da coluna. É apresentado, a seguir, o procedimento empregado para mostrar que a quantidade de ^{149}Nd formado por fissão da massa de urânio (0,20 microgramas) que acompanha o neodímio quando de sua eluição da la. coluna, não interfere com a determinação do ^{148}Nd utilizando-se a reação $^{148}\text{Nd}(n, \text{gama})^{149}\text{Nd}$.

III.2.3.3. *Determinação da Quantidade de ^{149}Nd Formado por Fissão da Massa de Urânio que Acompanha o Neodímio Quando de sua Eluição da 1a. coluna.*

Uma vez determinada a quantidade de urânio que acompanha o neodímio na operação de eluição deste da 1a. coluna (0,20 microgramas), o passo seguinte consistiu em mostrar que esta quantidade de urânio não forma, por fissão térmica, uma quantidade tal de ^{149}Nd que interfira na determinação da quantidade de ^{148}Nd envolvida no processo em estudo, lembrando que se tem como objetivo lançar mão da reação $^{148}\text{Nd}(n, \text{gama})^{149}\text{Nd}$ para tal determinação.

Para a determinação da possibilidade da existência da interferência em estudo, amostras contendo 2 microgramas de urânio (preparada conforme descrito no Item III.2.1.), foram irradiadas durante 10 minutos. Esta massa de urânio (2 microgramas) e este tempo de irradiação (10 minutos) foram adotados levando em consideração serem ambos os valores da ordem de 10 vezes maiores do que os valores da massa de urânio (0,2 microgramas) que acompanha o neodímio quando da sua eluição da 1a. coluna, e do tempo de irradiação a que será submetida a amostra contendo o ^{148}Nd purificado, quando da realização de sua determinação usando a técnica de análise por ativação (1 minuto).

Para a determinação da quantidade de ^{149}Nd formada na fissão, o urânio era inicialmente separado dos produtos de fissão formados, utilizando para tal uma coluna de resina aniônica, pela qual era percolada a solução, em meio

sulfúrico, contendo o urânio e produtos de fissão. Nestas condições o urânio é retido na resina enquanto que os produtos de fissão, entre eles, em particular o neodímio, passam para o efluente⁽²⁾. Foi verificado que o ^{239}Np também passa para o efluente, causando interferência na contagem do ^{149}Nd . (o fotopico de 228 keV do ^{239}Np interfere com o fotopico de 221 keV do ^{149}Nd quando se usa o cristal de NaI(Tl) de $7,5 \times 7,5 \text{ cm}$. Portanto, após a separação do urânio do neodímio formado, foi necessário também separar o neptúnio do neodímio. A separação entre neodímio e neptúnio foi feita precipitando o fluoreto de neodímio na presença de um agente oxidante pois nestas condições o neptúnio permanece na solução⁽⁷⁾.

Modo de Operação Adotado para a Determinação Quantitativa do ^{149}Nd Formado na Fissão.

Inicialmente foi preparada uma coluna contendo resina aniônica (Bio Rad AG 2 X8 200-400 "mesh") sendo suas dimensões, 8 mm de diâmetro interno e 30 mm de altura de resina. A resina foi previamente condicionada com uma solução de NaOH 2M, lavada com água, sendo por ela, em seguida, percolada uma solução de sulfato de amônio de concentração 2 molar.

A preparação da amostra contendo 2 microgramas de urânio, sob a forma de nitrato de uranilo, foi feita conforme descrito no Item III.2.1. Em seguida esta amostra foi submetida à irradiação com nêutrons térmicos durante 10 minutos. Após a irradiação o primeiro passo do procedimento químico adotado consistiu na destruição do papel de filtro que continha a amostra. Com esta finalidade o papel de filtro

contendo a amostra foi colocado em um bequer já contendo solução de carregador de neodímio (5 mg) juntamente com 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e uma ou duas gotas de ácido nítrico concentrado. Após a digestão, a solução foi diluída com água de modo que a concentração final em ácido sulfúrico fosse 0,3M. Adicionou-se como indicador uma ou duas gotas de solução de azul de timol e a seguir juntou-se hidróxido de amônio até que o pH atingisse o valor 2,5. A solução assim preparada foi percolada pela coluna de resina aniônica com auxílio de vácuo, sendo o fluxo de $30 \text{ ml. cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. O urânio ficou retido, e o neodímio juntamente com o neptúnio passaram para o efluente. Com a finalidade de oxidar o neptúnio, foram adicionadas, ao efluente, soluções de H_2SO_4 e de KBrO_3 de modo que, no final, as respectivas concentrações fossem 1,5M e 0,15M. Após repouso de 1 hora (para completar a oxidação do neptúnio), foi adicionado ácido fluorídrico 38%, de modo a obter, no final, solução de concentração 3N. Obteve-se com isto a precipitação do fluoreto de neodímio que arrastou o ^{149}Nd formado na fissão do urânio. O precipitado de fluoreto de neodímio assim obtido foi recolhido sobre papel de filtro e contado usando-se um detector de NaI(Tl) do tipo poço de dimensões $7,5 \times 7,5 \text{ cm}$. No precipitado de NdF_3 obtido não se observaram os fotopicos do ^{149}Nd nem do ^{239}Np concluindo-se assim que não houvera formação de ^{149}Nd nas condições de irradiação e também que se conseguira a separação entre o neodímio e neptúnio, uma vez que foi verificada a presença de ^{239}Np na fase aquosa da qual fora separado o precipitado de NdF_3 .

Assim sendo, podemos afirmar que de acordo com o resultado verificado para a operação na 1a. coluna isto é,

massa do urânio de 0,2 micrograma acompanhando o neodímio em sua eluição, e sendo de 1 minuto o tempo de irradiação utilizado para a determinação de ^{148}Nd (reação $^{148}\text{Nd}(n, \gamma)^{149}\text{Nd}$) não há, por fissão do urânio, formação de ^{149}Nd em quantidade tal que interfira na análise de interesse.

III.2.4. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE ^{148}Nd PURIFICADO UTILIZANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO.

A determinação quantitativa de ^{148}Nd foi realizada conforme descrito a seguir. O eluido da 3a. coluna foi evaporado totalmente em banho de areia sendo o resíduo retomado com 0,5 ml de solução de HNO_3 0,5M. Pipetaram-se alíquotas de 100 microlitros ou de 50 microlitros desta solução transferindo-as para o papel de filtro conforme descrito no Item III.2.1. Os tempos de irradiação adotados foram de 1 ou 5 minutos conforme a massa de ^{148}Nd fosse da ordem de 5 ou 1 micrograma, respectivamente. Estas amostras foram irradiadas juntamente com os padrões de neodímio (^{148}Nd) preparados conforme descrito no Item III.2.1. As contagens foram feitas no detector de $\text{NaI}(\text{Tl})$ após observar um tempo de resfriamento de 2 horas, para permitir o decaimento do radioisótopo ^{151}Nd . Para o cálculo da radioatividade, foram integradas as contagens referentes ao fotopico de ^{149}Nd correspondente à energia de 211 keV. A massa de ^{148}Nd presente na amostra foi determinada por comparação da radioatividade da amostra (^{149}Nd) com a do padrão que foi juntamente com ela irradiado, usando a relação seguinte:

$$m_a = \frac{A_a}{A_p} \times m_p$$

onde: m_a = massa da amostra a ser determinada.

