

PARTIÇÃO DE ACTINÍDEOS E DE PRODUTOS DE FISSÃO DE REJEITO LÍQUIDO DE ALTA ATIVIDADE

MITIKO YAMAURA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção de grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora: Dra. Harko Tamura Matsuda

São Paulo 1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PARTIÇÃO DE ACTINÍDEOS E DE PRODUTOS DE FISSÃO DE REJEITO LÍQUIDO DE ALTA ATIVIDADE

Mitiko Yamaura



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção de grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientadora: Dra. Harko Tamura Matsuda

São Paulo 1999

AGRADECIMENTOS

à Dra. Harko Tamura Matsuda, pela dedicação, apoio e carinho na orientação e desenvolvimento deste trabalho

ao Paulo E. O. Lainetti, pela colaboração

ao Edson Takeshi Osaki, à Ruth Luqueze Camilo e ao Jorge Oda, por todo trabalho e esmero nos desenhos

a todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de análise de caracterização

a todos da Supervisão de Química Quente, que colaboraram para a realização deste trabalho

à minha família, pelo apoio e incentivo

PARTIÇÃO DE ACTINÍDEOS E DE PRODUTOS DE FISSÃO DE REJEITO LÍQUIDO DE ALTA ATIVIDADE

Mitiko Yamaura

RESUMO

A presenca de radionuclídeos de meia-vida longa como os actinídeos e os radionuclídeos geradores de calor, o ¹³⁷Cs e o ⁹⁰Sr, é um dos maiores problemas de gerenciamento do rejeito líquido de alta atividade. Neste trabalho apresenta-se um processo de partição dos actinídeos e de produtos de fissão como um processo alternativo para tratamento do rejeito nuclear. Para tanto, selecionou-se um trocador inorgânico específico, o fosfotungstato de amônio, para a separação de césio e, desenvolveu-se um novo procedimento para síntese do trocador, usando como suporte uma resina aniônica forte. Esta resina saturada com anions tungstato e fosfotungstato, em contacto com solução de nitrato de amônio em meio ácido, possibilita a preparação do trocador no interior do grão da resina (R-PWA). As melhores condições de precipitação foram estabelecidas, variandose parâmetros como a relação molar W/P, pH, reagentes, temperatura e o tempo de envelhecimento. O R-PWA obtido com solução de fosfotungstato, preparado com W/P=9,6, tempo de digestão de 9h a 94-106°C e um envelhecimento de 4-5 meses, foi o que mostrou a melhor capacidade de retenção para césio. Por outro lado, para separação de Sr por cromatografia de extração, utilizou-se o DH18C6 impregnado na resina XAD7, como a fase estacionária. O Sr foi seletivamente extraído de solução nítrica e, recuperado com eficiência superior a 99% usando água destilada como eluente. Com relação as separações dos actinídeos, utilizaram-se duas colunas cromatográficas de extração. Na coluna de TBP(XAD7), U e Pu foram extraídos e recuperados, usando como eluentes HNO₃ e nitrato de hidroxilamina+HNO₃, respectivamente. Na coluna de CMPO-TBP(XAD7) realizou-se a separação dos actinídeos extraídos por eluição seletiva usandose (NH₄)₂C₂O₄, DTPA, HNO₃ e HCl como eluentes. Verificou-se, também, o comportamento de alguns produtos de fissão em ambas as colunas. Baseado nos dados obtidos, elaborou-se um fluxograma de um processo de partição de actinídeos, Cs e Sr por técnicas cromatográficas, utilizando-se as colunas de TBP(XAD7), CMPO-TBP(XAD7), R-PWA e DH18C6.

ACTINIDES AND FISSION PRODUCTS PARTITIONING FROM HIGH LEVEL LIQUID WASTE

Mitiko Yamaura

ABSTRACT

The presence of small amount of mixed actinides and long-lived heat generators fission products as ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr are the major problems for safety handling and disposal of high level nuclear wastes. In this work, actinides and fission products partitioning process, as an alternative process for waste treatment is proposed. First of all, ammonium phosphotungstate (PWA), a selective inorganic exchanger for cesium separation was chosen and a new procedure for synthesizing PWA into the organic resin was developed. An strong anionic resin loaded with tungstate or phosphotungstate anion enables the precipitation of PWA directly in the resinous structure by adding the ammonium nitrate in acid medium (R-PWA). Parameters as W/P ratio, pH, reactants, temperature and aging were studied. The R-PWA obtained by using phosphotungstate solution prepared with W/P=9.6, 9 hours digestion time at 94-106°C and 4 to 5 months aging time showed the best capacity for cesium retention. On the other hand, Sr separation was performed by technique of extraction chromatography, using DH18C6 impregnated on XAD7 resin as stationary phase. Sr is selectively extracted from acid solution and >99% was recovered from loaded column using destilled water as eluent. Concerning to actinides separations, two extraction chromatographic columns were used. In the first one, TBP(XAD7) column, U and Pu were extracted and its separations were carried-out using HNO3 and hydroxylamine nitrate + HNO₃ as eluents. In the second one, CMPO-TBP(XAD7) column, the actinides were retained on the column and the separations were done by using (NH₄)₂C₂O₄, DTPA, HNO₃ and HCl as eluents. The behavior of some fission products were also verified in both columns. Based on the obtained data, actinides and fission products Cs and Sr partitioning process, using TBP(XAD7) and CMPO-TBP(XAD7) columns for actinides separation, R-PWA column for cesium retention and DH18C6(XAD7) column for Sr isolation was performed.

SUMÁRIO

•

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Energia Nuclear no mundo	1
1.2. Rejeito Radioativo	1
1.3. Situação atual de Gerência de Rejeitos Radioativos	9
1.3.1. Gerência de Rejeitos Radioativos	9
1.3.1.1. Imobilização e Disposição de Rejeitos	12
1.4. Ciclo do Combustível Único e Ciclo do Combustível Fechado	14
1.5. Ciclo do Combustivel Fechado: Reprocessamento	15
1.6. Gerenciamento do Rejeito Líquido de Alta Atividade	17
1.6.1. Gerenciamento Atual	17
1.6.2. Conceito Alternativo de Gerenciamento: Partição-Transmutação	18
1.7. Objetivo	21
2. PARTIÇÃO DE REJEITO LÍQUIDO DE ALTA ATIVIDADE	23
2.1. Partição de Actinídeos	24

2.1.	Partição de Actinideos	
	2.1.1. Extração por Solvente	24
	2.1.1.1. Separação de Actinideos Trivalentes dos Lantanídeos	
	2.1.2. Precipitação	
	2.1.3. Cromatografia de Troca Iônica	41
	2.1.4. Cromatografia de Extração	41
	2.1.5. Processo Eletrolítico	45
2.2	Partição de Césio e Estrôncio	47
	2.2.1. O Impacto de Separação de Cs e Sr no Gerenciamento do Rejeito	47
	2.2.2. Recuperação de Césio e Estrôncio	49
	2.2.2.1. Extração por Solvente	49
	2.2.2.2. Cromatografia de Extração	51

2.2.2.3. Precipitação	52
2.2.2.4. Separação por Cromatografia de Troca Iônica	53
2.2.2.4.1. Sais de Heteropoliácidos na Separação de Césio	53
3. ASPECTOS TEÓRICOS	57
	<i></i>
3.1. Cromatografia de Troca Iônica	57
3.1.1. Trocadores Iônicos	57
3.1.1.1. Iso e Heteropoliácidos e seus Sais	57
3.1.1.2. Isopolitungstato	60
3.1.1.3. Heteropolitungstato	61
3.1.1.4. Propriedades Gerais de Fosfotungstato Alcalino	62
3.2. Cromatografia de Extração	63
3.2.1. Materiais de Suporte	63
3.2.2. Técnica de Impregnação da Fase Estacionária no Material de Suporte	65
3.2.3. Resolução da Coluna	66
3.2.4. Agentes Extratores utilizados como a Fase Estacionária	66
3.2.4.1. Diciclohexano-18-coroa-6	66
3.2.4.2. Fosfato de Tri-n-butila	69
3.2.4.3. Óxido de Octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina	70
4. PARTE EXPERIMENTAL	73
4.1. Equipamento	73
4.2. Materiais e Reagentes	73
4.3. Métodos Analíticos	75
4.3.1. Determinação de Acidez Livre por Método Potenciométrico	75
4.3.2. Determinação da Concentração de Hidroxilamina por	
Espectrofotometria	75
4.3.3. Determinação Espectrofotométrica de U(VI)	76
4.3.4. Determinação dos Radionuclídeos Emissores Alfa	76
4.3.5. Determinação dos Radionuclídeos Emissores Gama	76
4.4. Determinação do Coeficiente de Distribuição e da Razão de Distribuição	77
4.5. Preparação das Colunas Cromatográficas	
1.2. 1 reputação das Continus Cromatos, antons	

4.6. Procedimento	78
4.6.1. Separação de Césio por Troca Iônica	78
4.6.1.1. Síntese do Trocador Fosfotungstato de Amônio no	
Retículo da Resina Aniônica Forte	78
4.6.1.2. Avaliação da Eficiência de Precipitação do Trocador	79
4.6.1.3. Caracterização dos Trocadores Fosfotungstato de Amônio e	
Fosfotungstato de Amônio Precipitado na Resina Ira 900	79
4.6.2. Separação de Estrôncio por Cromatografia de Extração	80
4.6.2.1. Preparação do Material Cromatográfico DH18C6(XAD7)	80
4.6.2.2. Comportamento do Sr e dos Produtos de Fissão	
na Resina DH18C6(XAD7) em meio Nítrico	80
4.6.3. Separação de Actinídeos por Cromatografia de Extração	81
4.6.3.1. Preparação dos Materiais Cromatográficos	
TBP(XAD7) e CMPO-TBP(XAD7)	81
4.6.3.2. Separação de Actinídeos utilizando-se a Resina TBP(XAD7)	81
4.6.3.3. Separação de Actinídeos com a Resina CMPO-TBP(XAD7)	81
4.6.3.3.1. Determinação da Razão de Distribuição dos	
Actinídeos e dos Produtos de Fissão	81
4.6.3.3.2. Estudos de Retenção e de Eluição dos Actinídeos	
em Coluna de CMPO-TBP(XAD7)	82
4.7. Partição dos Actinídeos e dos Produtos de Fissão de Solução	
Simulada de Efluente Líquido de Alta Atividade	82
a daha dalah dalah sarah sa dalama da s arah	
5. RESULTADOS E DISCUSSAO	83
5.1. Separação de Césio por Troca Iônica	83
5.1.1. Síntese do Trocadores Inorgânico Fosfotungstato de Amônio	83
5.1.2. Síntese do Trocadores Inorgânico PWA no Interior	
da Resina Amberlite Ira 900	84
5.1.2.1. Síntese do Trocador R-PWA a partir de Íons Fosfotungstato	85
5.1.2.2. Síntese do R-PWA a partir de Íons Tungstato	87
5.1.2.3. Síntese do R-PWA a partir de Diferentes Polianions	88

5.1.2.4. Influência da Relação Molar W/P na Síntese do	
Trocador R-PWA	93
5.1.2.5. Influência do Tempo de Envelhecimento das Soluções	
na Síntese do R-PWA	95
5.1.3. Estudo do Coeficiente de Distribuição e da Capacidade da	
Coluna para o Cs com o Trocador R-PWA	96
5.1.4. Estudo do Coeficiente de Distribuição dos Produtos de	
Fissão com o Trocador R-PWA3	98
5.1.5. Comportamento do Sr na Coluna de R-PWA3	99
5.1.6. Caracterização do Trocador R-PWA por Microscopia Eletrônica	
de Varredura, Difração de Raios-X, Espectrofotometria no	
Infravermelho e Fluorescência de Raios-X	100
5.1.6.1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	
(MEV)	100
5.1.6.2. Análise no Infravermelho	102
5.1.6.3. Análise por Difração de Raios-X	104
5.1.6.4. Análise por Fluorescência de Raios-X	106
5.2. Separação de Estrôncio por Cromatografia de Extração	107
5.2.1. Comportamento do Sr na Resina DH18C6(XAD7)	
em meio Nítrico	107
5.2.2. Capacidade da Coluna DH18C6(XAD7) e Rendimento	
de Recuperação de Sr	108
5.3. Separação de Actinídeos dos Produtos de Fissão	
por Cromatografia de Extração	110
5.3.1. Separação de Actinídeos em Coluna de TBP(XAD7) [146]	110
5.3.1.1. Influência do Ácido Nítrico na Razão de Distribuição	
dos Actinídeos e dos Produtos de Fissão	110
5.3.1.2. Retenção e Recuperação de U em Coluna de TBP(XAD7)	112
5.3.1.3. Retenção e Recuperação de Pu na Presença de Am(III)	112
5.3.1.4. Separação de Pu do U	114
5.3.1.5. Comportamento dos Produtos de Fissão na Coluna TBP(XAD7)	114
5.3.1.6. Separação de Pu e de U do Am e dos Produtos de Fissão	116
5.3.1.7. Capacidade e Estabilidade da Coluna TBP(XAD7)	117

5.3.2. Separação de Actinideos em Coluna	
de CMPO-TBP(XAD7)	119
5.3.2.1. Determinação das Razões de Distribuição	119
5.3.2.2. Comportamento dos Actinídeos e dos Produtos	
de Fissão em Coluna de CMPO-TBP(XAD7)	126
5.3.2.2.1. Curva de Quebra, Capacidade de Retenção e	
Estabilidade da Coluna de CMPO-TBP(XAD7)	126
5.3.2.2.2. Estudos de Retenção e Eluição do Np	127
5.3.2.2.3. Estudos de Retenção e Eluição do U	128
5.3.2.2.4. Estudos de Retenção e Eluição do Pu	129
5.3.2.2.5. Estudos de Retenção e Eluição do Am	130
5.3.2.2.6. Separação U-Pu	130
5.3.2.2.7. Separação de U-Np-Pu-Am	133
5.3.2.3. Comportamento dos Produtos de Fissão	
na Coluna de CMPO-TBP(XAD7)	139
5.3.2.3.1. Comportamento do Ce e Eu em Coluna	
de CMPO-TBP(XAD7)	139
5.3.2.3.2. Comportamento do Ru na Coluna de	
CMPO-TBP(XAD7)	140
5.3.2.3.3.Comportamento de Mo na Coluna de	
CMPO-TBP(XAD7)	140
5.3.2.3.4.Comportamento de Iodo na Coluna de	
CMPO-TBP(XAD7)	142
5.4. Partição do Rejeito de Alta Atividade	143
5.4.1. Fluxograma de Processo de Separação dos Actinídeos e	
de Produtos de Fissão	143
5.4.2. Aplicação do Fluxograma de Partição em Solução	
Simulada de Rejeito Radioativo	147
6. CONCLUSÃO	155
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	161

12

6.

LISTA DE TABELAS

	F	ágina
Tabela 1.1.	Reatores nucleares de potência no mundo (final de 1996) [1]	3
Tabela 1.2.	Características típicas para classificação de rejeito segundo AIEA [5]	8
Tabela 1.3.	Classificação dos rejeitos radioativos em vários países [7]	10
Tabela 1.4.	Classificação dos rejeitos radioativos contendo os emissores β - γ	
	(eventuais emissores α em concentração inferior a 3,7 x 10 ⁸ Bq/m ³ no	s
	líquidos e sólidos), no Brasil [8]	11
Tabela 1.5.	Rejeito do ciclo de combustível nuclear acumulado [9]	11
Tabela 1.6.	Previsão do rejeito do ciclo de combustível nuclear acumulado	
	até o ano 2005 [9]	12
Tabela 1.7.	Quantidade de combustíveis irradiados no mundo (toneladas) [26]	15
Tabela 1.8.	Capacidade de reprocessamento do combustível	
	irradiado (t HM/a) (dados de 1996) [33]	17
Tabela 2.1.	Volume do rejeito solidificado após a partição do HLLW	
	em três grupos e sem a partição[62]	24
Tabela 2.2.	Solventes utilizados na partição de actinídeos do rejeito	
	líquido de alta atividade	25
Tabela 2.3.	Comparação entre as técnicas de cromatografia de extração,	
	cromatografia de troca iônica e extração líquido-líquido na	
	separação de actinídeos	42
Tabela 2.4.	Comparação entre o calor gerado pelo ¹³⁷ Cs e ⁹⁰ Sr e o calor total	
	por tonelada equivalente de U com queima de 33000MW.d/t,	
	reprocessado após 5 anos de descarga do reator, em função do	
	tempo de resfriamento [62]	47
Tabela 2.5.	Comparação entre a radioatividade dos nuclídeos Cs e Sr e a	
	radioatividade total dos produtos de fissão de 1 t de combustível em	
	metais pesados com queima de 33000MW.d/t [62]	48
Tabela 3.1.	Exemplos de heteropolianions de tungstênio [224]	62
Tabela 3.2.	Coeficientes de distribuição dos íons alcalinos nos trocadores	
	fosfotungstatos	63

Tabela 3.3.	Diâmetro iônico e da cavidade do anel do éter coroa [239]	68
Tabela 5.1.	Coeficiente de distribuição (K _d) do Cs no PWA, em meio HNO ₃	84
Tabela 5.2.	Valores de K_d do Cs em HNO ₃ para os diferentes trocadores R-PWA	86
Tabela 5.3.	Valores de K_d do Cs em meio HNO ₃ para os trocadores R-PWA	87
Tabela 5.4.	Capacidade de quebra para o Cs nas colunas de trocadores R-PWA	92
Tabela 5.5	Variação de K_d do Cs nos trocadores R-PWA obtidos a partir de	
	reagentes com relação molar W/P variável	93
Tabela 5.6.	Coeficiente de distribuição K_d do Cs em meio HNO ₃ para os	
	diferentes trocadores R-PWA	94
Tabela 5.7.	Coeficiente de distribuição K_d do Cs em meio HNO ₃ para os	
	diferentes trocadores R-PWA	94
Tabela 5.8.	Influência do tempo de envelhecimento das soluções de	
	fosfotungstato na síntese do trocador	95
Tabela 5.9.	Capacidade de quebra da coluna R-PWA3 para o Cs em	
	HNO ₃ 4 mol/L	97
Tabela 5.10.	Capacidade de quebra da coluna R-PWA3 reutilizada	97
Tabela 5.11.	Composição atômica e a composição mínima do trocador R-PWA3	102
Tabela 5.12.	Bandas de absorção na região do infravermelho	104
Tabela 5,13.	Composição percentual em P e W dos trocadores R-PWA3	
	e R-PWA7 determinados por fluorescência de raios-x	106
Tabela 5.14.	Capacidade da coluna de DH18C6(XAD7)	109
Tabela 5.15.	Capacidade de quebra de U em meio nítrico 4 mol/L	118
Tabela 5.16.	Estabilidade da coluna com 0,94 g de TBP(XAD7)	118
Tabela 5.17.	Valores de capacidade de quebra para o U na coluna	
	de CMPO-TBP(XAD7)	127