A_a = radioatividade medida da amostra.

A_p = radioatividade medida do padrão.

Esta comparação de radioatividades foi feita com os valores das contagens calculados para o mesmo tempo de decaimento da amostra e do padrão.

Tendo como finalidade comparar a massa de ^{148}Nd recuperada com aquela que fora adicionada no início da operação foi feita a necessária correção introduzindo-se os valores dos rendimentos químicos obtidos, valores estes que foram determinados para cada experimento realizado.

C A P Í T U L O I V

R E S U L T A D O S

Neste capítulo, encontram-se os resultados referentes à separação do neodímio tanto do urânio como dos produtos de fissão (cério e césio), obtida por meio da técnica de cromatografia de extração. Assim como também são apresentados os resultados da determinação quantitativa de ^{148}Nd que foi feita utilizando a técnica de análise por ativação com nêutrons térmicos.

IV.1. SEPARAÇÃO DO NEODÍMIO TANTO DO URÂNIO COMO DOS PRODUTOS DE FISSÃO

IV.1.1. OPERAÇÃO NA PRIMEIRA COLUNA

Na operação realizada na 1ª coluna foram separados o neodímio e o cério do urânio e do césio. O fato de não ter sido constatada a presença dos radioisótopos ^{147}Nd e ^{141}Ce e ainda de urânio nas frações correspondentes ao efluente e à lavagem da 1ª coluna, mostra que o neodímio, e cério e o urânio ficaram totalmente retidos durante a operação de carga da 1ª coluna. O único elemento que não ficou retido pelo HDEHP, nesta coluna, foi o césio. Conforme mostra a Tabela IV.1, praticamente toda a radioatividade devida ao césio (^{137}Cs) foi encontrada nas frações correspondentes ao efluente (53,2%) e à lavagem da coluna (40,4%), sendo que pequena porcentagem de césio, em média, 2,0%, acompanhou o neodímio na eluição deste último. Após a operação de

Tabela IV.1 - Porcentagens de Recuperação Obtidas na "Operação Realizada na 1ª coluna".

nº do Exp.	137Cs		137Cs		147Nd		141Ce		Urânio	
	Efluente (%)	Lavagem (%)	Eluído (A) (%)	Eluído (A) (%)	Eluído (A) (%)	Eluído (A) (%)	Eluído (A) (%)	Eluído (A) (%)	Eluído (B) (%)	Eluído (B) (%)
1	47,3	46,8	2,2	2,2	98,3	98,3	82,7	82,7	98,5	98,5
2	50,1	41,2	1,2	1,2	100,7	100,7	98,3	98,3	99,1	99,1
3	57,0	38,7	0,8	0,8	93,7	93,7	91,6	91,6	99,5	99,5
4	53,6	33,5	3,7	3,7	99,8	99,8	83,8	83,8	98,2	98,2
5	55,1	36,8	3,3	3,3	96,7	96,7	92,6	92,6	99,8	99,8
6	50,1	47,7	1,7	1,7	95,5	95,5	93,2	93,2	98,3	98,3
7	59,0	38,0	1,7	1,7	100,0	100,0	90,2	90,2	100,0	100,0
média (x)	53,2	40,4	2,1	2,1	97,8	97,8	90,3	90,3	99,0	99,0
desvio padrão (s)	4,2	5,2	1,0	1,0	2,6	2,6	5,5	5,5	0,7	0,7

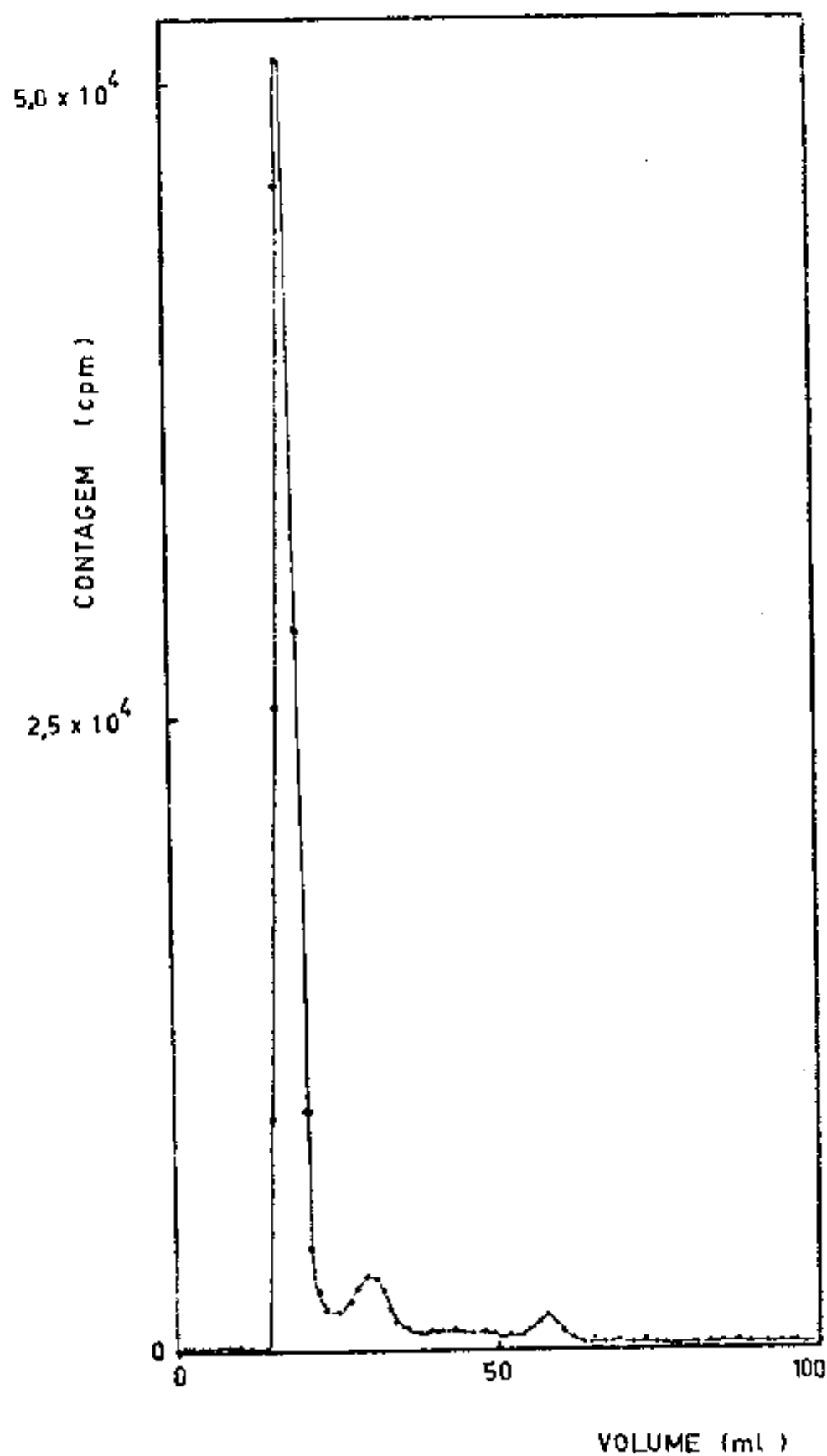
lavagem da coluna separou-se o neodímio e o cério do urânio, eluindo conjuntamente os dois primeiros elementos enquanto o urânio permanecia na coluna.