LISTA DE FIGURAS

página

Reatores em operação e a capacidade elétrica (referente a 12/1996) [2]	2
Contribuição da energia nuclear na geração elétrica total	
durante o ano de 1996 [1]	4
Geração de energia nucleo-elétrica e sua contribuição na produção	
total de eletricidade no período de 1960-1992 [3]	5
Ciclo do combustível nuclear	6
Alternativas de gerenciamento do combustível irradiado	. 14
Ciclo do combustível nuclear normal Ciclo do combustível nuclear com partição-transmutação	19
Diagrama de transmutação de rejeito de meia-vida longa	20
Processo TBP [65]	.27
Processo HDEHP simplificado [65]	.28
Processo CTH [70]	30
Processo DIDPA desenvolvido no JAERI [75]	31
Fluxograma do processo de recuperação de elementos transurânicos	
(Np, Pu, Am) e lantanídeos do rejeito de alta atividade proveniente	
do processo PUREX, desenvolvido em ANL [88]	.33
Fluxograma dos processos TRUEX e TRUEX modificado [94]	35
Processo conceitual de partição baseado na extração de actinídeos	
em estados de oxidação maiores	38
Processo OXAL baseado na precipitação dos oxalatos	
de actinídeos [65]	40
Novo processo de partição [146]	46
Processo de extração combinado para a recuperação de Cs, Sr e	
Tc do sobrenadante alcalino dos tanques de rejeito[147]	52
A - Anion de um ácido $H_3[P(W_3O_{10})_4].3H_2O$	
B - Estrutura de um anion $(PW_{12}O_{40})_4^{3-}$ em 12-poliácido	
C - Estrutura de um anion $(P_2W_{18}O_{62})^{6}$ em 9-poliácido	.59
Estrutura de um 6-poliácido K_6 [TeMo ₆ O ₂₄] [223]	.59
	Reatores em operação e a capacidade elétrica (referente a 12/1996) [2] Contribuição da energia nuclear na geração elétrica total durante o ano de 1996 [1]

Figura 3.3.	Exemplos de estrutura de íons isopolitungstato	61
Figura 3.4.	Estrutura molecular do composto DH18C6	67
Figura 3.5.	Complexo estável do tipo 1:1 [239]	68
Figura 3.6.	Estrutura hipotética (estrutura sanduíche) dos complexos 2:1 e 3:2	68
Figura 3.7.	Estrutura molecular do composto CMPO	71
Figura 5.1.	Difratograma do fosfotungstato de amônio	84
Figura 5.2.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA (politungstato-pH1) .	88
Figura 5.3	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA (politungstato-pH3)	89
Figura 5.4.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA(poliungstato-pH9)	89
Figura 5.5.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA	
	(polifosfotungstato-pH0)	90
Figura 5.6.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA	
	(polifosfotungstato-pH1)	9 0
Figura 5.7.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA	
	(polifosfotungstato-pH3)	91
Figura 5.8.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA	
	(polifosfotungstato-pH8)	91
Figura 5.9.	Curva de retenção e eluição de ¹³⁷ Cs com R-PWA (tungstato-pH9)	92
Figura 5.10.	Influência do HNO ₃ no K _d para o trocador R-PWA3	96
Figura 5.11.	Curva de quebra de retenção do Cs em HNO3 4 mol/L para o	
	trocador R-PWA3 (0,97 g)	97
Figura 5.12.	Curva de eluição do Cs da coluna de R-PWA3	98
Figura 5.13.	Influência da concentração de ácido nítrico no K _d do Mo, Ru, I, Cr e Sr	99
Figura 5.14.	Comportamento do Sr na coluna de R-PWA3	99
Figura 5.15.	Micrografia do trocador PWA3 obtida por MEV	100
Figura 5.16.	Micrografias obtidas por MEV	101
Figura 5.17.	Espectro de raios-x do trocador R-PWA3	.102
Figura 5.18.	Espectro no infravermelho do trocador PWA3	103
Figura 5.19.	Espectro no infravermelho do trocador R-PWA3	103
Figura 5.20.	Difratogramas dos trocadores inorgânicos PWA3 e PWA7	105
Figura 5.21.	Distribuição de Sr no sistema DH18C6(XAD7)-HNO ₃	.107

Figura 5.22.	Variação da razão de distribuição com o diâmetro iônico no
	sistema DH18C6(XAD7) em HNO ₃ 4 mol/L108
Figura 5.23.	Curva de quebra para o Sr na coluna de DH18C6(XAD7)108
Figura 5.24.	Eluição de Sr da coluna de DH18C6(XAD7)109
Figura 5.25	Efeito da concentração de HNO3 na extração de U(VI), Pu total,
	Np total e Am(III) por resina TBP(XAD7)
Figura 5.26.	Efeito da concentração de HNO3 na extração de produtos de
	fissão por resina TBP(XAD7)111
Figura 5.27.	Retenção e Eluição de U
Figura 5.28.	Retenção e Eluição de Pu na presença de Am(III)113
Figura 5.29.	Comportamento de Pu e Am(III) nas fases de retenção e lavagem113
Figura 5.30.	Eluição de U da coluna de TBP(XAD7)114
Figura 5.31	Comportamento de Ce(III), Eu(III) e I na coluna de TBP(XAD7)115
Figura 5.32.	Comportamento dos produtos de fissão na coluna de TBP(XAD7)116
Figura 5.33.	Separação de U e de Pu do Am e dos produtos de fissão na
	coluna de TBP(XAD7)
Figura 5.34.	Curva de quebra para o U na coluna de TBP(XAD7)117
Figura 5.35.	Razão de distribuição do Np no sistema CMPO-TBP(XAD7)-HNO ₃ 119
Figura 5.36.	Razão de distribuição do Pu no sistema CMPO-TBP(XAD7)-HNO3120
Figura 5.37.	Razão de distribuição do U, Am, Ce e Eu no sistema
	CMPO-TBP(XAD7)-HNO ₃
Figura 5.38.	Razão de distribuição dos produtos de fissão no sistema
	CMPO-TBP(XAD7)-HNO ₃
Figura 5.39.	Razão de distribuição dos actinídeos em meio HCl/HNO3
	no sistema CMPO-TBP(XAD7)
Figura 5.40.	Razão de distribuição dos produtos de fissão em meio HCl/HNO3 no sistema
	CMPO-TBP(XAD7)
Figura 5.41.	Razão de distribuição dos nuclídeos em meio DTPA/HNO3
	0,005 mol/L no sistema CMPO-TBP(XAD7)
Figura 5.42.	Razão de distribuição dos nuclídeos trivalentes em meio DTPA
	0.001 mol/L/HNO ₃ no sistema CMPO-TBP(XAD7)

Figura 5.43.	Distribuição do U(VI) no sistema CMPO-TBP(XAD7)
	-ácido oxálico-ácido nítrico
Figura 5.44.	Distribuição do Pu total, no sistema CMPO-TBP(XAD7)
	-ácido oxálico-ácido nítrico
Figura 5.45.	Distribuição do Np(IV) no sistema CMPO-TBP(XAD7)
	-ácido oxálico-ácido nítrico
Figura 5.46.	Distribuição do U no CMPO-TBP(XAD7)-oxalato-HNO3125
Figura 5.47	Distribuição do Pu(IV) no sistema CMPO-TBP(XAD7)-oxalato-HNO3125
Figura 5.48	Distribuição do Am no sistema CMPO-TBP(XAD7)-oxalato-HNO3125
Figura 5.49.	Curva de quebra do U para a coluna de CMPO-TBP(XAD7) nova
	e reutilizada
Figura 5.50.	Eluição de Np(IV) da coluna de CMPO-TBP(XAD7)127
Figura 5.51.	Eluição de Np(VI) da coluna de CMPO-TBP(XAD7)128
Figura 5.52.	Eluição de U da coluna de CMPO-TBP(XAD7)129
Figura 5.53	Eluição de Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7)129
Figura 5.54.	Retenção e eluição de Am da coluna de CMPO-TBP(XAD7)130
Figura 5.55.	Separação U-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7)131
Figura 5.56.	Separação U-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7)132
Figura 5.57.	Separação U-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7)
Figura 5.58.	Separação Am-Np-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7)134
Figura 5.59.	Eluição de Am e Np da coluna de CMPO-TBP(XAD7)135
Figura 5.60.	Separação Am-Np-Pu-U da coluna de CMPO-TBP(XAD7)136
Figura 5.61.	Separação Am-Np-Pu-U da coluna de CMPO-TBP(XAD7)137
Figura 5.62.	Separação Am-Np-Pu-U da coluna de CMPO-TBP(XAD7)138
Figura 5.63.	Retenção e eluição de Ce e Eu da coluna de CMPO-TBP(XAD7)140
Figura 5.64.	Comportamento do ¹⁰⁶ Ru na coluna de CMPO-TBP(XAD7)141
Figura 5.65.	Comportamento do Mo na coluna de CMPO-TBP(XAD7)141
Figura 5.66.	Comportamento do iodo na coluna de CMPO-TBP(XAD7)142
Figura 5.67.	Primeira fase do fluxograma de processo de separação e recuperação
	de actinideos e de produtos de fissão (PF) do rejeito de alta atividade144

Figura 5.68.	Segunda fase do fluxograma de processo de separação e recuperação de
	actinídeos e de produtos de fissão (PF) do rejeito de alta atividade145
Figura 5.69.	Terceira fase do fluxograma de processo de separação e recuperação de
	actinídeos e de produtos de fissão (PF) do rejeito de alta atividade146
Figura 5.70.	Comportamento do Am, Pu e U na coluna de TBP(XAD7)148
Figura 5.71.	Comportamento do Np na coluna de TBP(XAD7) durante as fases
	de carga, lavagem e eluição do Pu e do U148
Figura 5.72.	Comportamento dos emissores gama na coluna de TBP(XAD7)149
Figura 5.73.	Comportamento dos emissores gama na coluna de CMPO-TBP(XAD7)
	durante as fases de carga, lavagem e eluição de Pu e de U150
Figura 5.74.	Comportamento dos emissores gama na coluna de R-PWA3151
Figura 5.75.	Comportamento dos emissores gama na coluna de DH18C6(XAD7)152
Figura 5.76.	Espectro gama da solução de alimentação da coluna TBP(XAD7)152
Figura 5.77.	Espectro gama da solução de alimentação da coluna
	CMPO-TBP(XAD7) proveniente do efluente da coluna TBP(XAD7)153
Figura 5.78.	Espectro gama da solução de alimentação da coluna R-PWA3
	proveniente do efluente da coluna CMPO-TBP(XAD7)153
Figura 5.79.	Espectro gama da solução de alimentação da coluna DH18C6(XAD7)
	proveniente do efluente da coluna R-PWA3
Figura 6.1.	Fluxograma do processo de partição proposto

xiv

GLOSSÁRIO

Actinídeos menores: são os actinídeos Np, Am e Cm formados durante a reação nuclear do elemento combustível no reator e presentes em quantidades muito menores em relação a quantidade de urânio e de plutônio.

Becquerel: unidade de radioatividade do Sistema Internacional, equivalente a uma desintegração por segundo.

Blindagem biológica: barreira física interposta entre uma fonte de radiação e o meio ambiente para reduzir a exposição à radiação de organismos vivos.

Contaminação radioativa: presença de materiais radioativos em qualquer meio ou local.

Disposição final: é a colocação dos rejeitos no meio-ambiente de forma controlada, não recuperável e definitiva, de modo que o detrimento para o homem e o seu meio-ambiente devido às doses provocadas pelos rejeitos radioativos seja minimizado (referência: R. Vicente & J. C. Dellamano. *Rejeitos Radioativos*. 1993. IPEN/CNEN-SP).

FBR: do inglês Fast Breeder Reactor, ou seja, Reator Rápido Regenerador. É um reator rápido que produz material físsil em maior quantidade do que consome. Vide reator regenerador.

Impacto ambiental: qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente afetem: a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais.

Limite de isenção: níveis tão baixos de radioatividade que representem riscos insignificantes para o homem e para o meio ambiente, podendo ser classificados como rejeitos não radioativos.

Longo prazo: em gerência de rejeitos, refere-se ao período de tempo o qual excede aquele durante o qual necessita-se controles administrativos.

LWR: as iniciais de Light Water Reactor, ou seja, Reator a Água Leve. Reator nuclear em que a água leve é usada ao mesmo tempo como refrigerante e moderador. Como a água leve absorve uma quantidade reltivamente grande de nêutrons, os reatores deste tipo utilizam urânio enriquecido ou plutônio como combustível. Esse tipo de reator pode ser, reator a água pressurizada (PWR - Pressurized Water Reactor) onde a água é mantida sob pressão, e portanto se conserva líquida, mesmo ao ser aquecida no núcleo do reator ou reator a água fervente (BWR - Boiling Water Reactor) onde a água leve não é pressurizada, e portanto ferve ao ser aquecida no núcleo do reator. Material radioativo: material cujos componentes podem ser constituídos de um ou mais emissores de radiação eletromagnética ou partícula direta ou indiretamente ionizantes.

Meia-vida: tempo necessário para que a metade dos nuclídeos de uma substância radioativa se desintegrem pelo processo de decaimento radioativo. Consequentemente, a sua radioatividade também decairá pela metade do seu valor.

Nuclídeo de meia-vida curta: para propósito de gerência de rejeitos, um isótopo radioativo com meia-vida menor que 30 anos, por exemplo, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁸⁵Kr, ³H.

Nuclídeo de meia-vida longa: para propósito de gerência de rejeitos, um isótopo radioativo com a meia-vida maior que 30 anos.

Radionuclídeo: nuclídeo radioativo.

Radionuclídeo gerador de calor: radionuclídeo que gera calor devido ao seu processo de decaimento radioativo. Exemplos: ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr.

Radiotoxicidade: toxidez (isto é, habilidade de produzir lesão) atribuível a um radionuclídeo presente dentro do corpo.

Reator rápido: reator nuclear no qual a maior parte das reações de fissão se deve a nêutrons rápidos. Este tipo de reator não utiliza nenhum moderador.

Reator regenerador: reator nuclear que produz maior quantidade de material fissil do que consome. O material fissil (²³⁹Pu ou ²³³U) é produzido pela captura de nêutrons, a partir de um material fértil (²³⁸U ou ²³²Th) misturado à carga inicial de combustível do reator.

Repositório: instalação superficial ou subterrânea na qual são colocados rejeitos radioativos para disposição.

Urânio enriquecido ou altamente enriquecido: urânio em que a abundância do isótopo 235 U é maior que no urânio natural (0,07% de 235 U). O urânio levemente enriquecido, contendo cerca de 3% de 235 U, é usado como combustível na maioria dos reatores modernos. O urânio altamente enriquecido, contendo mais de 90% de 235 U, é usado em artefatos nucleares.

Vidro de borosilicato: uma composição de vidro baseada em uma estrutura de sílica tetraédrica modificada com boro usado como matriz de imobilização para rejeito radioativo.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Energia Nuclear no Mundo

De acordo com os dados da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) [1, 2], de dezembro de 1996, a capacidade mundial de produção de energia elétrica de origem nuclear era de 351 GW(e) procedente de 442 reatores nucleares (Figura 1.1) distribuídos em 33 países (Tabela 1.1). Para alguns desses países, a energia nuclear tornouse a principal fonte de eletricidade, para outros, uma parcela importante no cenário de geração de energia. Os 4 maiores produtores são Estados Unidos, França, Japão e a Alemanha.

Em 1996, a energia nuclear contribuiu com mais de 17,3% da eletricidade total gerada no mundo. Isto corresponde a 2312 TW.h, superior à quantidade mundial de energia elétrica produzida, em 1958, de 1912 TW.h, incluindo todos os tipos de fontes.

Pela Figura 1.2 observa-se que, em 15 países, mais de 30% da eletricidade gerada é de origem nuclear, destacando-se a Lituânia com mais de 83% da produção total, seguida pela França com 77%.

Com a demanda crescente de energia elétrica e escassez de recursos naturais como fontes de energia, a utilização de energia nuclear cresceu muito até 1985 como mostra a Figura 1.3 [3]. Hoje, a geração de energia nuclear atingiu um estágio de lento crescimento, embora até o ano 2015 estima-se um aumento da capacidade de produção de energia nucleoelétrica de 351 GW(e) para 511 GW(e) [1].

1.2. Rejeito Radioativo

Todas as atividades associadas com a civilização humana, especialmente as atividades industriais, consomem os recursos de ocorrência natural e produzem rejeitos que afetam intensamente a biosfera e a atmosfera.

A indústria nuclear geradora de energia elétrica envolve um complexo de atividades denominado ciclo do combustível nuclear, que como qualquer outro tipo de indústria, gera rejeitos em todas as fases do seu ciclo (Figura 1.4). Os rejeitos radioativos



Figura 1.1. Reatores em operação e a capacidade elétrica (referente a 12/1996) [2].

- PWR Pressurized Water Reactor
- **BWR** Boiling Water Reactor
- GCR Gas Cooled Reactor
- AGR Advanced Gas Cooled Reactor
- PHWR Pressurized Heavy Water Reactor
- LWGR Light Water Cooled Graphite Moderated Reactor
- FBR Fast Breeder Reactor

produzidos na indústria nuclear necessitam de um gerenciamento especializado, dados aos riscos de contaminação e do alto nível de radioatividade, bem como de radiotoxicidade.

Paises	Em op	oeração	Em cor	strução	Eletricida	de Gerada por Reatores
	nº de unidades	Total MW (e)	nº de unidades	Total MW (e) TW.h	% (Eletricidade Total)
América do Norte		1. 1. 1.	1. S.		1	
Canada	21	14,902		-	87.5	16.0
Estados Unidos	110	100.685	-	-	674,8	21,9
América Latina						
Argentina	2	935	1	69	2 6.9	11.4
Brasil	1	626	1	1.24	5 2,3	0,7
México	2	1.308	-	-	7,9	5,2
Europa Ocidental						
Bélgica	7	5.712	. in 196	- 1	41,4	57.2
Finlandia	4	2.355	-	-	18,7	28,1
França	57	59.948	3	4.35	5 378,2	77,4
Alemanha	20	22.282		_	152.8	30,3
Holanda	2	504	-	9 4	3,9	4,8
Espanha	9	7.207		2	53,8	32,0
Suécia	12	10.040	-		71,4	52,4
Suiça	5	3.077	-		23,7	44,4
Reino Unido	35	12.928	-	-	85,9	26,0
Europa Oriental						
Armênia	1	376	-	-	2,1	36,7
Bulgária	6	3.538	-	-	18,1	42,2
República Tcheca	4	1.648	2	1.82	4 12,8	20,0
Hungria	4	1.729		-	14,2	40,8
Cazaquistão	1	70	-	-	0,1	0,2
Lituânia	2	2.370	-	-	12,7	83,4
Romenia	1	650	1	65	0,9	1,8
Federação Russa	29	19.843	4	3.37	5 108,8	13,1
Eslovaquia	4	1.632	4	1.55	2 11,3	44,5
Eslovènia	1	632	-	-	4,4	37,9
Ucrânia	16	13.765	4	3.80	0 79,6	43,8
África						
África do Sul	2	1.842	-	-	11,8	6,3
Oriente Médio e						
Sudeste Asiático						
India	10	1.695	4	80	8 7,4	2,2
Irã	-	-	2	2.14	6 -	
Paquistão	1	125	1	30	0 0,3	0,6
Ásia						
China	3	2.167	2	1.20	0 13,6	1,3
Japão	53	42.369	2	2.11	1 298,2	34,0
Coréia	11	9.120	5	3.87	0 70,3	35,8

Tabela 1.1.

Reatores nucleares de potência no mundo (final de 1996) [1].

Incluindo os seguintes dados para Taiwan na China:

a) 6 Unidades em operação com capacidade total de 4884 MW(e);

b) 36,3 TW.h de eletricidade nuclear. representando 29,1% de energia elétrica total gerada.



Figura 1.2. Contribuição da energia nuclear na geração elétrica total durante o ano de 1996 [1].



Figura 1.3. Geração de energia nucleo-elétrica e sua contribuição na produção total de eletricidade no período de 1960-1992 [3].



Figura 1.4. Ciclo do combustível nuclear

Cada etapa do ciclo nuclear produz rejeitos característicos quanto à atividade, forma física, composição química, concentração e quantidade, não havendo uma classificação única para os rejeitos radioativos. A classificação difere de um país para outro e algumas vezes dentro do próprio país, de uma instalação para outra.

Os sistemas de classificação são baseados em diversos fatores como teor de radionuclídeos, origem do rejeito, tipo de radiação, meia-vida dos radionuclídeos, radiotoxicidade, atividade específica (em função de massa e volume) e taxa de dose. Entretanto, os termos baixa atividade, média atividade e alta atividade são empregados, normalmente, para descrever os diferentes tipos de materiais radioativos. Segundo a classificação proposta pela AIEA [4], definem-se esses termos como:

- rejeito de baixa atividade (LLW-low level waste): contém baixo teor de radionuclídeos e, portanto não requer blindagem para o seu manuseio e transporte;
- rejeito de média atividade (ILW-intermediate level waste): contém alto teor de radionuclídeos e requer blindagem com pouco ou nenhum dissipador de calor durante o manuseio e transporte;
- rejeito de alta atividade (HLW-high level waste): (i) líquido altamente radioativo proveniente do processo de tratamento químico do combustível irradiado contendo principalmente produtos de fissão e actinídeos; (ii) rejeito altamente radioativo que gera quantidade significante de calor durante o processo de decaimento radioativo; (iii) combustível irradiado, sem previsão de reprocessamento.

Esse sistema de classificação, embora eficiente sob aspecto prático de disposição dos rejeitos, apresenta limitações. Não há definições quantitativas aceitas internacionalmente, gerando dúvidas quando a referência é feita simplesmente a rejeitos de baixa, média e alta atividade, sem definição da concentração de radionuclídeos ou do nível de radioatividade. Em vista disso, recentemente, foi proposto um sistema de classificação modificado [5] conforme ilustrado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2.

Características típicas para classificação de rejeito segundo AIEA [5].

classe de rejeito	características típicas	opção de disposição
1. rejeito isento	níveis de atividade igual ou menor que os limites de isenção [6]	nenhuma restrição radiológica
2. baixa e média atividade	níveis de atividade acima dos limites de isenção [6] e com liberação de energia térmica de aproximadamente 2kW/m ³	
2.1. rejeito de meia-vida curta	baixo teor de radionuclídeos de meia-vida longa (limite de 4000 Bq/g e uma média de 400 Bq/g por tanque de rejeito)	na superficie ou em formações geológicas estáveis
2.2. rejeito de meia-vida longa	rejeito com concentração de radionuclídeos de meia-vida longa que excede os limites do rejeito de meia-vida curta	formações geológicas estáveis
3. rejeito de alta atividade	energia térmica acima de 2kW/m ³ e concentração de radionuclídeos que excede os limites do rejeito de meia-vida curta	formações geológicas estáveis

Bq – Bequerel (unidade de radioatividade do Sistema Internacional, equivalente a uma desintegração por segundo)

A maioria dos países desenvolveu seus próprios sistemas de classificação para adequar às condições e aos regulamentos estabelecidos no país. Os critérios são baseados em limitações ambientais para a disposição de rejeitos e situações operacionais existentes, de acordo com o tipo de rejeito e sistemas para o seu tratamento. A existência dessa variedade de classificações, sob diferentes pontos de vista, é devida ao estado de desenvolvimento da indústria nuclear. Os sistemas diferentes requerem regulamentos diferentes, tornando muito complexa a padronização para o gerenciamento de rejeito. A Tabela 1.3 ilustra uma classificação simples de rejeitos radioativos em diferentes países [7], onde se observa a necessidade de um critério rigoroso no uso dos termos rejeito de baixa, média e alta atividade. No Brasil, a classificação utilizada (Tabela 1.4) baseia-se na forma física, na concentração de atividade e nos tipos de emissores presentes [8].

1.3. Situação Atual de Gerência de Rejeitos Radioativos

O crescimento da indústria nuclear nas últimas décadas resultou em um acúmulo de rejeito radioativo [9] como mostram os dados da Tabela 1.5. Um dos maiores problemas do uso da energia nuclear é, atualmente, a disposição final dos rejeitos radioativos que devem ser armazenados adequadamente para evitar a exposição aos trabalhadores da indústria e a população aos riscos de contaminação radioativa. Já, os rejeitos de alta atividade devem ser isolados da biosfera por períodos longos da ordem de milhares de anos. A Tabela 1.6 mostra uma previsão de acúmulo de rejeito até o ano 2005, considerando-se a capacidade de geração de energia nucleoelétrica.

1.3.1. Gerência de Rejeitos Radioativos

Nos primeiros anos de desenvolvimento da indústria nuclear foi dada pouca atenção à gerência de rejeitos radioativos. Os rejeitos de baixa e média atividades eram, em geral, depositados na superficie e sub-superficie com pouco tratamento ou acondicionamento, ou ainda, depositados diretamente no mar. Os rejeitos de alta atividade eram coletados e armazenados em grandes tanques de aço inoxidável ou aço carbono, para decaimento e conseqüente redução do nível de radioatividade. Entretanto, o avanço tecnológico atingido nessa área e o acúmulo de rejeitos exigiram esforços em áreas de pesquisa e desenvolvimento de processo de tratamento [10] e disposição final de rejeitos radioativos [11].

	rejeito de alta atividade (HLW)	rejcito de atividade intermediária (ILW)	rejeito de baixa atividade (LLW)
França	categoria C: P.F. vitrificados com geração de calor	categoria B: alfa > 3.7 GBq/t, meia-vida > 30 anos, principalmente emissores alfa, com pouca geração de calor	categoria A: meia-vida < 30 anos, alfa < 3,7 GBq/t
Reino Unido	nuclídeos geradores de calor	atividade maior que LLW, sem considerar o calor gerado	emissores alfa < 4 GBq/t. emissores beta/gama <12 GBq/t
EUA	rejeito com atividade acima do LLW		<3.7 GBq/t para alfa com meia- vida >5 anos. <130 GBq/t para ²⁴² Cm, <740 GBq/t para ²⁴¹ Pu. sub- classes A, B e C
Japão	líquido primário contendo P.F. proveniente do reprocessamento do combustível irradiado e seus produtos vitrificados		os rejeitos não definidos como de alta atividade
Itália	categoria III: rejeito que requer períodos de milhares de anos para o decaimento da radioatividade a várias centenas de Bq/g (rejeitos provenientes do reprocessamento e rejeitos contendo emissores alfa)	categoria II: rejeito que requer um período de poucas décadas a algumas centenas para decair a radioatividade a várias centenas de Bq/g (proveniente principalmente de usinas nucleares e de trabalhos de pesquisa)	categoria I: rejeito que requer alguns anos para o decaimento da radioatividade ou de acordo com os limites estabelecidos segundo a radiotoxicidade: 0.37 Bq/g para nuclídeos de altíssima radiotoxicidade ^a : 3.7 Bq/g para alta radiotoxicidade: 37 Bq/g para moderada radiotoxicidade: 370 Bq/g para baixa radiotoxicidade ^b

Tabela 1.3.		
Classificação dos rejeitos radioativos em vários países	[7]].

P.F. - produtos de fissão

^a Pu. Am. Cf. Cm. etc.

^b ²³⁵U, ¹³⁵Cs, etc.

er	m concentração inferior a 3.7×10^8 Bq/m ³ nos líquidos e sólidos), no Brasil [8].
Classi	incação dos rejeitos radioativos contendo os emissores $\beta - \gamma$ (eventuais emissores α

Tabela 1.4.

categoria	na superficie (μCi/kg.h)	concentração (C	2) (Bq/m ³)
	sólidos	líquidos	gasosos
baixa atividade	X<= 50	$C <= 3,7 \times 10^{10}$	C<=3,7
média atividade	50 <x<=500< td=""><td>$3,7x10^{10} < C <= 3,7x10^{13}$</td><td>$3,7 < C <= 3,7 \times 10^4$</td></x<=500<>	$3,7x10^{10} < C <= 3,7x10^{13}$	$3,7 < C <= 3,7 \times 10^4$
alta atividade	X>500	C>3,7x10 ¹³	C>3,7x10 ⁴
$1 = C_{1}^{2} = 2.7 \pm 10^{4}$	Pa		

 $1 \mu C_1 = 3.7.10^{\circ} Bq$

Tabela 1.5.	
Rejeito do ciclo de combustível nuclear acumulado [9].	

	1986				1987			
	HLW	ILW	LLW	EC	HLW	ILW	LLW	SF
		(1	n ³)		(m ³)			
OECD da Europa e Pacífico	1200	9300	130000	6200	1300	10000	141000	6700
OECD da América do Norte	1000	7300	103000	4900	1000	8000	113000	5400
CPE da Europa	360	2700	38000	1800	420	3100	44000	2100
Países em Desenvolvimento	120	900	13000	600	150	1100	16000	750

CPE - Centrally Planned Economies

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development

HLW - rejeito de alta atividade (high level waste)

ILW - rejeito de média atividade (intermediate level waste) LLW - rejeito de baixa atividade (low level waste)

SF - combustível irradiado (spent fuel)

Tabela 1.6.

Previsão do rejeito do ciclo de combustível nuclear acumulado até o ano 2005 [9].

	2000					2005				
	HLW	ILW	LLW	EC	HLW	ILW	LLW	SF		
		((m ³)			(m ³)				
OECD da Europa e Pacífico	1900	14000	198000	9500	2100	16000	219000	10500		
OECD da América do Norte	1200	8900	125000	6000	1300	9500	133000	6400		
CPE da Europa	1000	7600	107000	5100	1300	9400	131000	6300		
Países em Desenvolvimento	340	2600	36000	1700	420	3100	44000	2100		

CPE - Centrally Planned Economies

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development

HLW - rejeito de alta atividade (high level waste)

ILW - rejeito de média atividade (intermediate level waste)

LLW - rejeito de baixa atividade (low level waste)

SF - combustível irradiado (spent fuel)

A gerência de rejeitos radioativos abrange as atividades administrativas e técnicas relacionadas à minimização, manuseio, tratamento, acondicionamento, transporte, estocagem e disposição final dos rejeitos. O seu objetivo principal é minimizar os riscos, a curto e a longo prazo, para os seres vivos e de seu meio ambiente dos efeitos nocivos associados à radiação.

1.3.1.1. Imobilização e Disposição de Rejeitos

Na fasc de imobilização, os rejeitos radioativos de baixa atividade são, geralmente, incorporados em matrizes inertes como cimento [12], betume [13] e polímeros [14] e, os de alta atividade em materiais cerâmicos e vidros de borosilicatos [15] capazes de reter toda a radioatividade por um período longo, impedindo a contaminação do meio ambiente. Este sistema de tratamento [16] é mais seguro sob o aspecto de contaminação ambiental, facilita o transporte e garante a integridade para estocagem e disposição final.

A deposição de rejeitos no fundo do mar teve algum interesse no passado. Assim, alguns países como Estados Unidos e Reino Unido usaram essa forma de disposição para rejeitos de baixa atividade, em período de 1949 a 1982. Mas a disposição final do rejeito radioativo em formações subterrâneas é o sistema mais utilizado [17].

A disposição em instalações especiais na superfície da terra [18] minimiza os problemas de liberação de radionuclídeos dos rejeitos de baixo nível, enquanto que na sub-superfície permite uma forma simples de contenção e blindagem de rejeitos radiativos de meia-vida curta. Já, a disposição em formações geológicas é projetada visando rejeitos de médio e alto níveis, onde, devem ser tomados cuidados especiais, para prevenir o risco de exposição devido à intervenção do homem ou a distúrbios naturais.

Uma filosofia mundialmente aceita para o rejeito de meia-vida longa e de nível alto é a disposição em formações geológicas estáveis e profundas. Atualmente, vários tipos de formações geológicas [19, 20] estão em estudo, tais como argila, granitos, minas de sal e rochas ígneas. O principal atrativo desta alternativa é o fato de muitas formações geológicas permanecerem estáveis durante milhões de anos. O meio geológico forma uma barreira natural de confinamento seguro dos rejeitos radioativos, atendendo a três requisitos básicos: resfriamento, proteção e isolamento. A rocha envolvente age como um dissipador de calor, favorecendo o resfriamento. A profundidade de disposição fornece uma proteção adequada contra a radiação e a dimensão e a integridade das formações rochosas permitem o isolamento, evitando o escape do material para a biosfera. A disposição geológica profunda é a opção preferida para rejeitos imobilizados de alto nível e de meia-vida longa, havendo muitas instalações experimentais em planejamento.

Na França e no Reino Unido, entre tantos outros [21], existem instalações de superficie em operação para disposição final de rejeitos LLW. Há repositórios subterrâneos em operação para a disposição de rejeitos LLW e ILW como o de SFR (Swedish Final Repository) da Suécia e os domos salinos da Alemanha [22]. Entretanto, a maioria dos rejeitos ILW está estocada provisoriamente, aguardando a disposição final, como é o caso do combustível nuclear irradiado e dos rejeitos HLW procedentes do reprocessamento.

Até hoje, não existe um repositório para a disposição final dos rejeitos de alta atividade, embora hajam vários estudos sobre o assunto [23, 24, 25]. O primeiro repositório de combustivel irradiado está sendo planejado pelos EUA para operar somente no ano 2010. A Suécia e a Suíça planejam iniciar um repositório em 2010 para operar em 2020. O Japão pretende operar um repositório final entre 2030 e 2040.

1.4. Ciclo do Combustível Único e Ciclo do Combustível Fechado

No ciclo do combustível nuclear (Figura 1.4), há duas diferenças fundamentais quanto ao manuseio do combustível após a sua remoção do reator. Quando o combustível irradiado é enviado diretamente para o local de armazenamento, mantido por um período longo de resfriamento e, após o seu acondicionamento, encaminhado para disposição final em formações geológicas, o ciclo é aberto e denominado ciclo único. Quando o combustível irradiado é enviado à usina de reprocessamento para recuperação de urânio e plutônio, o ciclo é denominado fechado. Portanto, as atividades finais ("back end") do ciclo do combustível nuclear compreendem a disposição direta do combustível irradiado ou o reprocessamento, seguido de reciclagem de U e Pu recuperados e o tratamento do rejeito radioativo resultante em formas sólidas, tecnicamente estáveis. As estratégias de gerenciamento do combustível irradiado, se reprocessar ou estocar, são estabelecidas pela decisão política de cada país.

Tanto a opção reciclagem quanto a opção disposição direta do combustível irradiado como rejeito de alta atividade exige um período de armazenamento, e alguns países optam por este período de estocagem como uma fase intermediária até a escolha final de tratamento do combustível irradiado. As opções de gerenciamento do combustível irradiado estão ilustradas na Figura 1.5 e a Tabela 1.7 apresenta uma previsão da quantidade de combustível nuclear irradiado proveniente de reatores nucleares que serão reprocessados ou somente estocados.



Figura 1.5. Alternativas de gerenciamento do combustível irradiado.

	1995	2000	2005	2010
Combustível Irradiado	175.000	225.000	280.000	330.000
Reprocessado	60.000	75.000	90.000	120.000
Combustivel Irradiado Estocado	115.000	150.000	190.000	210.000

Tabela 1.7.Quantidade de combustíveis irradiados no mundo (toneladas) [26].

1.5. Ciclo do Combustível Fechado: Reprocessamento

Após um certo tempo de irradiação no reator, o acúmulo de produtos de fissão fortemente absorvedores de nêutrons impede a manutenção da reação de fissão em cadeia e, conseqüentemente, o funcionamento do reator. Somado a este problema, muitas pastilhas contidas nas varetas combustíveis se tornam quebradiças e se danificam. Por estes motivos, os elementos combustíveis nucleares são retirados do reator e substituídos periodicamente por outros. Durante a recarga, somente uma fração, geralmente um terço dos elementos combustíveis, é removida e substituída por combustível novo.