Na Figura IV.1 apresenta-se a curva de eluição do neodímio da 1^a coluna sendo o eluente uma solução de HCl 1 M. Por meio desta curva pode-se verificar que 50 ml da solução de eluente são suficientes para eluir o neodímio. A curva de eluição apresentada na Figura IV.1 foi obtida a partir dos valores da radioatividade devida ao radioisótopo ^{147}Nd (contagem no fotopico de energia 531 keV), sendo tais valores correspondentes a cada uma das frações retiradas durante a operação de eluição do neodímio. Os dois pequenos picos que podem ser observados na curva de eluição do neodímio são, provavelmente, devidos à interrupção ocorrida durante a operação de eluição.

Os valores encontrados para as porcentagens de neodímio e cério na fração relativa à eluição destes elementos estão apresentados na Tabela IV.1. Verificou-se que as porcentagens de recuperação do neodímio e do cério são 97,8% e 90,3% respectivamente, sendo, ambos os valores apresentados as médias obtidas para sete experimentos, (Eluído A).

Por último, eluiu-se o urânio com ácido clorídrico concentrado. A quantidade de urânio recuperada foi determinada pelo método gravimétrico e os resultados encontram-se na Tabela IV.1 (Eluído B). A recuperação do urânio é muito boa, tendo-se como média dos valores obtidos em sete experimentos o valor 99,0%.

FIGURA IV.1 - Curva de Eluição do Neodímio da 1^a coluna
(Terra Silícia Silanizada Impregnada com
30% de HDEHP).



IV.1.2. OPERAÇÃO NA SEGUNDA COLUNA

A segunda etapa do processo de separação consistiu em isolar o neodímio do cério, utilizando a técnica de troca iônica.

A curva correspondente à retirada (*) do neodímio da 2ª coluna é apresentada na Figura IV.2, verificando-se por meio desta curva, que 10 ml da solução de HNO_3 8M são suficientes para retirar o neodímio da coluna.

As porcentagens encontradas para o neodímio nas frações correspondentes ao efluente e à lavagem encontram-se na Tabela IV.2 que mostram que parte deste elemento (5,0% - média obtida para sete experimentos) passa diretamente para o efluente, durante a própria operação de carga, e o restante (79,0% - média obtida para sete experimentos) é retirado da coluna simplesmente por meio da operação de lavagem. Estes valores (Tabela IV.2) das porcentagens de neodímio nas frações correspondentes ao efluente e lavagem foram calculados tomando-se como base a carga da 2ª coluna.

Foi verificada a presença de césio acompanhando o neodímio nas frações correspondentes ao efluente e à lavagem. Os respectivos valores encontrados são apresentados nas Tabelas IV.2 e IV.3.

A análise da fração correspondente ao efluente na qual nada da radioatividade devida ao radioisótopo ^{141}Ce foi detectada, mostrou que a retenção do cério pela resina aniônica misturada com PbO_2 é completa.

(*) Não se fala aqui em curva de eluição porque o neodímio não fica ligado quimicamente na coluna de resina aniônica.

FIGURA IV.2 - Curva de Eluição do Neodímio da 2^a coluna (Resina Aniônica misturada com PbO_2).