No caso de reatores a água leve, o combustível nuclear irradiado ainda contém aproximadamente 96% do urânio original, do qual o teor de ²³⁵U fissionável é de aproximadamente 0,90%. O plutônio produzido corresponde a 1% do peso do combustível descarregado, material físsil que pode ser reciclado nos reatores comerciais. Os actinídeos em quantidades menores constituem aproximadamente 0,1%, dos quais 50% são de neptúnio, 47% de amerício e 3% de cúrio, radionuclídeos altamente radiotóxicos. Os produtos de fissão (iôdo, tecnécio, neodímio, zircônio, molibdênio, cério, césio, rutênio, paládio, etc) constituem 2,9% do peso do combustível descarregado.

Um reator típico PWR de 1000 MWe gera aproximadamente 21 t de combustível irradiado com uma queima de 43 GWd/t e contém 20 t de ²³⁸U, 230 kg de Pu, 23 kg de actinideos menores e 750 kg de produtos de fissão. Após alguns anos de resfriamento em piscinas, o combustível irradiado pode ser reprocessado.

O reprocessamento é a fase do ciclo do combustível em que são recuperados os materiais físseis e férteis contidos no combustível irradiado, separando-os dos produtos de físsão e de outros produtos de irradiação. No tratamento de combustíveis irradiados de reatores a água leve (LWR), o processo comprovado e industrialmente usado é o processo PUREX (<u>Plutonium Uranium</u> <u>Recovery by Extraction</u>) [27, 28, 29]. Por mais de quatro décadas, o processo PUREX tem operado segura e eficientemente, desde a operação da primeira instalação, a 200-F em Savannah River, EUA, em 1954.

O processo PUREX envolve a dissolução do combustível com ácido nítrico, seguida da separação conjunta de 99,7 a 99,9% de urânio e de plutônio por extração líquido/líquido dos produtos de fissão usando o fosfato de tri-n-butila (TBP), diluído em um hidrocarboneto, como agente extrator. A partição do U/Pu é realizada mediante a redução do Pu(IV) a Pu(III), espécie de baixa afinidade por TBP e, finalmente, a reversão do urânio com ácido nítrico diluído. Os dois produtos seguem, separadamente, para outros ciclos de purificação.

Ao longo dos anos, várias alternativas foram estudadas no processo Purex com o objetivo de aumentar a eficiência, diminuir o número de ciclos de purificação, reduzir o volume e atividade dos efluentes e reduzir as perdas [30, 31].

O desenvolvimento da tecnologia dos reatores trouxe, também, mudanças no processo Purex, para obtenção de soluções contendo a mistura U-Pu em proporções adequadas para a refabricação de novos combustíveis [32]. Os reatores rápidos (FBR) e os LWR avançados usam uma mistura de óxido de U e de Pu como combustíveis, mais conhecidos como óxidos mistos, ou MOX. O U pode ser re-enriquecido ou ainda adicionado ao U altamente enriquecido para a fabricação de combustíveis de urânio do LWR [33].

Os produtos de fissão, onde se concentra a maior parte da radioatividade do combustível irradiado, permanecem estocados em solução para decaimento radioativo.

Atualmente, os países que operam ou planejam instalar grandes usinas comerciais de reprocessamento são a França, India, Japão, Federação Russa e o Reino Unido [33]. A Suécia, Alemanha, Canadá e Estados Unidos adotam o ciclo único. A Tabela 1.8 mostra a capacidade das usinas de reprocessamento distribuídas pelo mundo.

17

Tabela 1.8.

Capacidade de reprocessamento (lo combustíve	l irradiado (t HM/a))* (dados de 1996) [3]	3].
---------------------------------	---------------	----------------------	------------------------	-----

	Operação	"Stand-by"	Futuro	Fechado
Bélgica	-	120	· ·	-
França	2.206	-	-	400
Alemanha	-	-	-	35
Índia	150	-	100	-
Itália	-	-	-	15
Japão	100	-	800	-
Rússia	400	-	1.500	-
Reino Unido	2.360	-	-	-
Estados Unidos		- 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10		2.100
Total	5.216	120	2.400	2.550

*t HM/a: toneladas de Metal Pesado(Heavy Metal)/ano

A tendência tecnológica da fase final do ciclo do combustível é o reprocessamento com reciclagem de U e de Pu, bem como, a separação de todos os actinídeos menores (Np, Am, Cm) e alguns produtos de fissão de meia-vida longa, para que os riscos e os custos de estocagem ou disposição dos rejeitos gerados sejam os menores possíveis [34].

1.6. Gerenciamento do Rejeito Líquido de Alta Atividade

1.6.1. Gerenciamento Atual

As soluções provenientes do 1° ciclo do processo Purex contém mais de 99,7% de produtos de fissão não voláteis e o restante em actinideos tais como o Np, Am e Cm e, também, o urânio e o plutônio residuais. Além disso, estão presentes o ferro, crômio, níquel, alumínio, zircônio e magnésio, materiais provenientes da corrosão dos equipamentos de processo e de revestimento do elemento combustível durante a dissolução do mesmo. Esse efluente líquido caracterizado pelo alto nível de radioatividade gama, alta liberação de calor e presença de nuclídeos emissores alfa de meia-vida longa é classificado como rejeito líquido de alta atividade (HLLW-high level liquid waste) e contém mais de 95% da radioatividade total do combustível irradiado.

O gerenciamento do rejeito líquido de alta atividade, em particular, após a sua concentração, consiste na estocagem em tanques de resfriamento, por alguns anos, para o decaimento de produtos de fissão de meia-vida curta. Após esse período, o rejeito é
tranformado em material vítrio, estável contra a lixívia e mecanicamente forte que preserva a integridade [35]. Os blocos de vidro contendo os produtos de fissão e actinídeos são estocados na superfície em instalações especialmente designadas para esse fim, até que o calor liberado seja reduzido a níveis compatíveis com a disposição final em formações geológicas. Os custos de gerenciamento do rejeito líquido de alta atividade são elevados devido a sua alta periculosidade e radioatividade que requerem o manuseio por controle remoto e instalações com blindagem biológica.

1.6.2. Conceito Alternativo de Gerenciamento: Partição-Transmutação

Paralelamente aos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de processos de disposição segura do rejeito HLLW em formações geológicas, estão sendo considerados processos alternativos para o tratamento do rejeito. Desde a década de 70, desenvolvem-se estudos [36] para a separação de radionuclídeos emissores alfa de meia-vida longa [37, 38, 39] e os produtos de fissão geradores de calor [40, 41] do rejeito líquido de alta atividade. A remoção desses radionuclídeos reduziria os problemas de radiotoxicidade e de temperatura, simplificando de um modo geral, a disposição final dos constituintes remanescentes no rejeito. Além disso, apresenta a vantagem de recuperação de alguns produtos de fissão como o Ru, Rh e Pd [42], ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr [43] radioisótopos com aplicação indústrial e na medicina. Esse processo representa, atualmente, um método alternativo estratégico para o tratamento do rejeito radioativo de alta atividade, na fase final do ciclo do combustível. Esse conceito é comumente referido como "partição" do rejeito líquido de alta atividade (Figura 1.6).

Os radionuclídeos de meia-vida longa podem ser, posteriormente, transmutados [44, 45, 46] a espécies de meia-vida curta ou estáveis, eliminando assim os perigos radiológicos de longo prazo e minimizando os custos de disposição final em formações geológicas. O processo de transmutação (Figura 1.7) é realizado por reação nuclear em reatores bem como nos aceleradores de prótons. Dois exemplos de produtos de fissão que podem ser transmutados em espécies estáveis são o ⁹⁹Tc e o ¹²⁹I [47, 48]. A irradiação de ⁹⁹Tc por neutrons o transforma em ¹⁰⁰Tc, que decai a ¹⁰⁰Ru, estável em poucos segundos. Similarmente, o ¹²⁹I pode ser transformado em ¹³⁰Xe estável, por absorção de neutrons.



Figura 1.6. Ciclo do combustível nuclear normal Ciclo do combustível nuclear com partição-transmutação



Figura 1.7. Diagrama de transmutação de rejeito de meia-vida longa.

Os actinideos, particularmente, o Pu, Np, Am e Cm podem ser reciclados em reatores [49, 50]. Durante a irradiação, sofrem fissão e são parcialmente transmutados em nuclídeos radioativos e não radioativos. A maioria dos produtos de fissão resultantes apresenta meia-vida curta.

Assim, o processo de partição-transmutação de HLLW despertou grande interesse em vários países e os estudos da viabilidade econômica e técnica, de benefícios e perigos associados começaram a partir da 2ª metade da década de 70 [51, 52, 53, 54, 55, 56].

Passados mais de vinte anos, as pesquisas continuam em muitos países. Na França, desenvolve-se um processo PUREX avançado (Puretex) visando a redução do volume de rejeito gerado por tonelada de metal pesado reprocessado, em paralelo com o processo de separação e transmutação de actinídeos (Actinex) [34] e com testes experimentais (Superfact) no reator Phenix [57]. Em Argonne e em Los Álamos, Estados Unidos, estuda-se um processo a seco de partição dos actinídeos bem como a transmutação nos aceleradores [58, 59], respectivamente. No Japão, um grande projeto chamado OMEGA desenvolve o processo de partição e transmutação como sendo a tecnologia nuclear do futuro, com a finalidade de reduzir o impacto ambiental da disposição do HLLW [60].

1.7. Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo a elaboração de um fluxograma de processo de partição de actinídeos e de produtos de fissão de rejeito líquido de alta atividade, com a separação desses nuclídeos em três grupos: o grupo dos actinídeos, o grupo de radionuclídeos geradores de calor (⁹⁰Sr e ¹³⁷Cs) e o grupo dos demais produtos de fissão.

Para a separação de césio, dentre os vários sais de heteropoliácidos, selecionou-se o fosfotungstato de amônio dada sua estabilidade química e resistência à radiação e ainda sua seletividade para césio. Entretanto, sua estrutura microcristalina dificulta as operações em coluna, necessitando sempre da utilização de suportes como papel de filtro, asbestos, sílica-gel, etc. Neste trabalho, apresenta-se a preparação do trocador no interior de uma resina orgânica macroreticular, viabilizando o seu uso em

colunas cromatográficas.

No processo global de partição propõe-se, inicialmente, um pré-tratamento do rejeito de alta atividade para a separação de urânio e plutônio residuais e, posteriormente, a separação dos actinídeos menores (Np e Am) do rejeito remanescente, pela técnica de cromatografia de extração, usando o sistema TBP/XAD7 e óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina-TBP/XAD7, respectivamente. O efluente aquoso proveniente dessa fase de separação será tratado para a recuperação do ¹³⁷Cs por cromatografia de troca iônica usando o fosfotungstato de amônio e o ⁹⁰Sr por cromatografia de extração usando o diciclohexano-18-coroa-6 como fase estacionária.

2. PARTIÇÃO DE REJEITO LÍQUIDO DE ALTA ATIVIDADE

Entre os vários tipos de rejeito do ciclo do combustível nuclear contendo os actinídeos, certamente, o rejeito líquido de alta atividade (HLLW) é o que apresenta maior dificuldade de partição. É um efluente aquoso resultante do processo de tratamento de combustível irradiado, altamente radioativo e quimicamente complexo, constituído de espécies iônicas de actinídeos, produtos de fissão, de corrosão e reagentes de processo. A composição média [61] de um rejeito proveniente do tratamento de um combustível LWR com queima de 25 GWd/t e concentrado em 378L/t é:

composição	concentração (mol/L)
H+	2,0
NO ₃	3,6
Produtos de Fissão	0,5
Produtos de Corrosão	0,07
U e Pu residuais	0,05
Actinídeos menores (Np, Am, Cm)	0,015
PO_4^{3-} (produto de degradação do solvente)	0,04

As várias técnicas de separação usadas nos processos de recuperação de actinídeos (precipitação, troca iônica e extração liquído-liquído) foram consideradas potencialmente promissoras para os processos de partição. Na década de 60, vários países como a Rússia, Reino Unido, Japão, e Estados Unidos desenvolveram estudos em escala de laboratório para adaptação dessas técnicas à separação química em meio altamente complexo e radioativo. Entretanto, a maioria dos trabalhos sofreu descontinuidade nos anos 70 devido ao desinteresse da indútria nuclear e a incerteza do impacto dessas operações adicionais na fase final do ciclo do combustível nuclear. O interesse foi novamente despertado com o conceito de partição-transmutação como uma alternativa para o tratamento do rejeito.

24

A partição de rejeito líquido de alta atividade em três grupos, grupo dos radionuclídeos geradores de calor (¹³⁷Cs-⁹⁰Sr), grupo de transurânicos de meia-vida longa (TRU) e o grupo dos demais produtos de fissão reduz o volume do HLLW, facilitando o processo posterior de disposição em repositório geológico. Estas separações podem ser independentes ou realizadas em processo integrado.

A Tabela 2.1 mostra os dados comparativos entre volume de rejeitos HLLW, tratados com e sem partição, apresentados por Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) [62]. O volume total dos três grupos solidificados foi de 69 L que corresponde a menos da metade do volume de HLLW vitrificado sem a partição.

Tabela 2.1. Volume do rejeito solidificado após a partição do HLLW em três grupos e sem a partição [62].

	forma fisica	Massa	Volume
		(kg)	(L)
TRU	óxido	7,9	0,7
Cs-Sr	trocadores inorgânicos	123	28
outros elementos	vítrio (teor 25%)	110	40
Total (HLLW com partição)		241	69
HLLW sem partição	vítrio (teor 12%)	384	142

Dada a variedade de espécies iônicas presentes, o processo de partição global do HLLW envolve uma combinação de várias técnicas de separação que serão descritas nos itens seguintes.

2.1. Partição de Actinídeos

2.1.1. Extração por Solvente

A maioria dos processos de partição de actinídeos desenvolvidos nas últimas décadas foi baseada em técnicas de extração líquido-líquido. Os agentes extratores mais utilizados foram os compostos organofosforados, conforme ilustrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2.

Solventes utilizados na partição de actinídeos do rejeito líquido de alta atividade

Agente extrator	condições de tratamento do HLLW	processo	
ТВР	redução da acidez em 0,4 mol/L	TBP	
	concentração salina 6 mol/L em NO3 ⁺		
HDEHP	redução da acidez em 0,2 mol/L	CLEANEX [63]	
		TALSPEAK	
		СТН	
		HDEHP	
DIDPA	alternativo do HDEHP	DIDPA	
CMP	nenhum tratamento	ICPP [64]	
СМРО	nenhum tratamento	TRUEX	
DTPA	agente complexante dos actinídeos (III)	TALSPEAK	
TBP - fosfa HDEHP - ácide DIDPA - ácide CMP - fosfe CMPO ávid	ato de tri-n-butila o di(2-etilhexil) fosfórico o diisodecil fosfórico onato de dihexil-N,N-dietilcarbamoilmetileno o do ortil(famil) N N diisobutilcarbamoilmetil	fosfina	

DTPA - ácido dietilenotriaminapentaacético

O TBP foi um dos primeiros agentes extratores estudados nos processos de partição, por se tratar de um solvente utilizado e aprovado nas instalações de tratamento de combustível irradiado (processo PUREX). Entretanto, na separação de actinídeos e lantanídeos trivalentes requer um meio altamente salino do HLLW, condição desfavorável para o processo posterior de vitrificação do rejeito remanescente.

O HDEHP extrai muitos metais de soluções de acidez baixa (HNO₃ 0,2 mol/L). Isolado ou misturado com o TBP é também usado para separação da fração actinideo/lantanideo, embora necessite de um ajuste mais preciso da solução de alimentação.

Os pesquisadores da Joint Research Centre (JRC) de Ispra, Itália, desenvolveram dois processos de partição denominados processo TBP e processo HDEHP, especificamente para o tratamento do HLLW proveniente do 1° ciclo de tratamento por

processo PUREX [65, 66]. Utilizaram soluções de HLLW ativas resultantes do tratamento de combustíveis tipo Magnox com queima de 3500 MWd/t e soluções preparadas por dissolução de amostras de UO₂ irradiadas a 26-36000 MWd/t, com um tempo de resfriamento de 4 anos e tratadas segundo o Processo PUREX para remoção de U e Pu.

No processo TBP desenvolveram estudos com duas opções (Figura 2.1.). A primeira opção, sem a fase de desnitração, envolvendo filtração e extração direta de Pu, Np e U residuais com TBP. A segunda, com desnitração, ou seja, a redução de HNO3 livre na solução até 0,1 mol/L por evaporação com adição de ácido fórmico. A redução da acidez pode provocar a hidrólise e polimerização de Pu, entretanto, estudos experimentais demonstraram que a despolimerização é facilitada pela redução de Pu (IV) a Pu(III) pelo ácido fórmico, catalisada por Pd e Rh presentes no HLLW. Após a desnitração e filtração, adiciona-se nitrato de alumínio e sódio controlando o limite tolerado no processo posterior de vitrificação. Os actinídeos e lantanídeos trivalentes são extraídos por TBP e revertidos para a fase aquosa com solução de Na5DTPA 0,1 mol/L em ácido glicólico 1 mol/L, pH 3. A separação de actinídeos dos lantanídeos é obtida posteriormente por processo TALSPEAK [67]. A presença de agente complexante como o DTPA evita a extração de actinídeos trivalentes enquanto os lantanídeos facilmente extraídos são pelo HDEHP/dodecano (pH3). Nas condições de Al(NO₃)₃ 0,65 mol/L, NaNO₃ 1,3 mol/L e HNO₃ 0,1-0,2 mol/L, obtiveram uma recuperação de 99,9% de Am após três estágios de extração.

No processo HDEHP (Figura 2.2.) também foram propostas duas opções de tratamento, similares ao do processo TBP: um ciclo adicional de extração de U, Pu e Np antes da desnitração (opção 1) e outro com desnitração, sem qualquer pré-tratamento da solução de HLLW (opção 2). Após a desnitração, segue a etapa do processo TALSPEAK reverso desenvolvido nos laboratórios de KfK de Karlsruhe, Alemanha [68]. Este processo envolve a coextração dos actinídeos com lantanídeos por HDEHP ou HDEHP/TBP diluído em dodecano, a reversão seletiva dos actinídeos trivalentes com solução de Na₅DTPA/ácido glicólico e, finalmente, a reversão dos lantanídeos com HNO₃ 4 mol/L. No caso da opção 2, Pu e Np coextraídos são revertidos com solução de H₂C₂O₄ 0,8 mol/L. A separação dos actinídeos e lantanídeos foi superior a 98% utilizando um único estágio de extração.



Figura 2.1. Processo TBP [65].



Figura 2.2. Processo HDEHP simplificado [65]

Em Chalmers University of Technology, Suécia, foi desenvolvido o processo CTH, ilustrado na Figura 2.3. O processo inclui não só a remoção dos actinídeos U, Pu, Np, Am e Cm mas também do ⁹⁹Tc, dos metais nobres e do Cs. Os estudos foram desenvolvidos usando misturadores-decantadores de 0,5 L com soluções de HLLW provenientes do reprocessamento de combustível de urânio natural [69, 70]. O processo CTH compreende três ciclos de extração: no primeiro, U, Pu e Np são extraídos por HDEHP, o Tc e os metais nobres são extraídos no segundo ciclo por TBP e no terceiro, repete-se a extração com HDEHP para separação dos lantanídeos e dos actinídeos menores (Am, Cm) que são seletivamente revertidos com DTPA (processo TALSPEAK). A última fase do processo consiste na remoção de Cs por adsorção em mordenita e dos demais produtos de fissão em titanato de amônio. A principal inovação desse processo é o uso de HDEHP em solução de alta concentração de HNO₃. Os testes com solução ativa mostraram a recuperação de U e Pu com perda inferior a 0,1% e de Am, Cm e Np com perda menor que 0,2%. O Cs foi quantitativamente removido com a mordenita e a recuperação de Tc foi de 97% [70].

Outro agente extrator muito estudado foi o ácido di-isodecil fosfórico (DIDPA). O DIDPA é menos estável à radiação do que o HDEHP [71], porém em soluções de HNO₃ >1 mol/L, os actinideos e lantanídeos apresentam coeficientes de distribuição maiores em DIDPA [72, 73] do que em HDEHP. Além disso, o DIDPA extrai o Np de soluções ácidas, no seu estado mais estável, o Np(V) [74]. Os estudos mais recentes [75] mostraram a possibilidade de usar o DIDPA na separação de Am e Cm dos lantanídeos.

No JAERI, Japão, foi desenvolvido o processo DIDPA para a partição de actinídeos do HLLW. Em 1980, foi construída uma instalação com capacidade máxima de 1,11. 10¹⁵ Bq [76] para testes iniciais com soluções HLLW provenientes do reprocessamento dos combustíveis do PNC (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.). Obtiveram uma recuperação de Np superior a 99,96% [77] e resultados satisfatórios de Am e Cm [78, 79] utilizando extratores do tipo misturador-decantador [80]. Com extratores centrífugos, obtiveram uma recuperação de Np de 98%, de Pu de 86% e de 98% de Am e Cm da fase orgânica [81]. A Figura 2.4. [75] mostra o processo DIDPA desenvolvido no JAERI.

Na década de 80, surgiu uma nova classe de agentes extratores organofosforados do tipo carbamoilmetilfosforil. Os agentes extratores da família de carbamoilmetilfosforil são organofosforados bifuncionais e podem ser do tipo fosfonato, fosfinato e óxido de fosfina, de acordo com o número de radicais éter ligados ao fósforo. A estabilidade química e basicidade desses compostos seguem a seguinte ordem: óxido de fosfina> fosfinato > fosfonato.



Figura 2.3. Processo CTH [70]



Figura 2.4. Processo DIDPA desenvolvido no JAERI [75].

Dentre esses compostos, destacam-se o dihexil-N,N-dietilcarbamoilmetileno fosfonato (CMP) [82, 83, 84] e o óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO) [85]. Tanto o CMP quanto o CMPO extraem os actinídeos e lantanídeos trivalentes, assim como os actinídeos tetra e hexavalentes de soluções nítricas de 1-5 mol/L e, portanto, não necessitam de um pré-tratamento da solução de HLLW.

Em particular, o CMPO apresenta melhores características de extração devido as propriedades como: a natureza dos substituintes presentes na molécula torna o composto mais estável à degradação radiolítica e hidrolítica; é mais eficiente e, portanto requer menor número de estágios de extração; a influência da concentração de HNO₃ (0,8-6 mol/L) nas razões de distribuição é baixa, o que permite maiores variações na composição do rejeito a ser tratado; é mais facilmente purificado que o CMP e, finalmente, embora mais caro, sua menor solubilidade em água e sua maior estabilidade química e radiolítica, o torna mais econômico.

O bom desempenho do CMPO é devido à basicidade do grupo fosforil, que é parcialmente reduzido pelo efeito indutivo do anel benzênico [86]. Para melhorar a solubilidade do CMPO em diluentes alifáticos, reduzir a formação da terceira fase e aumentar a capacidade de retenção da fase orgânica, o reagente é usado com TBP que atua como uma fase modificadora. O TBP ainda reduz a solubilidade do CMPO na fase aquosa bem como a sua degradação radiolítica [87].

Dada as características da mistura de CMPO-TBP e sua seletividade para os transurânicos e lantanídeos, ela é usada no Processo TRUEX (TRansUranium elements EXtraction) para a remoção desses elementos do HLLW. O processo TRUEX, originalmente desenvolvido por Horwitz e colaboradores [88], utiliza a mistura CMPO 0,25 mol/L + TBP 0,75 mol/L diluída em decalina como agente extrator e, adição de ácido oxálico na fase aquosa como agente complexante conforme ilustrado na Figura 2.5. O fluxograma opera em acidez alta para diminuir a extração do Tc, Ru e Pd. O Fe, Zr e Mo coextraídos são removidos da fase orgânica com ácido oxálico e ácido nítrico. Em seguida, os transurânicos são revertidos usando uma solução contendo a mistura de ácido fórmico e nitrato de hidroxilamônio. Finalmente, o urânio remanescente na fase orgânica é removido com Na₂CO₃, durante a etapa de lavagem do solvente.



Figura 2.5. Fluxograma do processo de recuperação de elementos transurânicos (Np, Pu, Am) e lantanídeos do rejeito de alta atividade proveniente do processo PUREX, desenvolvido em ANL [88].

TRU - transurânicos; NHA - nitrato de hidroxilamônio

Mathur e colaboradores [89] estudaram o comportamento de extração dos actinídeos de soluções HLLW por processo TRUEX. Utilizaram como fase orgânica a mistura CMPO 0,2 mol/L + TBP 1,2 mol/L em dodecano para os ensaios com soluções simuladas de HLLW e CMPO 0,2 mol/L + TBP 1,4 mol/L em dodecano para as soluções de HLLW ativas provenientes do reprocessamento de combustíveis de reator térmico, via Processo PUREX. Neste caso, realizaram uma extração prévia de U com TBP 30% para evitar sua interferência na extração dos actinídeos por CMPO. Nos estudos de reversão verificaram que a solução de ácido oxálico 0,1 mol/L remove todos os actinídeos enquanto que HNO₃ 0,04 mol/L reverte a maioria dos actinídeos trivalentes e um pouco de Pu. Este é totalmente revertido com solução de HNO₃ 0,05 mol/L + HF 0,05 mol/L e, o U com solução de carbonato de sódio 0,25 mol/L, resultando uma fase orgânica isenta de qualquer atividade detectável.

Ozawa e colaboradores [90] verificaram a compatibilidade do solvente TRUEX em soluções de rejeito altamente radioativo provenientes dos experimentos de reprocessamento de combustíveis de FBR. Realizaram os estudos em misturadoresdecantadores usando como fase orgânica, a mistura CMPO 0,2 mol/L + TBP 1,0 mol/L em dodecano. Obtiveram um fator de descontaminação superior a 10³ para todos os actinídeos estudados, porém os valores de fator de separação indicaram a necessidade de uma técnica mais sensível para a separação de Am dos lantanídeos e do Ru.

Nomura e colaboradores [91] desenvolveram estudos de viabilidade do processo TRUEX, usando três misturadores-decantadores com 19 estágios para extração e lavagem e 16 para reversão. Os autores verificaram que da fase orgânica CMPO 0,2 mol/L + TBP 1,0 mol/L em dodecano, os actinídeos trivalentes e os lantanídeos são revertidos com HNO₃ 0,01 mol/L, o Np(IV) revertido com solução de ácido oxálico 0,1 mol/L + HNO₃ 0,5 mol/L e o Pu com ácido oxálico. Observaram também que fatores como temperatura e concentração do TBP influem na formação da terceira fase. Posteriormente, Sato e colaboradores [92] constataram que uma diluição do HLLW, seguida de filtração, evita a formação da terceira fase.

No processo TRUEX [93] desenvolvido no Argonne National Laboratory, Estados Unidos, segundo Arai e colaboradores [94], ocorre precipitação de oxalato em concentrações altas de Am, Cm ou lantanídeos, durante a fase de lavagem da fase orgânica com HNO₃ diluído (Figura 2.6). Neste processo, o ácido oxálico é adicionado à solução de alimentação para evitar a extração de Zr e Mo. Foi proposto então, um processo TRUEX modificado, com a introdução de uma etapa de lavagem com HNO₃ de concentração superior a 5 mol/L e, obtiveram alta recuperação de Nd (utilizado para simular o Am e Cm), sem a formação do precipitado.











O processo TRUEX é considerado um dos processos mais viáveis para a recuperação de actinídeos do HLLW. Porém, o seu fluxograma necessita ainda de muitos ajustes para evitar o problema de formação da terceira fase e obter uma separação eficiente dos actinídeos do HLLW.

2.1.1.1. Separação de Actinídeos Trivalentes dos Lantanídeos

Nos processos convencionais de partição por extração por solventes resulta a fração constituída por actinídeos trivalentes e lantanídeos. A separação desses dois grupos é importante tanto para redução de volume de rejeito alfa no caso de disposição final, quanto para a eliminação de absorvedores de neutrons visando a posterior transmutação ou reciclagem dos actinídeos. Existem várias propostas para a separação desses dois grupos.

Na separação de actinídeo trivalente do lantanídeo é necessário um alto fator de separação, obtido normalmente por adição de agentes complexantes como cloretos, tiocianatos e certos carboxilatos, especialmente, o DTPA (ácido dietilenotriaminapentaacético) que apresenta maior afinidade por actinídeos.

Dentre esses complexantes, os cloretos e os tiocianatos não são favoráveis, pois são necessários soluções muito concentradas desses reagentes. Assim, como no processo TRAMEX (TeRtiary AMine EXtraction) [95] onde se utilizam soluções de LiCl 11 mol/L, ocorrem sérios danos de corrosão e radiólise, além da geração de um rejeito de difícil tratamento. Os anions carboxilatos são mais adequados, sendo o DTPA o mais recomendável.

O DTPA, normalmente usado sob a forma de sal de sódio Na₅DTPA, afeta a fase posterior de vitrificação devido a quantidade excessiva de sódio. O sal de NH_4^+ é uma possível alternativa, mas introduz um risco adicional, devido a propriedade explosiva do nitrato de amônio.

O DTPA é usado nos processos em que utilizam HDEHP como solvente, tal como no processo TALSPEAK ou no CXC (Cation eXchange Chromatography) [96, 97], baseado em técnica de troca iônica.

Jiao e Zhu [98] desenvolveram um processo de separação sem agentes complexantes usando como agente extrator, o ácido di(2-etilhexil) fosfonico. Verificaram

que o fator de separação aumenta com o número atômico e obtiveram com 51 estágios de extração, a separação de 85-90% de lantanídeos do Am e uma recuperação de 95% de Am.

Os sistemas de extração com sinergismo, utilizando agentes extratores contendo átomo de S (doador), são eficientes na separação seletiva de Am(III) dos lantanídeos. O ácido di-2-etilhexilditiofosfórico misturado com fosfato de tri-n-butila apresenta alta seletividade pelos actinídeos trivalentes [99]. Mais recentemente, foi observado que um composto chamado Cyanex 301, que contém ~80% de ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfinico (HBTMPDTP), apresenta alta seletividade para Am(III) [100]. O Cyanex 301 comercial, saponificado, pode extrair Am(III) de macroquantidades de lantanídeos(III) com um fator de separação SF Am/Ln de 500-600 [101], enquanto que com Cyanex 301 purificado pode atingir fator de separação entre Am(III) e traços de Eu(III) de 5,9x10³ [102]. O Cyanex 301 apresenta boa estabilidade radiolítica [103] e química em meios H₂SO₄ < 3 mol/L, HCl <6 mol/L e HNO₃ <2 mol/L [104], sendo um agente extrator com grandes perspectivas na separação de actinídeos trivalentes dos lantanídeos no ciclo do combustível nuclear com partição-transmutação.

Na França, o programa Actinex desenvolve estudos com os derivados de tripiridiltriazina [105] e picolianamidas [106], compostos que apresentam uma grande afinidade pelos actinídeos trivalentes, e os processos de separação baseados na extração dos estados de oxidação mais altos [107]. Em meio aquoso, os actinídeos podem ser estabilizados em diferentes estados de oxidação diferenciando-se dos lantanídeos. Entre os actinídeos trivalentes, o Am(III) pode ser estabilizado como Am(IV) e Am(VI) com o uso de ion politungstato [108]. A Figura 2.7 mostra o processo conceitual de partição baseado na extração de oxidação maiores.

Existe ainda a possibilidade de separação de actinídeos trivalentes dos lantanídeos pela técnica de amalgamação eletrolítica, demonstrada por Yamana e colaboradores [109].



Figura 2.7. Processo conceitual de partição baseado na extração de actinídeos em estados de oxidação maiores.

2.1.2. Precipitação

O manuseio de material sólido altamente radioativo na forma de lama é considerado um dos problemas mais dificeis na área de reprocessamento, razão pela qual, o uso da técnica de precipitação como processo de partição de actinídeos do HLLW não foi muito pesquisado como a técnica de extração por solvente.

Os processos OPIX [110] e OXAL [65, 66] foram os primeiros trabalhos de partição por precipitação relatados na literatura.

Em Oak Ridge National Laboratory foi desenvolvido o processo OPIX [111] baseado na precipitação contínua dos actinideos e lantanídeos, seguido de separação por cromatografia de troca iônica ou por extração por solvente. Utilizaram 2 reatores em série e realizaram a precipitação com ácido oxálico 0,3 mol/L, a 25°C por 40 min, seguido de filtração.

No processo OXAL desenvolvido em JRC-Ispra, Itália [65], a precipitação completa de actinídeos/lantanídeos foi realizada por adição lenta da solução de rejeito a uma mistura de ácido fórmico-oxálico em ebulição (Figura 2.8). A presença de ácido oxálico durante a desnitração evita a polimerização e precipitação dos íons hidrolisáveis tais como os íons de Zr e Mo e, assegura a precipitação dos oxalatos de lantanídeos e actinídeos em formas bem cristalinas. Esta fase é denominada desnitração-precipitação. Após a filtração, o filtrado é enviado ao processo de vitrificação e, o precipitado é dissolvido e o oxalato destruído com ácido nítrico, resultando uma solução final menos complexa e menos ativa para a partição, comparado ao HLLW original. O Pu e o Np são separados dos actinídeos trivalentes por extração por solventes ou cromatografia de extração, utilizando as colunas de levextrel-TBP e levextrel-HDEHP. O Am e o Cm foram separados dos lantanídeos com HDEHP e DTPA. O processo OXAL, estudado com soluções ativas de HLLW, apresentou um fator de descontaminação para o Am e Cm da ordem de $2x10^3$ e um rendimento de separação de 99,5% de Pu e 99,8% de Am.

Entre os trabalhos recentes [112, 113, 114, 115], cita-se o trabalho de Kim e colaboradores que estudaram a precipitação de Np e Nd com ácido oxálico e ácido ascórbico, de soluções simuladas de efluentes líquidos provenientes do processo de desnitração do HLLW. Obtiveram a precipitação de 98% de Np e mais de 95% de Nd. Verificaram que o Pd e o Zr também podem ser removidos por precipitação nas condições estudadas.



Figura 2.8. Processo OXAL baseado na precipitação dos oxalatos de actinídeos [65].

A técnica é utilizada, normalmente, para separação de actinídeos trivalentes dos lantanídeos.

No processo CXC [116] estudado por Tedder, o grupo actinideo-lantanideo é inicialmente separado do HLLW utilizando o CMP, como agente extrator. Posteriormente, os actinideos-lantanideos da solução de reversão são separados com resina catiônica e, os actinideos recuperados por eluição seletiva com DTPA.

Os problemas referentes a danos por radiação, evolução de gases e calor observados no processo CXC tornaram inviável a aplicação industrial.

2.1.4. Cromatografia de Extração

A técnica de cromatografia de extração foi muito utilizada em laboratórios analíticos para a separação de pequenas quantidades de íons metálicos. Foi aplicada com sucesso para a resolução de terras raras adjacentes, para a separação de grupos actinídeos e lantanídeos e para a separação de actinídeos adjacentes usando o TBP [117, 118], HDEHP [119, 120], ácido 2-etilhexil-fenilfosfórico (HEH0P) [121] e tri-caprilmetilamonio (aliquat-336) [122, 123] impregnados em vários suportes inertes.

Nos últimos anos, sua aplicação estendeu-se aos processos químicos especialmente no campo nuclear [124, 125, 126]. A Tabela 2.3 mostra as principais vantagens da técnica de cromatografia de extração comparada com a técnica de extração líquido-líquido e com a cromatografia de troca iônica.

Kosyakov [127] realizou a separação de Cm e Cf do Eu e Ce por cromatografia de extração, baseando-se no processo TRAMEX. Utilizou o HDEHP impregnado em sílica gel como fase estacionária e DTPA como eluente para Cm e o Cf. Os resultados mostraram a viabilidade da técnica de cromatografia de extração para processo de separação de actinídeos dos produtos de fissão. Obteve um fator de descontaminação de actinídeos dos lantanídeos da ordem de 10^3 - 10^4 .

Nos anos que se seguiram, surgiram novos trabalhos envolvendo estudos das variáveis que afetam a constante de equilíbrio e a eficiência de separação de actinídeos e lantanídeos pela técnica de cromatografia de extração.

Tabela 2.3.