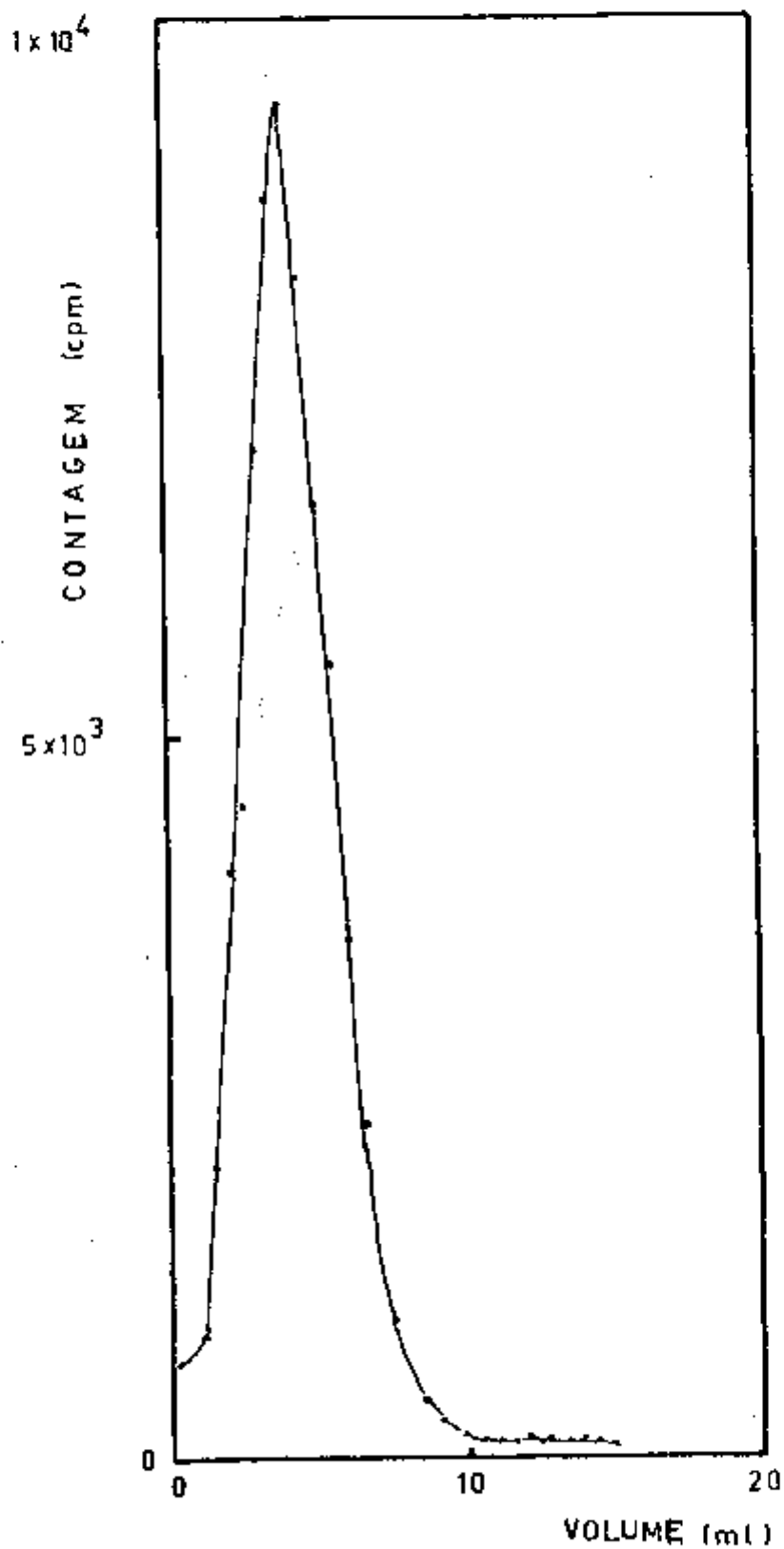


Tabela IV.2 - Percentagens de Recuperação Obtidas na "Operação Realizada na 2ª coluna" (*)

nº	147Nd		137Cs		141Ce	
	Efluente (%)	Lavagem (%)	Efluente (%)	Lavagem (%)	Lavagem (%)	Eluído (%)
1	7,1	62,0	20,2	44,4	2,7	95,5
2	3,6	57,4	57,1	43,7	NC	93,3
3	2,3	62,2	56,5	46,0	0,4	92,6
4	6,1	90,4	62,6	22,3	NC	99,7
5	6,0	91,7	37,2	64,2	NC	92,7
6	5,9	93,2	40,2	43,5	NC	99,1
7	4,2	96,1	58,8	40,6	NC	98,3
média (x)	5,0	79,0	47,5	43,5		95,9
desvio padrão (s)	1,9	19,0	15,5	12,2		3,1

NC: Não Constatado

(*) Cálculos feitos com relação à carga da 2ª coluna.

Tabela 17.3 - Porcentagens de Recuperação Obtidas na "Operação Realizada na 2ª coluna" (*)

nº do Exp.	147Nd		147Nd		137Cs		137Cs		141Ce	
	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	7,0	61,0	0,45	0,99	2,2	78,9				
2	3,6	57,4	0,67	0,52	NC	91,6				
3	2,1	58,5	0,44	0,38	0,4	84,9				
4	5,9	89,8	2,31	0,82	NC	83,6				
5	5,8	88,7	1,23	2,18	NC	85,8				
6	5,5	88,8	0,64	0,70	NC	92,6				
7	4,1	95,1	0,99	0,68	NC	89,9				
média (\bar{x})	4,9	77,0								86,8
desvio padrão (s)	1,7	17,0								4,9

NC: Não Constatado.

(*) Cálculos feitos com relação à carga inicial isto é, à carga da 1ª coluna.

A separação entre neodímio e cério, que é o objetivo da "operação realizada na 2ª coluna", pode ser considerada como sendo muito boa. São os dados apresentados na Tabela IV.2 que permitem que tal afirmativa seja feita, pois mostram que em cinco dentre os sete experimentos realizados, não foi constatada a presença de cério na fração correspondente à lavagem que, conforme mostra também a Tabela IV.2, é a fração que contém, praticamente, a totalidade do neodímio recuperado da coluna. A Tabela IV.2 mostra ainda que em dois experimentos realizados, porcentagens baixas (2,7% e 0,4%) de cério acompanharam o neodímio. A Tabela IV.2 mostra ainda que 20 ml de solução de HNO_3 0,5M obtêm-se a eluição praticamente total do cério, pois como média de sete experimentos foi obtido o valor de 95,9%. Foi constatada também, na fração correspondente ao eluído de cério, a ausência de neodímio e de césio.

IV.1.3. OPERAÇÃO NA TERCEIRA COLUNA

A operação realizada na 3ª coluna teve como objetivo reter os traços de urânio (massa da ordem de 0,2 micrograma) que ainda acompanham o neodímio mesmo após a realização das operações nas duas colunas precedentes.

A curva de eluição do neodímio da 3ª coluna é apresentada na Figura III.3 mostrando que o volume de solução de HCl 0,2M necessário para eluir o neodímio desta coluna são 50 ml.

As porcentagens de recuperação do neodímio nas frações correspondentes ao efluente, à lavagem e ao eluído da 3ª coluna são apresentadas nas Tabelas IV.4 e IV.5. Obser-

FIGURA IV.3 - Curva de Eluição do Neodímio da 3^a coluna (Terra Silícea Silanizada Impregnada com 10% de HDEHP).

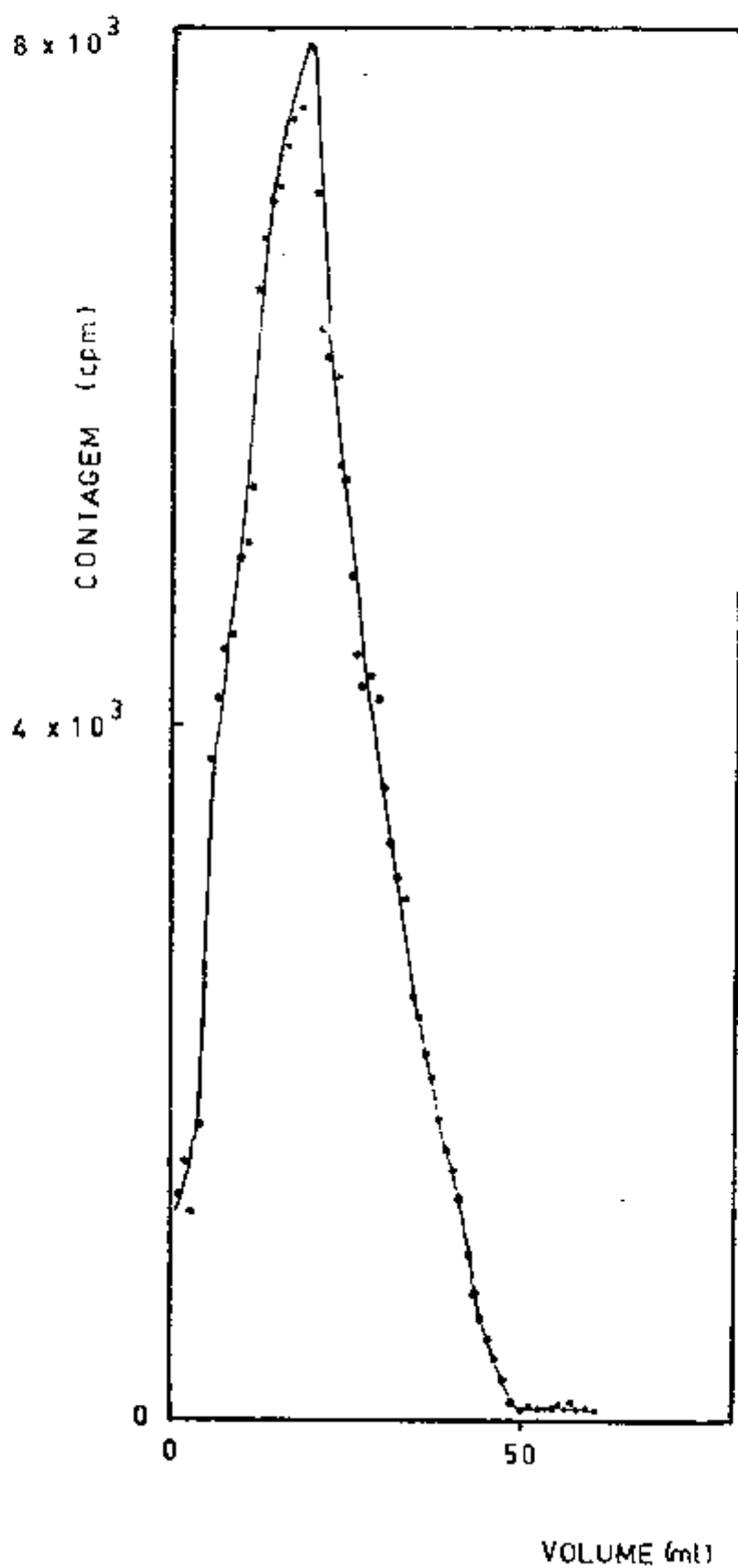


Tabela IV.4 - Porcentagens de Recuperação Obtidas na "Operação Realizada na 3ª coluna" (*)

nº do Exp.	147Nd		147Nd		137Cs		141Ce	
	Efluente	Lavagem	Eluído	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
1	29,8	55,9	4,9	34,6	61,2	28,5	57,0	
2	NC (**)	59,2	42,5	58,7	39,2	NC	NC	
3	15,2	74,5	7,3	78,3	17,2	65,8	22,6	
4	23,0	57,6	13,7	25,2	69,9	NC	NC	
5	14,6	72,3	6,5	17,1	84,6	NC	NC	
6	14,8	60,9	24,9	94,8	NC	NC	NC	
7	8,8	73,0	17,0	99,8	NC	NC	NC	
média (\bar{x})	17,7	64,8						
desvio padrão (s)	7,5	8,1						

NC: Não Constatado

(*) Cálculos feitos com relação à carga da 3ª coluna.

(**) Valor não considerado no cálculo da média.

Tabela IV.5 - Porcentagens de Recuperação Obtidas na "Operação Realizada na 3ª coluna"(*)

nº do Exp.	147Nd		147Nd		137Cs		137Cs		141Ce		141Ce	
	Efluente	Lavagem	Lavagem	Eluído	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem	Efluente	Lavagem
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	18,2	34,1		3,0	0,34	0,61		0,64				1,27
2	NC (**)	34,8		25,0	0,30	0,20		NC			NC	NC
3	8,9	43,6		4,3	0,29	0,06		0,27			0,08	0,08
4	19,8	50,8		11,9	0,22	0,57		NC			NC	NC
5	12,9	64,1		5,8	0,37	1,84		NC			NC	NC
6	12,8	53,7		21,6	0,65	NC		NC			NC	NC
7	8,4	69,3		15,9	0,68	NC		NC			NC	NC
média (x)	13,5	50,0										
desvio padrão (s)	4,7	13,6										

NC: Não Constatado

(*) Cálculos feitos com relação à carga inicial isto é, à carga da 1ª coluna.

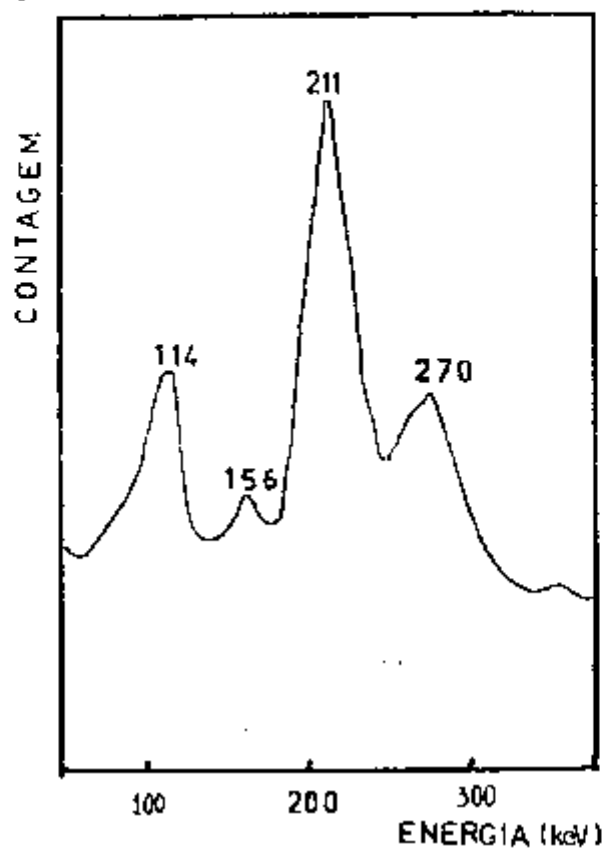
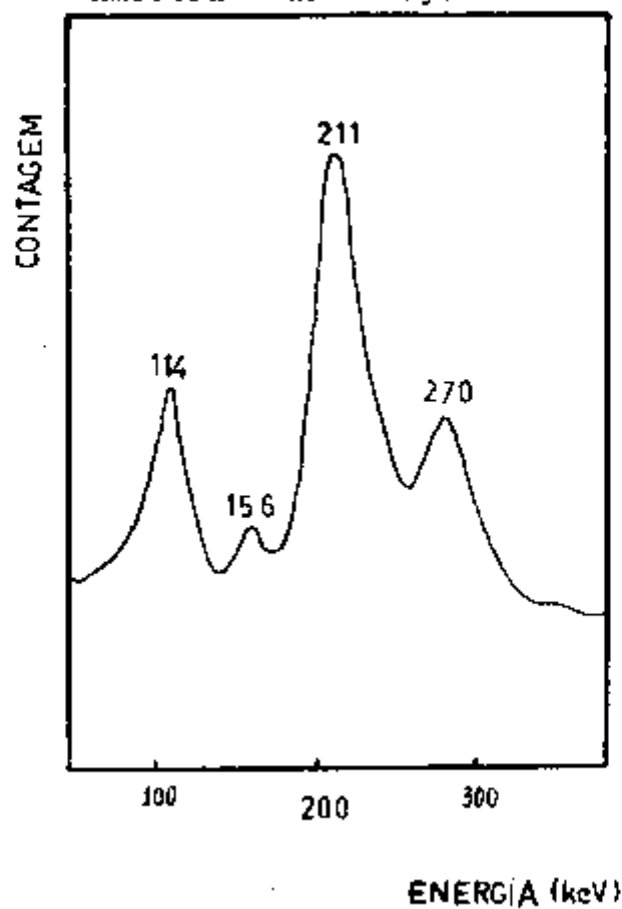
(**) Valor não considerado no cálculo da média.