Comparação entre as técnicas de cromatografia de extração, cromatografia de troca iônica e extração líquido-líquido na separação de actinídeos.

característica	técnicas de separação					
	cromatografia de	cromatografia	extração líquido-			
	extração	de troca-iônica	líquido			
capacidade de troca	médio (ajuste)	grande	médio (ajuste)			
equipamento	Simples	simples	complexo			
	(1 coluna)	(1 coluna)	(misturador/decantador)			
nº de pratos teóricos	grande	grande	pequeno			
sensibilidade sobre as	pequena	pequena	grande			
condições de operação						
ecuperação de actinídeos	simples	dificil	simples			
do agente extrator						
eliminação do material	fácil	fácil	dificil			
contaminado	(rejeito sólido)	(rejeito sólido)	(volume grande de			
			rejeito líquido)			
formação da 3ª fase	ausente	ausente	problemático			
perda de material extrator	médio	ausente	pequena			
para a fase aquosa						

Horwitz e colaboradores [128, 129] estudaram a separação de Am, Cm, Bk e Cf por cromatografia de extração utilizando uma coluna de HDEHP/Celite de alta eficiência. Verificaram que a eficiência da coluna é afetada com a temperatura, com a vazão de eluição e o tamanho das partículas. Em outro estudo [130], os autores demonstraram que a coluna de HDEHP/Celite de alta eficiência pode compensar a baixa seletividade. Assim, obtiveram a separação do par Am(III)-Cm(III) que apresenta um fator de separação baixo (~1,3), utilizando uma coluna com grande número de pratos teóricos.

Os suportes mais utilizados, antes do aparecimento dos copolímeros, foram os suportes à base de terras diatomáceas hidrofóbicas. A introdução dos polímeros Amberlite XAD, poliestireno-divinilbenzeno, macroporoso, não iônico, de grande área superficial e afinidade pelos agentes extratores, possibilitou a preparação de fase estacionária com maior capacidade de troca e maior eficiência.

Alford e Navratil [131] estudaram o comportamento de vários suportes impregnados com o CMP. Os suportes foram contactados com uma solução de CMP/CCl₄ por 3 dias. O excesso de agente extrator foi removido por sucessivas lavagens com HNO₃ 7 mol/L e H₂O. Em seguida, os suportes impregnados foram secos e pesados. Verificaram que o Amberlite XAD-4 foi o que apresentou maior capacidade de adsorção do CMP (0,34 g CMP/mL XAD-4) e menor perda do agente extrator nos ensaios realizados em coluna.

Louis [132] estudou alguns parâmetros que afetam a eficiência do sistema TBP/XAD-4 na separação de Am e Eu(III). Aumentando o teor de TBP impregnado no XAD-4 (de 72% para 120%), verificou uma diminuição na altura dos pratos teóricos, ou seja, um aumento na eficiência da coluna. Em suportes à base de sílica, tais como Kieselguhr e Celite, verificou um comportamento inverso, ou seja, redução da eficiência da coluna com aumento do teor de agente extrator. Em outro estudo, Louis e colaboradores [133] verificaram um aumento nos coeficientes de distribuição e na resolução de Am e Eu com o aumento do teor de TBP impregnado no XAD-4.

Benzi [134] estudou o comportamento de extração de ²⁴⁴Cm com fosfonato de dibutil-N,N-dietil-carbamoil (DBDECP) e dihexil-N,N-dietil-carbamoilmetileno fosfonato (DHDECMP) adsorvidos em vários suportes de polímero poliestireno (XAD-2 e XAD-4) e resinas de ácido acrílico (XAD-7 e XAD-8). Verificaram que em meios HNO₃ e HCl, o DBDECP é mais eficiente que DHDECMP para extração de ²⁴⁴Cm e que os K_ds dos actinídeos trivalentes aumentam com aumento da concentração ácida.

Blaha [135] estudou a extração de Ce, Eu e Y a partir de soluções nítricas de concentrações variadas (0,01-5 mol/L) com CMP retido em um polímero orgânico na forma Cl⁻. Verificou que o K_d dos lantanídeos decresce com o aumento da concentração de HNO₃, comportamento contrário ao observado na extração líquido-líquido com o mesmo agente extrator.

Mathur e colaboradores [136] verificaram a retenção de Am(III), Pm(III), Eu(III), U(VI) e Pu(IV) a partir de soluções nítricas com CMP adsorvido em Chromosorb. Observaram que os K_{ds} dos actinideos e lantanídeos aumentam com a concentração de HNO₃ e são maiores que aqueles obtidos na extração líquido-líquido. Nesta, os Kds permanecem constantes ou diminuem em soluções nítricas de concentrações superiores a 3 mol/L, enquanto que na cromatografia de extração há aumento dos Kds. Esta diferença foi explicada pela presença de HNO₃ na fase orgânica. Na cromatografia de extração a retenção de HNO₃ é muito menor que na extração líquido-líquido, favorecendo a extração dos íons metálicos, mesmo em concentrações mais altas de HNO₃. Observou ainda que o K_d aumenta com o teor de CMP impregnado no Chromosorb.

Kimura [137] investigou a extração de Th(IV) e U(VI) a partir de soluções nítricas de 1-5 mol/L com TBP/XAD-4, observando o mesmo comportamento comparado ao de extração líquido-líquido. Os valores de K_d aumentam com a concentração de HNO₃ bem como com o teor de TBP impregnado no XAD-4. O suporte inerte XAD-4 foi considerado como sendo o diluente inerte da extração líquido-líquido.

Takeshita e colaboradores [138] propuseram um processo para remoção de transurânicos de rejeitos de atividades baixa e intermediária, utilizando o CMP impregnado em um novo suporte constituído de partículas porosas de SDB (copolímero de estireno e divinilbenzeno) de baixo grau de polimerização produzido no Institute of Research and Innovation, Japão. Obtiveram um material cromatográfico contendo 2,2 g de CMP/g de SDB, valor duas vezes maior que aquele obtido com Amberlite XAD-4. Eles verificaram, ainda, um aumento do coeficiente de distribuição de Ce com o aumento da temperatura da coluna e da diminuição do tamanho das partículas.

Akatsu [139] propôs uma técnica de preparação de material cromatográfico que consiste no contacto de três fases, isto é, o agente extrator, o solvente volátil e água misturadas em proporções diversas. Desta forma, contactando a resina Amberlite XAD-4 com a mistura DHDECMP, água e metanol até proporção de 50%, por várias horas, melhorou a capacidade de impregnação de 0,2 g de agente extrator/g resina em metanol puro para 1,1 g de agente extrator/g resina. Com este material cromatográfico, obteve recuperação de 97% de Am(III) e 87% de Pu(IV) a partir de solução nítrica 3,5 mol/L.

Mathur e colaboradores [140] verificaram a viabilidade de aplicação da técnica de cromatografia de extração na partição de actinídeos e lantanídeos de soluções ativas, utilizando uma coluna de CMPO impregnado em Chromosorb. Obtiveram a retenção de todos emissores alfa e realizaram a separação mediante a eluição de Am, Cm e lantanídeos com HNO₃ diluído, do Pu com ácido oxálico e de U(VI) com Na₂CO₃.

A Supervisão de Química Quente do IPEN iniciou, em 1992, estudos de recuperação de actinídeos e lantanídeos por extração por solventes e cromatografia de extração [141, 142]. O material cromatográfico constituído de TBP adsorvido em resina

Amberlite XAD7 [143] apresentou boa estabilidade mesmo após 10 ciclos completos de operação (condicionamento, carga, lavagem, eluição). Partindo de uma solução nítrica 4 mol/L contendo U, Pu, Am e alguns produtos de fissão, obteve-se a separação de U e de Pu com 93% e 98% de recuperação, respectivamente.

2.1.5. Processo Eletrolítico

Os métodos de separação de transurânicos do HLLW são classificados em duas categorias, processos aquosos e processos secos. Os processos aquosos baseiam-se em técnicas de separação como extração por solventes, troca iônica, precipitação. O processo seco ou pirometalúrgico ou piroquímico consiste na separação de transurânicos por redução eletrolítica usando sistema sal eutético de cloretos/metal líquido.

O Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), Japão, propos um projeto conceitual de separação de actinídeos do HLW pelo processo pirometalúrgico, seguido de transmutação para combustíveis metálicos de reator FBR [144]. O processo reduz o volume total do rejeito e o seu equipamento compacto apresenta vantagem quando comparado com os processos aquosos, porém apresenta desvantagens quanto a pureza dos actinídeos no produto final [145]. Além disso, apresenta a vantagem de obter somente os actinídeos metálicos, mantendo os lantanídeos no sal eutético. O processo pirometalúrgico de partição proposto pelo CRIEPI consiste de: desnitração para a formação de óxidos usando processo de microondas, conversão dos óxidos em cloretos, extração de actinídeos por eletrorefino. A Figura 2.9 mostra o processo de partição que combina os processos de precipitação dos oxalatos e o eletrolítico, em estudo no Toshiba Corporation [146].



Figura 2.9. Novo processo de partição [149]

2.2. Partição de Césio e Estrôncio

2.2.1. O Impacto da Separação de Cs e Sr no Gerenciamento do Rejeito

O ¹³⁷Cs e o ⁹⁰Sr constituem a maior fonte de calor do HLLW e a remoção desses radionuclídeos simplifica o manuseio e o tratamento do rejeito, reduzindo os custos da disposição final.

O calor total gerado por um rejeito tipo HLW e o gerado pelo césio e estrôncio são muito próximos, após 10 anos de resfriamento, como mostra a Tabela 2.4. [62]. Após este período, as condições térmicas de estocagem de tanques contendo HLW são praticamente determinadas por esses dois radionuclídeos. A sua remoção reduz a necessidade de um sistema de resfriamento redundante, condição indispensável na estocagem do rejeito na forma líquida.

Tabela 2.4.

Comparação entre o calor gerado pelo ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr e o calor total por tonelada equivalente de U com queima de 33000MW.d/t, reprocessado após 5 anos de descarga do reator, em função do tempo de resfriamento [62].

		Tempo de resfriamento (anos)										
	5		10		25		50		100		250	
	W	%	w	%	W	%	W	%	W	%	W	%
⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y	483	25	436	39	302	43	162	41	47	35	1,2	5
¹³⁷ Cs + ¹³⁷ Ba	591	30	543	48	321	45	180	46	57	42,5	1,2	7
actiní- deos	100	5	88	8	62	9	41	11	28	21	20	83
Produtos de fissão	776	40	53	5	22	3	9	2	2	1,5	1,2	5
HLLW total	1950		1120		707		392		135		23,6	

W = watt

A disposição do HLLW vitrificado geralmente é limitada pela dissipação do seu calor, requerendo uma estocagem intermediária na superfície por 30-50 anos. A separação de Cs e Sr significa remoção de 92% da radioatividade do rejeito e a eliminação do tempo de estocagem intermediária do HLW. A Tabela 2.5 mostra a radioatividade dos produtos de fissão após 1, 3 e 10 anos.

A separação de Cs e Sr do HLLW é realizada 5 a 10 anos após a descarga do reator. Neste período, uma separação reduz a radioatividade total do líquido estocado em tanques por um fator de 7-14. Um tanque contendo HLLW vitrificado, com resfriamento de 50 anos, requer no mínimo uma blindagem de 0,125 m de chumbo ou 0,24 m de ferro fundido para reduzir a dose de contato à um nível que permita a manipulação e transporte seguros dos tanques nas galerias subterrâneas. Com a remoção de Cs e Sr, a blindagem é reduzida para 0,04 m de chumbo ou 0,1 m de ferro fundido [62].

Tabela 2.5.

Comparação entre a radioatividade dos nuclídeos Cs e Sr e a radioatividade total dos produtos de fissão de 1 t de combustível em metais pesados com queima de 33000MW.d/t [62].

	1 8	ano	3	anos	10 anos		
	Ci*	%	Ci*	%	Ci*	%	
⁹⁰ Sr + ⁹⁰ Y	1,69x10 ⁵	7,6	1,44x10 ⁵	18,1	1,21x10 ⁵	38	
¹³⁷ Cs + ¹³⁷ Ba	3,79x10 ⁵	17,0	2,84x10 ⁵	35,8	$1,74 \times 10^{5}$	54	
Produtos de fiss (total)	ão 2,22x10 ⁶	100	7,95x10 ⁵	100	3,18x10 ⁵	100	

* 1 Ci = $3,7.10^7$ Bq (unidade atual de atividade)

Um dos maiores problemas do U.S. Department of Energy, Estados Unidos, é a disposição de grande volume de rejeitos altamente radioativos estocados em Hanford, Oak Ridge, Savannah River e Idaho Falls [147]. O custo de vitrificação e de disposição final do HLLW em repositório geológico só atinge níveis aceitáveis, somente com a redução de volume desse rejeito. Esse objetivo é atingido, realizando uma separação eficiente de pequena quantidade (~0,01% em massa) de espécies altamente radioativas do grande volume de espécies não radioativas e de baixa radioatividade. Entre os radionuclídeos considerados para a separação estão o ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁹⁹Tc e vários actinídeos. Essa pequena

fração de massa, que corresponde a ~0,01% da massa total separada e manuseada como rejeito de alta atividade, pode reduzir muito o custo total de disposição. O 137 Cs e 90 Sr são responsáveis por 40% e 25% da radioatividade total de cada tanque contendo os rejeitos.

2.2.2. Recuperação de Césio e Estrôncio

Desde a década de 60, desenvolveram-se vários métodos de separação de ¹³⁷Cs e ⁹⁰Sr dos rejeitos provenientes do tratamento do combustível nuclear irradiado baseados em técnicas de precipitação [148, 149], troca iônica [150, 151], extração líquido-líquido [152, 153] e, mais recentemente, de cromatografia de extração.

Segundo a revisão bibliográfica feita por Schulz e Bray [154], em 1987, a técnica de extração por solventes foi a que apresentou melhores perspectivas para a recuperação industrial de 137 Cs e 90 Sr do HLLW. Dois agentes extratores foram considerados promissores para remoção desses radionuclídeos de soluções nítricas: os poliéteres macrocíclicos (éteres coroas) e o composto aniônico "dicarbolide" de cobalto {[π -(3)-1, 2-B₉C₂H₁₁]₂Co}⁻. Os estudos mostraram que o 137 Cs é efetivamente extraido por uma mistura de TBP, ácido dinonilnaftaleno sulfônico e querosene contendo o éter coroa bis 4,4'(5)[1-hidroxi-2-etil-hexil]benzeno-18-coroa-6, sendo porém, dificilmente revertido da fase orgânica. Com a mistura de "dicarbolide" 0,06 mol/L em nitrobenzeno, tetraclorometano e polietileno glicol, a recuperação de Cs e Sr foi de 98% a partir de solução de HLLW, com fator de descontaminação >10³ para os dois radionuclídeos em relação aos outros produtos de fissão. No Radium Institute, Rússia, foram recuperados cerca de 7,4.10⁷ MBq de Sr e Cs de soluções nítricas de HLW, durante os testes do processo com "dicarbolide" em escala industrial.

Em 1996, foi aprovado nos EUA [155] o uso dos dois fluxogramas de extração por solvente baseados no "dicarbolide" de cobalto, desenvolvidos pela Rússia, para separação do Cs e do Sr do HLLW de Idaho Chemical Processing Plant.

2.2.2.1. Extração por Solvente

Desde a descoberta de poliéteres cíclicos, em 1967, por Pedersen [156], uma série de compostos éteres coroas foi estudada no desenvolvimento de processos de separação de Cs e Sr do rejeito nuclear de alta atividade.

O Sr pode ser eficientemente extraído de soluções nítricas por éteres coroas macrocíclicos dissolvidos em cetonas e álcoois alifáticos [157]. Muitos estudos demonstram uma melhora na eficiência de extração de Sr pelos éteres coroas, utilizando-se solventes aromáticos, ácidos carboxílicos e, principalmente, solventes clorados [158, 159].

No processo SREX (StRontium EXtraction), desenvolvido em Argonne National Laboratory [160], 99,7% de Sr é extraído de uma solução nítrica maior ou igual a 1 mol/L, com di-t-butilciclohexano-18-coroa-6 0,2 mol/L em octanol-1 e revertido da fase orgânica com água ou solução de HNO₃ <0,05 mol/L.

O fluxograma de separação de radionuclídeos do rejeito sólido de alta atividade desenvolvido em Hanford Site e, avaliado pelo Pacific Northwest Laboratory, Estados Unidos [161], consiste de: 1) lavagem do rejeito sólido, 2) lixívia cáustica, 3) dissolução ácida, 4) separação dos transurânicos por extração com CMPO 0,2 mol/L + TBP 1,4 mol/L, 5) separação de Sr por extração com di-t-butilciclohexano-18-coroa-6, 6) separação de Cs da solução ácida com molibdato de amônio (AMP), 7) separação de Cs das soluções de lavagem do rejeito sólido e lixívia cáustica, por troca iônica utilizando uma resina polimérica fenol-formaldeido. Nesse processo, o Sr foi separado com fator de descontaminação >7.800, o Cs foi removido com uma coluna de AMP com eficiência de 98% e de 99% com coluna de resina fenol-formaldeido. O fator de descontaminação de transurânicos foi superior a 200.

Draye e colaboradores [159] desenvolveram um processo baseado na extração líquido-líquido, utilizando diciclohexano-18-coroa-6 (DCH18C6) em clorofórmio e posterior concentração de Sr com uma resina iônica. O processo mostrou-se eficiente para a extração e recuperação de traços de Sr de meio nítrico, na presença de excesso de íons sódio. 99,6% de Sr foram extraídos com DCH18C6 0,02 mol/L e mais de 90% revertidos com água e concentrados na coluna de resina iônica. Obteve-se uma redução de volume por um fator de 5000 e um fator de descontaminação de aproximadamente 250.

Os éteres coroas despertaram também atenção especial como agentes extratores para a separação de césio de rejeito nuclear. Dentre esses compostos, os derivados de alquil benzo-21-coroa-7 e alquil dibenzo-21-coroa-7 mostraram-se mais eficientes [162] em álcoois [163, 164, 165] ou em combinação sinergística com trocadores catiônicos [166, 167]. Mesmo com a alta seletividade pelo Cs em relação ao Na, os éteres coroas mostraram-se inadequados para o tratamento de rejeito com alto teor de sais, tais como rejeitos de alta atividade estocados em Hanford Site.

Recentemente, uma série de calixarenos foram estudados nas separações líquidolíquido do césio de meio nítrico [168]. Os derivados mono- e bis-coroa de 1,3calix[4]arenos exibem grande afinidade pelo Cs e alta seletividade Cs/Na (>10⁴). Além disso, o Cs pode ser removido da fase orgânica por simples lavagem com água. O calix[4]areno-bis-(2,3-nafto-coroa-6) 0,01 mol/L em nitrobenzeno extrae efetivamente o Cs de rejeito simulado, com um D_{Cs} igual a 1,26 (razão de distribuição) e D_{Cs}/D_{Na} >1,58x10⁴ (fator de separação) [169].