va-se, por meio destes resultados que na operação de percolação da carga, o neodímio não é totalmente retido, verificando-se que o valor médio para a porcentagem de neodímio encontrado no efluente é de 17,7% (considerando-se seis experimentos). Deve-se ressaltar que em um dos sete experimentos executados houve retenção total do neodímio, uma vez que não foi constatada a presença do radioisótopo ^{147}Nd no efluente. A Tabela IV.4 mostra também que uma parte deste elemento sai da coluna durante a operação de lavagem (64,8%).

Nas frações correspondentes ao efluente e à lavagem foi verificada a presença de cério em apenas dois dentre os sete experimentos realizados, conforme é apresentada na Tabela IV.4. Deve-se aqui notar que os altos valores apresentados na Tabela IV.4 para as porcentagens de ^{141}Ce encontrados no efluente (28,5% e 65,8%) e na lavagem (57,0% e 22,6%) foram calculados tomando como base a radioatividade do ^{141}Ce presente na carga da própria coluna, ou seja, da 3ª coluna. Porém, os valores das porcentagens apresentados na Tabela IV.5, os quais foram calculados tomando-se como base a carga inicial, ou seja, a carga da 1ª coluna, mostram que, na realidade, as porcentagens de ^{141}Ce encontradas nas frações correspondentes ao efluente, e à lavagem, são muito baixos, respectivamente, (0,64% e 0,27%) e (1,27% e 0,08%).

O mesmo tipo de consideração é válido para os valores das porcentagens referentes ao césio apresentados nas Tabelas IV.4 e IV.5.

A pureza do neodímio obtido na fração correspondente ao eluído, foi constatada comparando o espectro de raios

FIGURA IV.4 - Espectros de Raios Gama do ^{149}Nd *Aliquota da fração correspondente ao eluído**Amostra de Referência*

gama do radioisótopo ^{149}Nd , obtido após irradiação de uma alíquota do eluído, com o espectro de uma amostra de ^{149}Nd tomada com referência, obtida por irradiação direta de amostra de ^{148}Nd com nêutrons térmicos. Além disso no espectro de raios gama obtido para uma alíquota do eluído que contém o neodímio não foi constatada presença quer de cério quer de césio.

Os valores obtidos para o rendimento químico global do processo, (quanto à separação do neodímio) o qual foi calculado tomando como base o valor da radioatividade correspondente ao radioisótopo ^{147}Nd inicialmente colocado na solução de carga e comparando-o com o valor da radioatividade do isótopo considerado que foi recuperado após a operação na 3ª coluna, são apresentados na Tabela IV.6.

IV.2. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE ^{148}Nd UTILIZANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Os resultados obtidos para a determinação do isótopo ^{148}Nd por análise por ativação, já devidamente corrigidos por meio dos respectivos valores dos rendimentos químicos determinados em cada um dos experimentos realizados, encontram-se na Tabela IV.7. Os resultados obtidos para recuperação do ^{148}Nd mostram que o método utilizado para a determinação de ^{148}Nd é bom, em vista da reprodutibilidade atingida (desvio padrão de 0,5). É apresentada na Tabela IV.8 a comparação entre as quantidades (massa) de ^{148}Nd adicionadas no início do processo (solução de carga da 1ª coluna) e aquelas recuperadas ao final do processo total (fra-

Tabela IV.6 - Rendimento Químico do Neodímio

nº do Exp.	Rendimento Químico (%)
1	3,0
2	25,0
3	4,3
4	11,9
5	5,8
6	21,6
7	15,9

ção correspondente ao eluído da 3ª coluna). Os valores apresentados para as massas recuperadas já estão devidamente corrigidos usando-se os respectivos valores dos rendimentos químicos.

Para verificar a exatidão do método de determinação do ^{148}Nd , foi aplicado o teste t de Student⁽¹³⁾ em que o valor de t é calculado por meio da seguinte fórmula:

$$\text{Fórmula IV.1} \quad t = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$$

onde: μ = valor do rendimento considerado como 100%;

\bar{x} = média dos rendimentos experimentais (98,6%);

s = desvio padrão dos rendimentos experimentais (0,5);

n = número de determinações (7).

Se o valor calculado de t for menor do que o tabelado, para $n-1$ graus de liberdade, e nível de significância escolhido, que no presente trabalho foi de 0,05, pode-se concluir que o valor da média obtida experimentalmente é igual ao verda-

Tabela IV.7 - Porcentagem de Recuperação do ^{148}Nd Após Correção por Meio do Valor do Rendimento Químico

nº do Exp.	^{148}Nd recuperado
	(%)
1	98,6
2	97,9
3	98,3
4	99,4
5	98,5
6	98,9
7	99,0
média (\bar{x})	98,6
desvio padrão (s)	0,5

Tabela IV.8 - Comparação entre as massas do neodímio colocadas e as recuperadas.

nº do Exp.	massa de ^{148}Nd colocada	rendimento químico (^{147}Nd)	massa de ^{148}Nd recuperada	
	(micrograma)	(%)	(micrograma)	(%)
1	58,6	3,0	57,8	98,6
2	60,6	25,0	59,3	97,9
3	58,7	4,3	57,7	98,3
4	62,5	11,9	62,1	99,4
5	64,5	5,8	63,5	98,5
6	64,0	21,6	63,3	98,9
7	58,0	15,9	58,0	99,0
media (\bar{x})				98,6
desvio padrao (s)				0,5

deiro e portanto o método é exato. No presente trabalho o valor de t calculado (7,26) mostrou-se ser maior do que o tabela ($t=2,44$).

Para verificar o grau de validade do método analítico utilizado, isto é, se o método é excelente, aceitável ou inaceitável, foi aplicado o teste estatístico desenvolvido por McFarren⁽¹⁰⁾. Este teste consiste em calcular o erro total do método analítico em estudo por meio da seguinte fórmula:

$$\text{Fórmula IV.2} \quad \text{Erro total} = \frac{(d+2s)}{\mu} \times 100$$

onde: d = valor absoluto do erro médio^(*);

s = desvio padrão;

μ = valor real.

De acordo com o valor obtido para o erro total, os métodos analíticos podem ser classificados em:

- a) excelentes: quando o erro total é de 25% ou menos;
- b) aceitáveis: quando o erro total é menor do que 50%;
- c) inaceitáveis: quando o erro total é superior a 50%.

Eckschlager⁽⁶⁾ propôs que para o cálculo do erro total fosse usada a mesma expressão estabelecida por McFarren examinando-se, porém a condição de o valor absoluto do erro médio ser ou não estatisticamente diferente de zero de modo significativo, o erro total será dado então por: $(2s/\mu) \times 100$ isto é, o erro total será devido somente à falta de precisão. A significância estatística da diferença do valor ab-

(*) $d = \bar{x} - \mu$ o erro médio é igual à diferença entre a média de uma série de resultados e o valor real.

soluto do erro médio (\bar{d}) já foi vista pela Fórmula IV.1 e conclui-se que (\bar{d}) é diferente de zero. Portanto, o erro total foi calculado considerando-se a Fórmula IV.2 tendo sido obtido o valor de 2,35%.

Nos conjuntos de resultados onde foram calculadas as médias e desvios padrões foi aplicado o teste de $r_{\max.}$ e $r_{\min.}$ (13) para verificar a homogeneidade dentro do nível de significância 0,05.

C A P Í T U L O V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Dentre as várias técnicas utilizadas para a separação do neodímio do urânio e dos produtos de fissão, foi escolhida a técnica de cromatografia de extração, por apresentar as seguintes vantagens:

- utilização de um volume pequeno de agente extrator o que torna o processo econômico;
- facilidade de separação de microquantidades de produtos de fissão de macroquantidades de materiais físséis, devido ao alto valor dos fatores de separação obtidos pela existência de grande número de estádios;
- o método é facilmente adaptável para separações dos elementos quando "livres de carregadores".

Quanto à fase estacionária utilizada, o HDEHP, pode-se dizer que serve muito bem aos propósitos do trabalho, fixando-se satisfatoriamente sobre o suporte (terra silícia silanizada) apresentando, também, uma boa capacidade de retenção relativamente aos elementos estudados. Este fato foi constatado ao verificar a ausência de neodímio, cério e urânio nas frações correspondentes ao efluente e lavagem da 1ª coluna mostrando a retenção total destes elementos.

Para a extração de neodímio e cério não ser afetada pela presença da macroquantidade de urânio, utilizou-se a terra silícia silanizada impregnada com 30% de HDEHP na o

peração realizada na 1ª coluna. A escolha desta proporção de HDEHP com relação ao suporte inerte prendeu-se ao fato de que quando a relação entre as massas utilizadas de HDEHP e urânio é maior do que 6 ocorrem os dois processos de extração independentes e paralelos⁽²¹⁾ correspondentes às equações (2) e (3) anteriormente mostradas no Capítulo II.

O objetivo com que foi realizada a operação na 1ª coluna, qual seja, a separação entre o par de lantanídeos (neodímio e cério) e os outros dois elementos (urânio e césio) foi atingido. O césio não é retido pelo HDEHP, sendo encontrado, praticamente em sua totalidade, nas frações correspondentes ao efluente e à lavagem da 1ª coluna (93,6%). Pequena fração do césio acompanha o neodímio na sua eluição. Uma vez que não é retido com HDEHP e não se encontra na eluição do urânio, pequena parte do césio deve permanecer na coluna por adsorção física⁽²²⁾, uma vez que a média das recuperações foi de 95,7%.

Por outro lado, o par de lantanídeos foi eluído conjuntamente da coluna (97,8% de neodímio e 90,3% de cério) enquanto o urânio ficou retido.

Quando se tem como objetivo a determinação de ^{148}Nd por análise por ativação, a separação entre neodímio e urânio deve atingir um grau muito elevado, a fim de evitar a possibilidade de interferência de ^{149}Nd formado na fissão do urânio que possa acompanhar o neodímio. Nos experimentos feitos com a finalidade de mostrar que a massa de urânio que acompanha o neodímio na eluição deste último (0,2 micrograma) não interfere na determinação do ^{148}Nd por formação de ^{149}Nd , quando se lança mão da técnica de análise por

ativação ($^{148}\text{Nd}(n,\gamma)^{149}\text{Nd}$), utilizaram-se amostras de urânio contendo 2 microgramas, ou seja, uma massa dez vezes maior do que aquela que acompanha o neodímio, porque, sendo constatado, como realmente o foi, que se tal massa de urânio (2 microgramas) não provocar interferência na determinação desejada, muito menos provocará aquela massa que, conforme foi determinado, realmente acompanha o neodímio (0,2 micrograma), sendo guardado um amplo limite de segurança (da ordem de dez vezes).

Com a retenção da totalidade do urânio e separação do césio na 1ª coluna, a solução de carga da 2ª coluna contém, praticamente, apenas cério e neodímio. Na 2ª coluna se para-se o neodímio do cério, utilizando a resina aniônica misturada com PbO_2 . A retenção do cério pela resina aniônica misturada com PbO_2 é completa, o que foi verificado pela ausência de radioatividade devida ao radioisótopo ^{141}Ce na fração correspondente ao efluente.

Muito embora, conforme foi mostrado no item III.2.3.3, a quantidade de urânio que acompanha o neodímio quando este é eluído da 1ª coluna não interfira na determinação de ^{148}Nd , devido à formação direta de ^{149}Nd por fissão do urânio, foi constatado ao irradiar alíquotas da fração correspondente à lavagem da 2ª coluna, que é a fração que contém a maior parte da quantidade de neodímio, que a pequena massa de urânio que acompanha o neodímio, dá origem, pelo processo de fissão, a uma quantidade de ^{139}Ba tal que interfere com a medida do ^{149}Nd , uma vez que o fotopico de 166 keV do ^{139}Ba interfere com o fotopico de 211 keV do ^{149}Nd , quando se usa o cristal de $\text{NaI}(\text{Tl})$ do tipo poço, de $7,5 \times 7,5$ cm. Ficou constatado tratar-se do radioisótopo ^{139}Ba depois de ter sido determi-

nada a meia-vida (82 minutos) correspondente ao fotopico de 166 keV. Muito provavelmente o fato de a mesma massa de urânio (0,2 micrograma) dar origem à formação de ^{139}Ba e não à formação de ^{149}Nd seja explicado levando-se em consideração os valores dos rendimentos de fissão e meias-vidas dos radioisótopos ^{139}Ba e ^{149}Nd , que são respectivamente, 6,42% e 1,02% e 82,9 minutos e 108,0 minutos. Ficou assim evidenciada a necessidade de realizar mais uma operação em coluna (3ª coluna) tendo como finalidade reter os traços de urânio.