Em Oak Ridge National Laboratory, Estados Unidos [170], desenvolve-se um processo eficiente para a remoção de ⁹⁹Tc e ⁹⁰Sr de rejeito alcalino e ¹³⁷Cs tanto do rejeito ácido quanto do alcalino. O processo SRTALK [171] remove o Tc e o processo de extração combinado [147] separa Tc, Sr e Cs, simultâneamente, do rejeito alcalino (Figura 2,10). Nesse processo, 77,7% de Tc e 98,2% de Cs são extraídos e 98,0% e 85% são revertidos, respectivamente. O processo de extração combinado integra as técnicas de extração por solvente com a de extração por fase sólida, ou seja, de troca iônica. Após a extração e reversão de Cs, Sr e Tc, a solução aquosa resultante com baixo teor de sais é tratada com uma fase sólida tais como, titanato de sódio (Cs), zeólitos (Sr, Cs), silicotitanatos cristalinos (Sr, Cs), resina aniônica (Tc). A redução da concentração dos ions competitivos, presentes na fase aquosa de reversão, aumenta significativamente a eficiência dos trocadores sólidos. O aumento na eficiência aumenta os fatores de descontaminação e reduz a massa de material sólido utilizado devido ao aumento da capacidade de retenção dos trocadores. Assim, o impacto negativo dos adsorventes sólidos é reduzido ou mesmo favorecido por redução considerável de volume a ser tratado na etapa de vitrificação.

2.2.2.2. Cromatografia de Extração

A literatura descreve vários trabalhos de separação de metais alcalinos e alcalinos terrosos por cromatografia de extração utilizando os éteres coroas [172, 173, 174].

Kremliakova [175] e colaboradores verificaram, em 1990, que o DH18C6 adsorvido em um copolímero poroso de estireno e divinilbenzeno, TVEX, permite a separação de Sr do Cs de solução nítrica, por cromatografia de extração.

Peimli [176] investigou o comportamento de extração de Cs e Na em colunas cromatográficas com diferentes éteres coroas impregnados no Chromosorb P. Em alguns casos, obteve fatores de separação altos entre Cs e Na. Observou, também, distúrbios no



Figura 2.10. Processo de extração combinado para a recuperação de Cs, Sr e Tc do sobrenadante alcalino dos tanques de rejeito [147].
a) reciclo; b) extração com fase sólida; c) evaporação

FO - fase orgânica

equilibrio de extração devido aos efeitos de superficie do suporte utilizado.

Horwitz e colaboradores [177] estudaram a adsorção de 4,4'(5')-bis-(tbutilciclohexano)-18-coroa-6 dissolvido em octanol-1 em um suporte polimérico inerte e desenvolveram um método simples e efetivo de separação e preconcentração de Sr de meio nítrico. O novo material cromatográfico de extração mostrou alta seletividade para o Sr na presença de Na, Cs, Rb, Ra e outros elementos em meio nítrico, podendo ser aplicado em qualquer amostra ambiental, biológica ou rejeito nuclear [178, 179, 180, 181].

2.2.2.3. Precipitação

Nos anos 60, a precipitação do fosfotungstato de césio foi utilizado em grande escala em Hanford Site para recuperar >95% de ¹³⁷Cs do HLLW procedente do Processo PUREX [182]. A grande desvantagem desse processo foi a necessidade de realizar a separação sólido/líquido.

O Cs pode ser, também, quantitativamente separado do rejeito nuclear contendo altas concentrações de íons sódio e potássio por precipitação com hexanitrocobaltato ou ácido tungstofosfórico [183].

A co-precipitação de estrôncio com sulfato de chumbo, como carregador, foi desenvolvido e implantado em grande escala em Hanford para recuperar MBq de ⁹⁰Sr do HLLW, na década de 60 [149, 184]. O Sr obtido foi purificado, posteriormente, por troca iônica [185]. Do ponto de vista operacional, esta técnica é a menos recomendável de todos os processos considerados.

2.2.2.4. Separação por Cromatografia de Troca Iônica

Vários estudos foram realizados para a separação de Cs e Sr por troca iônica, dada a simplicidade tanto de operação como de equipamentos envolvidos.

Os processos existentes utilizam as resinas orgânicas sintéticas [186, 187], porém tem-se dado preferência aos trocadores inorgânicos naturais [188] e sintéticos [189, 190, 191, 192] dada a alta seletividade para certos ions e alta estabilidade química e à radiação [193, 194]. Entre eles, destacam-se os zeólitos naturais, os óxidos hidratados, fosfatos de metais multivalentes, ferrocianetos e os heteropoliácidos de metais de transição. Entretanto, muito dos trocadores inorgânicos não são aplicados em grande escala, dada sua estrutura microcristalina que torna dificil o seu uso em processo dinâmico, tal como em coluna cromatográfica. Assim sendo, os trocadores inorgânicos são preparados na forma de granulados e adsorvidos em sílica [195, 196], polímeros orgânicos [197] ou impregnados em diferentes materiais carregadores incluindo as resinas de troca iônica [198, 199].

No processo de partição estudado em JAERI [200] e no processo CTH [69], o 137Cs é separado por adsorção em zeólito e o 90Sr é separado com óxido de titânio hidratado. A vantagem desses trocadores inorgânicos é que após a retenção dos nuclídeos, podem ser diretamente convertidos, por calcinação, a materiais térmica, química e fisicamente estáveis [201, 202].

2.2.2.4.1 Sais de Heteropoliácidos na Separação de Césio

Os principais sais de heteropoliácidos estudados como trocadores catiônicos são o fosfomolibdato e o fosfotungstato de amônio (AMP e AWP, respectivamente).
Devido a alta estabilidade química em meio oxidante e ácido, alta estabilidade à radiação e alta seletividade pelos alcalinos, os sais de heteropoliácidos foram estudados para a separação de ¹³⁷Cs das soluções de alta atividade provenientes do reprocessamento, por técnica cromatográfica. Porém, os sais de heteropoliácidos e outros trocadores inorgânicos apresentam uma estrutura microcristalina com composição granulométrica indefinida, que impossibilita a preparação de uma coluna com condições hidrodinâmicas satisfatórias limitando o seu emprego em colunas cromatográficas. Para contornar essa dificuldade, foram propostos vários métodos de tratamento.

Nas separações cromatográficas de ions alcalinos, Smith [203] usou asbesto como suporte para o fosfomolibdato de amônio na proporção de 1:1 (m/m). Verificou que o AMP, misturado com asbesto na água ou em solução eletrolítica, adere firmemente nas fibras de asbestos, não apresentando tendência de desagregação com o uso.

Anos mais tarde, Smith [204] tentou o crescimento de cristais de AMP durante a sua preparação, obtendo a formação de um aglomerado de microcristais. A desvantagem do método está na desagregação desses aglomerados de microcristais durante as operações em colunas cromatográficas. Esse trocador foi usado na separação de ¹³⁷Cs de produtos de fissão.

Krtil [205] precipitou o fosfotungstato de amônio na própria coluna cromatográfica, usando asbesto como suporte. Tratou o asbesto com um excesso de uma solução de NH₄NO₃ 1 mol/L e, em seguida, transferiu-o para coluna juntamente com uma solução de ácido fosfotungstico 0,1 mol/L. Obteve uma relação asbesto-precipitado entre 1:1 e 1:2, com capacidades de troca correspondentes a 2 átomos Cs/mol precipitado e 2,38 átomos de Rb/mol precipitado. Estes valores concordaram com os obtidos pelo Smith nos precipitados de fosfotunolibdato.

Albert e Grassin [206] propuseram a separação de ¹³⁷Cs de produtos de fissão em papel de filtro impregnado com fosfomolibdato de amônio.

Alison [207] utilizou a mesma técnica para separar o 137 Cs das soluções de urânio irradiado. Para evitar perdas de AMP por arraste nas paredes do filtro, adicionou um umectante nas amostras e nas soluções de lavagem. Desta forma, conseguiu uma recuperação de cerca de 99 a 100% de 137 Cs e um fator de descontaminação da ordem de $5x10^3$ para 95 Zr e 106 Ru e de 35 para o 144 Ce.

Terada [208] estudou as características do trocador catiônico AMP usando sílica

gel como suporte para a determinação de ¹³⁷Cs em água. Uma certa quantidade de sílica gel é contactada com uma solução contendo molibdato e fosfato monobásico de amônio. Após um aquecimento a 105°C, por 24 horas, o material seco é contactado com solução de nitrato de amônio em meio nítrico. A mistura final é filtrada e o precipitado lavado com água. O material obtido apresentou uma capacidade de troca de 0,4-0,6 meq Cs/g AMP.

Caletka e Konecny [209] utilizaram duas técnicas diferentes para a preparação do AMP em sílica gel. Na primeira, a sílica foi misturada com uma solução saturada de AMP em meio amoniacal, formando uma pasta. Após a secagem à temperatura ambiente, foi tratada com vapores de HCl. Na segunda técnica, preparou uma mistura de ácido fosfomolibdico com sílica, obtendo um sal de amônio, após o tratamento com NH₃. As duas técnicas mostraram uma capacidade de troca para o Cs ao redor de 0,14 e 0,35 meq/g trocadores secos, respectivamente.

Dolezal e colaboradores [210] estudaram um processo sol-gel para a preparação do trocador inorgânico com matriz de sílica. O processo sol-gel tem a vantagem de obter o trocador inorgânico disperso dentro da matriz de sílica gel (AMP-SG). O material apresentou uma capacidade de troca para o Cs de 0,36 meq/g trocador seco em pH7 e até 0,31 meq/g em HNO₃-5 mol/L. O trocador AMP-SG apresentou estabilidade química, térmica e à radiação bem como propriedades mecânicas e hidrodinâmicas favoráveis.

Moskvin [211] propos a síntese do trocador inorgânico com politetrafluoroetileno como ligante. Uma mistura sólida de fosfato trisódico e polímero em pó foi submetida a um processo de sinterização a 300°C, durante 3 horas. Após a sinterização, o material foi cortado, moído e separado por granulometria para a montagem da coluna cromatográfica. Em seguida, o trocador inorgânico foi precipitado pela passagem de uma solução nítrica de molibdato de amônio 10% na coluna. O autor demonstrou que o Cs pode ser retido e concentrado de soluções salinas e que é possível a separação cromatográfica em grupos de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Verificou, também, que a sinterização, com percentagem de fósforo maior que 35% em peso, conduz a deteriorização da força mecânica do produto sinterizado e, portanto, do próprio trocador. A capacidade de troca variou (0,09-0,18 meq Cs/g produto) com o teor de fosfomolibdato no produto sintetizado.

Stejskal e colaboradores [212] estudaram o uso de polímeros orgânicos como ligantes dos trocadores inorgânicos, fosfomolibdato de amônio e ferrocianeto de zinco. Utilizaram o acetato de polivinila e o poliestireno insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Os polímeros foram dissolvidos em solventes apropriados e misturados com os trocadores inorgânicos. O material resultante foi submetido à

evaporação do solvente. Os trocadores obtidos apresentaram propriedades hidrodinâmicas boas e uma capacidade de troca para o Cs de cerca de 0,85 meq/g AMP. O trocador foi utilizado na separação de ¹³⁷Cs de soluções simuladas do rejeito líquido do processo de tratamento de combustíveis nucleares irradiados.

Matsuda [213] investigou a técnica de precipitação do AMP em uma resina orgânica aniônica, macroreticular. A resina na forma nitrato foi saturada com ions molibdato, mediante percolação de uma solução de molibdato de amônio e contactada com uma solução de fosfato monobásico de amônio em meio ácido nítrico, para a precipitação do trocador inorgânico no retículo da resina. O procedimento mostrou vantagens em relação a compactação da coluna com boas características mecânicas. O trocador mostrou-se eficiente na recuperação seletiva de ¹³⁷Cs de uma mistura de produtos de fissão.

Nakaoka [214] utilizou uma resina XAD7 para a preparação do AMP. A resina foi contactada durante alguns minutos com uma solução de ácido molibdofosfórico. Após a remoção do sobrenadante, por decantação, a resina impregnada com ácido molibdofosfórico foi tratada com uma solução de nitrato de amônio, obtendo-se um trocador tipo resina-AMP. Este trocador mostrou uma capacidade de troca de 0,018 meq Cs/g AMP, na recuperação de Cs da água do mar.

Zhaoxiang e colaboradores [215] prepararam um complexo trocador inorgânico TiP-AMP (fosfato de titânio-fosfomolibdato de amônio). Para obter o complexo TiP-AMP, granulados de TiP foram misturados com o AMP pelo método dinâmico ou estático. O novo trocador inorgânico combinado apresentou melhores propriedades de troca iônica que o TiP ou AMP isoladamente e, uma seletividade maior pelo Cs com capacidade de troca de 0,47 meq/g TiP-AMP. Os granulados de trocadores combinados dos tipos ZrP-AWP e TiP-AWP, preparados por Murthy e colaboradores [216], mostraram o mesmo desempenho que TiP-AMP.

O fosfomolibdato de amônio imobilizado no suporte de poliacrilonitrilo foi preparado por Miller e colaboradores [217] e apresentou uma capacidade de 47,0 g Cs/kg AMP para um fluxo de $1,32 \text{ mL}.min^{-1}.cm^{-2}$.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3. 1. Cromatografia de Troca Iônica

Na cromatografia de troca iônica [218], as espécies iônicas de uma solução aquosa (fase móvel) são separadas pelas suas diferenças de afinidade com os grupos iônicos da fase sólida (fase estacionária). O processo de separação é baseada na velocidade de migração devido a diferença de forças que ligam as várias espécies ao material de sorpção. Essas forças podem ser físicas (forças de adsorção de Van der Waals) ou químicas ou uma combinação dos dois tipos. Muitas substâncias naturais ou sintéticas apresentam propriedades trocadoras de íons.

3.1.1. Trocadores Iônicos

Os trocadores iônicos podem ser orgânicos (celulose, carvão, resinas poliméricas) ou inorgânicos.

Os trocadores inorgânicos são classificados em óxidos hidratados (pentóxido de antimônio e dióxido de titânio), sais de metais multivalentes (fosfato de zircônio), sais de heteropoliácidos (fosfomolibdato de amônio), ferrocianetos, aluminosilicatos (zeólitos).

Os zeólitos são os trocadores inorgânicos naturais mais comuns, juntamente com certas argilas e minerais semelhantes, mas de uma maneira geral seu uso é limitado, principalmente pela sua baixa capacidade de troca.

Os trocadores inorgânicos como os ferrocianetos [199], heteropoliácidos [219] e fosfatos [220, 221] de zircônio e titânio são estáveis à radiação e apresentam maior interesse para a recuperação de certos produtos de fissão do rejeito HLW ácido (ácido nítrico 3 mol/L).

3. 1.1.1. Iso e Heteropoliácidos e seus Sais

Os elementos do grupos V e VI [222] da tabela periódica exibem uma tendência pronunciada de formar ácidos condensados (poliácidos), com a diminuição do pH da solução contendo os ânions simples desses elementos. A formação de isopoliácidos é uma propriedade conhecida para o vanádio, crômio, molibdênio e tungstênio. Quando outros anions ácidos tais como fosfato, silicato e borato estão presentes na solução, formam-se os heteropoliácidos.

Os heteropoliácidos, descobertos por Berzelius em 1817, despertaram grande interesse devido a estrutura de seus molécula-íons.

Há três principais classes de heteropoliácidos: 6-poli, 9-poli- e 12-poliácidos. Nos 6-poliácidos, o outro átomo associado é geralmente o I, Te, Fe, Cr, Al, Co, Rh ou Mn, com seis coordenações com o oxigênio nos seus anions. Os 9-poli e 12-poliácidos estão associados ao P, As, Si, Ti, Ge, B, Sn, Zr, Th ou Ce, dos quais os cinco primeiros geralmente tem quatro coordenações com oxigênio nos seus anions.

De acordo com os dados de difração de raios-x, os anions de 9 e 12-poliácidos consistem de um tetraedro XO_4 central que compartilha átomos de oxigênio com um número próprio de octaedros MoO₆, WO₆ ou VO₆ como mostra a Figura 3.1.

Nos 6-heteropoliácidos, o ion central é maior, XO_6 , com número de coordenação seis que compartilha os átomos de oxigênio com seis octaedros do tipo MoO₆, WO₆ ou VO₆. Esse tipo de estrutura [223] foi encontrado no K₆[TeMo₆O₂₄]. A Figura 3.2 mostra a disposição de seis octaedros de MoO₆, com uma cavidade central suficientemente grande para acomodar o heteroátomo octaédrico. Todos os sete octaedros encontram-se no mesmo plano para dar um anion-molécula em forma de disco.

A formação de heteropoliácidos e seus sais depende da concentração dos reagentes, da temperatura e da acidez. Os ácidos fosfododecamolibdico e fosfododecatungstico formam-se à temperatura ambiente, mas os 9-poliácidos equivalentes requerem alta temperatura para a sua formação.

O fator mais importante para a formação dos heteropoliácidos é a acidez. O ácido fosfórico e molibdato de sódio quando misturados não formam o complexo ácido, porém, com a adição de ácido clorídrico equivalente a quantidade de molibdato de sódio conduz a formação de uma mistura de 9- e 12-poliácidos, com um aumento na formação do 12-poliácido com o aumento da acidez.

Os heteropoliácidos atuam como trocadores iônicos e são estáveis somente em soluções ácidas ou neutras e dissolvem-se em solução alcalina.



Figura 3.1. A - Anion de um ácido $H_3[P(W_3O_{10})_4]$.3 H_2O .

- B Estrutura de um anion $(PW_{12}O_{40})4^{3-}$ em 12-poliácido. C Estrutura de um anion $(P_2W_{18}O_{62})^{6-}$ em 9-poliácido.



Figura 3.2. Estrutura de um 6-poliácido K₆[TeMo₆O₂₄] [223].

3.1.1.2. Isopolitungstato [223, 224]

A configuração eletrônica no estado fundamental para o W é d^4s^2 e, portanto, os estados de oxidação vão de (+II) a (+VI). Os estados mais importantes são o (+V) e o (+VI), sendo o (+VI), o mais estável. Em soluções básicas, o W(VI) está presente somente como ion tungstato, WO₄²⁻.