O espectro de raios gama obtido para uma alíquota correspondente à fração que contém o neodímio eluído da 3ª coluna, depois de irradiada com nêutrons térmicos, não mais mostrou a presença e conseqüente interferência causada pelo ^{139}Ba nas contagens do ^{149}Nd , mostrando assim que os últimos traços de urânio ficam retidos na 3ª coluna.

Os resultados apresentados na Tabela IV.5 para a porcentagem de neodímio eluído da 3ª coluna mostram que há dificuldade em obter-se reprodutibilidade para a quantidade de neodímio recuperado, assim como mostram também que a porcentagem de recuperação pode ser considerada baixa após a realização do esquema de separação completo. Muito provavelmente, tais aspectos observados (dificuldade de reprodutibilidade e porcentagem de recuperação baixa) são devidos à necessidade de obtenção do neodímio em alto grau de pureza o que só é conseguido lançando-se mão de um grande número de operações. Entretanto, os valores determinados para o rendimento químico do neodímio em cada um dos experimentos executados e que são apresentados na Tabela IV.6, permitem que seja feita a devida correção. Assim é que na Tabe-

la IV.7 são apresentadas as porcentagens de recuperação do ¹⁴⁸Nd após devida correção feita por meio do rendimento químico. Estes resultados mostram que a recuperação final é bastante reprodutível e próxima, mas sempre um pouco menor do que 100%.

Aplicando teste t de Student, verifica-se que o valor de t experimental é maior do que o valor de t tabelado, o que era de se esperar, visto que todos os rendimentos experimentais finais foram sistematicamente menores do que 100%. Por outro lado, aplicando a fórmula de McFarren⁽¹⁰⁾ modificada por Eckschlager⁽⁸⁾, chega-se à conclusão de que o erro total é baixo (2,35%) bem menor do que 25% (erro admitido por esses autores) e portanto classifica-se o método como excelente.

Como resultado global pode-se afirmar que o método de separação e determinação de ¹⁴⁸Nd atinge a finalidade a que se destina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A.; NASTASI, M.J. & LARANJA, A.A. Application of ion exchange resins to the separation of carrier free fission products. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Ago. 1965. (IEA-101).
2. ATALLA, L.T. Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com neutrons epitérmicos. São Paulo, 1973. (Tese de doutoramento).
3. BAES JR., C.F.; ZINGARO, R.A. & COLEMAN, C.F. The extraction of uranium (VI) from acid perchlorate solution by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in n-hexane. J.phys.Chem., 62(2): 129-36, Mar. 1958.
4. BOWEN, H.J.M. & GIBBONS, D. Radioactivation analysis. Oxford, Clarendon, 1963.
5. BRAUN, T. & GHERSINI, G., eds. Extraction chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal chromatography library, 2).
6. ECKSCHLAGER, K. Criterion for judging the acceptability of analytical methods. Analyt.Chem., 44(4): 878-9, Apr. 1972.
7. FIELDS, P. The preparation and decontamination of ^{239}Np in trace concentrations. In: SEABORG, G.T.; KATZ, J.J. & MANNING, W.M. The transuranium elements. New York, McGraw-Hill, 1949. p.1128-33.
8. MAECK, W.J. Fission product nuclear data requirements for the determination of nuclear fuel burnup: a review. Springfield, Vir., National Technical Information Service, Jan. 1974. (From International Atomic Energy Agency panel meeting on fission product nuclear data held at Bologna, Italy, November 20-30, 1973). (ICP-1040; TID-4500).

9. MAIZKL, P. & SCEMID, E.R. Techniques in column extraction chromatography. In: BRAUN, T. & GHFRSINI, G., eds. Extraction chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. p.45-67. (Journal of chromatography library, 2).
10. McFARREN, E.F.; LISHKA, R.J. & PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Analyt.Chem., 42(3): 358-65, Mar. 1970.
11. McGONNAGLE, W.J. Non-destructive methods for determining burn-up in nuclear fuel. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Nuclear materials management: proceedings of the symposium on..., held in at Vienna, 30 August-3 September 1965. Vienna, 1966. p.851-66. (Proceedings series).
12. MONSECOUR, M.R. & DEMILDT, A.C. Determination by neutron activation analysis of the burn-up indicator neodymium-148 in irradiated uranium dioxide-plutonium dioxide. Analyt.Chem., 41(1): 27-31, Jan. 1969.
13. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963. (ADIWES international series in chemistry).
14. PEPPARD, D.F.; FERRARO, J.R. & MASON, G.W. Possible hydrogen bonding in certain interactions of organic phosphorus compounds. J.inorg.nucl.Chem., 4:371-2, 1957.
15. PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; DRISCOLI, W.J. & SIRONEN, R. J. Acidic esters of orthophosphoric acid as selective extractants for metallic cations-tracer studies. J.inorg.nucl.Chem., 7(3): 276-85, 1958.
16. QUERESHI, I.H.; LARSEN, E.; TURI, L.; OLSEN, J. & HOUGAARD, J. Mass-spectrometric measurement of burn-up in UO₂ fuel using stable fission-product neodymium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on ..., held in Vienna, 29 November - 3 December 1971. Vienna, 1972. p.503-11.

17. REIN, J.E. Status of burn-up measurement methodology.
In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna.
Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on ... , held in Vienna, 29 November - 3 December 1971. Vienna, 1972. p.449-72.
18. RIDER, B.F.; PETERSON JR., J.P.; RUIZ, C.P. & SMITH, F. R. Accurate nuclear fuel burnup analysis: tenth quartely progress report, March-May 1964. San José, Calif., General Electric. Vallecitos Atomic Lab., Jun. 1964. (GEAP-4621).
19. ROBERTS, F.P. Separation of cerium by anion exchange. Richland, Wash., General Electric Co., Hanford Atomic Products Operation, May 1963. (This paper was prepared for presentation at the Northwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Bellingham, Wn., Jun. 17-18, 1963. (HW-SA-3082; CONF-157-1).
20. SOCHACKA, R.J. & SIEKIERSKI, S. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexyl) ortho-phosphoric acid as the stationary phase part I. separation of rare earths. J.Chromatog., 16:376-84, 1964.
21. TOMAŽIČ, B. Extraction of traces of cerium, europium, terbium and lutetium from uranium (VI) solutions with di-2-ethylhexyl phosphoric acid. Analytica Chim.Acta., 49: 57-65, 1970.
22. TOMAŽIČ, B. & SIEKIERSKI, S. Separation of some fission products from uranium (VI) by reversed-phase partition chromatography. J.Chromatg., 21: 98-104, 1966.