Quando soluções de tungstato são acidificadas, gradualmente, ocorre condensação com formação de muitos politungstatos diferentes. Quando o pH é menor que 1, precipitam os óxidos hidratados WO₃.2H₂O. Todos os polianions contêm octaedros de WO₆, ligados entre si de diferentes maneiras, compartilhando vértices ou arestas, mas não faces.

A cinética e o equilíbrio que ocorrem em soluções básicas de tungstato quando acidificadas são muito complexos e até hoje são pouco conhecidos. Os isopoliácidos de W não são ainda perfeitamente entendidos, sendo difíceis de estudar por serem desconhecidos o grau de hidratação e de protonação das várias espécies em solução: a cristalização de um sólido a partir de uma solução não prova que o íon apresente a mesma estrutura daquele existente em solução, ou mesmo que o composto em questão exista na solução. A primeira fase da formação de um poliácido, à medida que o pH diminui, deve ser o aumento do número de coordenação do W de quatro para seis, com adição de moléculas de água.



Resume-se como segue o que se conhece a respeito dos isopolitungstatos [223]:

As principais estruturas conhecidas de íons isopolitungstato [225] estão ilustradas na Figura 3.3.



Figura 3.3. Exemplos de estrutura de íons isopolitungstato.

3.1.1.3. Heteropolitungstato

Os ions heteropolitungstatos formam-se tanto pela acidificação da solução de tungstato na presença de ions fosfato, como pela adição do heteroelemento após a acidificação do tungstato:

$$HPO_{4}^{2-} + WO_{4}^{2-} \xrightarrow{H^{+}, 25^{\circ}C} [PW_{12}O_{40}]^{3-}$$

$$WO_{4}^{2-} \xrightarrow{H^{+} \text{ até } pH6} \xrightarrow{Co^{2+}, 100^{\circ}C} [Co_{2}W_{11}O_{40}H_{2}]^{8-}$$

Interconversões também são possíveis, tal como:

 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} \xrightarrow{HCO_3^-, 25^0C} [P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$

Na Tabela 3.1. tem-se alguns dos íons heteropolitungstatos conhecidos.

fórmula	grupo central	X		
$X_2^{+n}W_{18}O_{62}(16-2n)$ -	XO ₄	pV, AsV;		
$X_2^{+n}Z_4^{+m}W_{18}O_{70}(28-2n-4m)$ -	XO ₄	PV, AsV,		
	$Z = Mn^{II}, Cu^{II}, Zu^{II}$	Mn^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ;		
X ⁺ⁿ W ₆ O ₂₄ (12-n)-	XO_6	Ni ^{IV} , Te ^{IV} , I ^{VII} ,		
$X^{+n}W_{6}O_{24}H_{6}(6-n)$ -	XO_6	NiII		

Tabela 3.1.	
Exemplos de heteropolianions de tungstênio	2241

3.1.1.4. Propriedades Gerais de Fosfotungstatos Alcalinos [226]

As solubilidades do ácido fosfotungstico e seus sais de Li e Na (alcalinos solúveis) na água é extremamente alta. Por outro lado, os sais de K, NH₄, Rb e Cs (alcalinos insolúveis) são pouco solúveis. Esta propriedade é válida tanto para fosfotungstatos dialcalinos como para trialcalinos. Os sais são insolúveis se 2 dos três átomos de hidrogênio forem substituídos pelos alcalinos insolúveis e o terceiro hidrogênio por alcalino solúvel.

Os fosfotungstatos de alcalinos insolúveis são bons trocadores catiônicos, como mostram os valores de K_d da Tabela 3.2.

Os valores altos de K_d para os cátions alcalinos podem ser obtidos tanto em soluções de ácido concentrado (HNO₃ 10 mol/L) como em soluções de ácido diluído (pH<4).

Os metais dos grupos II e III não são retidos no fosfotungstato em acidez maior que 0,3 mol/L, mas no intervalo de pH 1-4, Sr, Ca e principalmente Ba são fortemente adsorvidos. Alguns elementos de terras raras do grupo III, tais como o Ce, Pm e Eu, podem ser separados com os fosfotungstatos. Entretanto os seus valores de K_d variam com pH e temperatura.

fosfotungstato	Н	INO ₃ 0	,1 mol/	L	L	iNO3 0,	1 mol	L	NH	μNO ₃	0,1 1	nol/L
(PT)	Cs	Rb	K	Na	Cs	Rb	К	Na	Cs	Rb	K	Na
Cs ₃ PT		20	6	0		25	12	0				
Cs ₂ HPT		170	120	1		200	120	4				
(NH ₄) ₃ PT	6000	800	10	0	1000	800	20	4	2500		15	0
(NH ₄) ₂ HPT	200	400	60	0	50	80	40	0				
K ₃ PT	3500	400		2	4000	2400						
K ₂ HPT	120	250		-	110	220				1127.047		

 Tabela 3.2.

 Coeficientes de distribuição dos íons alcalinos nos trocadores fosfotungstatos.

3.2. Cromatografia de Extração

A cromatografia de extração é uma forma particular de cromatografia de partição em coluna. Nesta, a fase estacionária líquida (aquoso ou orgânico) é impregnada em um sólido poroso (sílica gel, alumina, polímero). Dependendo da solubilidade relativa dos componentes da fase móvel na fase estacionária, eles são fracionados entre as duas fases. Usa-se, normalmente, o termo cromatografia de extração quando a fase estacionária é uma solução orgânica impregnada em um material de suporte e a fase móvel é uma solução aquosa. É uma técnica que combina aspectos de seletividade dos agentes extratores da extração líquido-líquido, com o caráter de multiestágio do processo cromatográfico. A técnica compete favoravelmente com a cromatografia de troca iônica em muitas separações e, é particularmente vantajoso em separações radioquímicas, onde são consideradas microquantidades de constituintes. A possibilidade de usar uma variedade de agentes extratores como fase estacionária proporciona um grande número de separações, além de evitar a formação de emulsões estáveis freqüentes nos processos de extração líquidolíquido.

3.2.1. Materiais de Suporte [227]

O material de suporte tem uma grande importância na cromatografia de extração. Sua função é reter a fase estacionária como um filme líquido com a menor espessura possível. Dentre os materiais utilizados como suporte para a cromatografia de extração destacam-se dois tipos. O primeiro, constituído por compostos que apresentam grupos Si-OH, com grande área superficial e com grande afinidade por líquidos fortemente polares. Incluem-se o kieselguhr (terra diatomácea), sílica gel, celulose e alumina, com grandes aplicações como suporte para cromatografia de partição. Estes materiais comportam-se como suportes hidrofilicos e são adequados somente para a retenção de um número restrito de agentes extratores, tais como o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) e tri-n-octilamina (TNOA). As superfícies desses suportes podem ser modificadas por tratamento com agentes silanizantes, tais como, trimetilclorossilano (TMCS) e dimetildiclorossilano (DMCS), para torná-los hidrofóbicos e capazes de reter vários solventes orgânicos. Nesse tratamento, os grupos silanol (Si-OH) da superfície são convertidos em grupos de éter silil (-Si-O-Si-(CH₃)₂-), anulando a propriedade de troca iônica dos grupos Si-OH.

O segundo tipo de suportes compreende os polímeros orgânicos polietileno, politetrafluoretileno (PTFE), politrifluorcloroetileno (PTFE) que são hidrofóbicos e apresentam grande afinidade por vários solventes orgânicos.

Os copolímeros de poliestireno com divinilbenzeno (DVB), tais como XAD-1, Chromosorb 101 e Bio-Beads SM-1, também são usados como suportes. São materiais, normalmente, utilizados como base para preparação de resinas de troca iônica.

Além de poliestireno e DVB, outros polímeros como poliuretano, polipropileno, copolímero de cloreto de polivinila com acetato de vinila são usados como suporte.

Os suportes à base de polímeros são resistentes a ácidos, bases, meios oxidantes, suportam altas temperaturas (100-200°C) e resistem a muitos solventes orgânicos. Quanto à radiação, a estabilidade dos polímeros diminui na sequinte sequência [228]:

polietileno > poliuretano > politrifluorcloroetileno > acetilcelulose > celulose > polipropileno > politetrafluoretileno.

Os suportes à base de sílica tratada resistem a meios ácidos moderados (exceto o HF), a todos os solventes orgânicos, à temperatura e apresentam uma resistência maior à radiação [229].

A eficiência de uma coluna depende, entre outros fatores (como altura e diâmetro

da coluna), do tamanho, da área superficial e da porosidade das partículas do material de suporte. Assim, o tamanho das partículas deve ser o mais uniforme possível para se obter boa reprodutibilidade nos valores de HETP (Height Equivalent to a Theorical Plate) [230] que diminui proporcionalmente com a redução do tamanho das partículas [231]. Por outro lado, para uma dada espessura de filme, quanto maior a área superficial, maior é a quantidade de agente extrator impregnado [232] e menor será o valor de HETP. Outro fator importante é a porosidade das partículas. Quanto maior os poros, maior será a retenção do agente extrator.

Resumidamente, o material de suporte deve apresentar as seguintes características:

1. alta absorção e retenção de fase estacionária.

2. quimicamente inerte: não deve reagir com a fase estacionária, com a fase móvel e com os componentes da mistura a ser separada.

3. partículas uniformes (a forma esférica é a melhor), permitindo maior reprodutibilidade da coluna.

4. área superficial grande para reter maior quantidade de fase estacionária. Os suportes porosos apresentam grandes áreas superficiais.

5. estabilidade mecânica, ou seja, deve apresentar resistência física durante a operação da coluna, da impregnação do agente extrator ou da regeneração do suporte.

6. ser relativamente barato e permitir regeneração.

3.2.2. Técnica de Impregnação da Fase Estacionária no Material de Suporte

A técnica de impregnação deve ser simples e reprodutível, com obtenção de um suporte inerte uniformemente revestido com uma quantidade conhecida de fase estacionária.

A técnica mais usada é a da evaporação do solvente, porém alguns pesquisadores usam a técnica de filtração e outros a de impregnação em colunas pré-montadas.

Na técnica de evaporação, o suporte inerte seco é molhado com uma quantidade conhecida de agente extrator dissolvido ou diluído em um solvente volátil. Este é então evaporado por agitação lenta e arraste com ar ou nitrogênio. Se necessário, aquece-se até que a mistura esteja completamente seca.

Vários fatores influenciam na capacidade de impregnação e retenção do agente extrator no material de suporte: propriedades e natureza dos grupos que cobrem a superficie do suporte, a tensão superficial do agente extrator e a composição da solução aquosa.

A estabilidade do filme depende fortemente da tensão superficial do agente extrator. Quanto maior a tensão, maior é a estabilidade sendo que os agentes extratores mais viscosos são mais difíceis de se desprenderem do suporte [233]. Além disso, a estabilidade e as características da coluna dependem, de certa maneira, da quantidade de fase estacionária usada.

A quantidade de fase estacionária impregnada no material suporte, expressa em grama ou moles de agente extrator por grama de material seco, determina a capacidade da coluna. Na prática, utiliza-se uma quantidade de agente extrator menor que a capacidade máxima que o suporte pode reter, a fim de aumentar a eficiência de separação de substâncias com propriedades similares.

3.2.3. Resolução da Coluna

É dificil comparar os valores de HETP entre os vários suportes pois depende de vários fatores, tais como: tamanho das partículas do suporte, teor de agente extrator impregnado, preparação do suporte impregnado, vazão da fase móvel, dos coeficientes de distribuição e composição da fase aquosa. Em alguns casos, os HETPs diferem para elementos mesmo em condições experimentais idênticas [234, 235].

3.2.4. Agentes Extratores utilizados como a Fase Estacionária

3.2.4.1. Diciclohexano-18-coroa-6

Os compostos coroas são definidos genericamente como compostos macrocíclicos contendo átomos doadores de elétrons tais como O, N, e S nas suas estruturas cíclicas, as quais incorporam cátions no interior de suas cavidades formando complexos estáveis (propriedade hóspede-hospedeiro) [236].

Uma série de compostos éteres macrocíclicos, mais conhecidos como éteres coroas, foi estudada para a remoção de ⁹⁰Sr do rejeito nuclear bem como de amostras

ambientais e biológicas. O DH18C6 é um éter coroa (Figura 3.4) que permite a separação de Sr do Cs de soluções nítricas.



Figura 3.4. Estrutura molecular do composto DH18C6. H = ciclo hexano

Os éteres coroas que possuem átomos doadores de oxigênio formam complexos com os íons alcalinos e alcalinos terrosos. Cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de carbono formando um anel. Quando os cátions metálicos, como o Sr²⁺ ou Cs⁺, passam pelo anel, estes são retidos pela alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio expostos que os envolvem como uma coroa. A formação dos complexos, por envolvimento dos cátions, é causada por interação íon-dipolo eletrostático entre cátions e os átomos de O carregados negativamente e arranjados regularmente no anel poliéter.

O tamanho do anel (ou cavidade) com valor muito próximo ao diâmetro iônico do íon metálico confere a alta seletividade aos éteres coroas [237]. Assim, pode-se selecionar um éter coroa com um anel de um tamanho apropriado para obter uma extração seletiva de um cátion de interesse. Outro fator que favorece uma extração seletiva dos éteres coroas é a natureza dos grupos substituíveis ligados ao anel macrocíclico. Os substituintes alicíclicos, tais como os grupos ciclohexanos, apresentam a seletividade para os íons metálicos alcalinos terrosos, enquanto os substituintes aromáticos, tais como os grupos benzênicos, intensificam a seletividade para os íons metálicos alcalinos [238].

Quando a cavidade do éter coroa é grande, o suficiente para acomodar o cátion (Tabela 3.3.), este é mantido no centro por forças do tipo Van der Waals como mostra a Figura 3.5 [239] e forma um complexo estável do tipo 1:1; se o cátion é maior do que a cavidade, ele é preso entre dois éteres coroa, em uma estrutura do tipo sanduíche (Figura 3.6) formando um complexo do tipo 2:1 ou 3:2. Se a cavidade é muito maior do que o cátion, então este pode ser totalmente envolvido pelo éter coroa, tal que cada átomo de O doador posiciona-se a uma distância menor possível do cátion ou ocasionalmente formando um complexo 1:2 [240]. Embora o éter coroa tenha uma carga negativa no centro, devido a todos os elétrons dos átomos de O direcionados para o centro, um anion está sempre presente para neutralizar o complexo formado.

Tabela 3.3.					
Diâmetro iônico e da cavidade do anel do éter coroa	[239].				

diâmetro iônico ^a	diâmetro da c	cavidade ^b
(angstrom)	(angstr	om)
Sr ²⁺ 2,26	18-coroa-6	2,6-3,2
Cs ⁺ 3,38	21-coroa-7	3,4-4,3
	24-coroa-8	> 4,0

^a = raio iônico Pauling.

^b = valores menores estimados pelo modelos atômicos de Corey-Pauling-Koltum; valores maiores estimados pelos modelos de Fisher-Hirschfelder-Taylor.



Figura 3.5. Complexo estável do tipo 1:1 [239].



Figura 3.6. Estrutura hipotética (estrutura sanduíche) dos complexos 2:1 e 3:2.

Na extração de Sr por DH18C6 impregnado na resina XAD7, o equilíbrio envolvido pode ser representado pela equação:

$$\operatorname{Sr}^{2+}_{aq} + \operatorname{coroa}_{org} + 2\operatorname{NO}_{3}_{aq} \longrightarrow \operatorname{Sr}(\operatorname{coroa})(\operatorname{NO}_{3})_{2 \text{ org}}$$
(1)

onde coroa é o composto DH18C6 e os índices <u>aq</u> e <u>org</u> indicam as fases aquosa e orgânica, respectivamente.

A constante de equilíbrio K_{ex} e a razão de distribuição D são dadas pelas equações:

$$K_{ex} = \frac{\left[Sr(coroa)(NO_3)_2 \right]_{org}}{\left[Sr^{2+} \right]_{aq} \left[coroa \right]_{org} \left[NO_3^{-} \right]_{aq}^2}$$
(2)

$$D = \frac{\left[\operatorname{Sr}(\operatorname{coroa})(\operatorname{NO}_3)_2 \right]_{\operatorname{org}}}{\left[\operatorname{Sr}^{2^+} \right]_{\operatorname{aq}}}$$
(3)

$$D = K_{ex} [coroa]_{org} [NO_3]^2_{aq}$$
(4)

3.2.4.2. Fosfato de Tri-n-butila

O TBP, um agente extrator organofosforado monofuncional, possui uma alta extractibilidade para os actinídeos tetra e hexavalentes, o que parece estar associado à carga alta e/ou ao raio pequeno destes íons. Além disso, as demais características do TBP, como a baixa solubilidade em soluções aquosas, pressão de vapor baixa, ponto de fulgor alto, estabilidade química em meio nítrico e, principalmente, a sua facilidade de purificação para reutilização, tornam este solvente o mais empregado no processo de extração por solvente no ciclo do combustível nuclear [241].

O equilibrio de extração para os actinídeos tetra e hexavalentes por TBP [242] pode ser representado pela equações 5 e 6, respectivamente:

 $M^{4+}_{aq} + 4NO_3^{-}_{aq} + 2TBP_{org} \longrightarrow M(NO_3)_4 \cdot 2TBP_{org}$ (5)

 $MO_2^{2^+}_{aq} + 2NO_3^-_{aq} + 2TBP_{org} \longrightarrow MO_2(NO_3)_2.2TBP_{org}$ (6)

onde M é o ion actinídeo.

As razões de distribuição das equações de equilíbrio dos actinídeos tetra e hexavalentes são descritas pelas equações (7) e (8), respectivamente:

$$D = K_{ex} [NO_{3}^{-}]^{4}_{aq} [TBP]^{2}_{org}$$
(7)

$$D = K_{ex} [NO_3]^2 aq [TBP]^2 org$$
(8)

3.2.4.3. Óxido de Octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina

O CMPO, um óxido de fosfina bifuncional, apresenta grande afinidade pelos lantanídeos e actinídeos tri, tetra e hexavalentes em soluções nítricas concentradas. Essa afinidade por metais em meio altamente ácido é atribuída à capacidade tampão do grupo CO-N que é protonado formando CO-N⁺ H. Deste modo, o HNO₃ extraído interage com a parte amida da molécula e o grupo P=O permanece parcialmente disponível para a extração dos actinídeos e lantanídeos [86]. A Figura 3.7 mostra a estrutura molecular de CMPO.



Figura 3.7. Estrutura molecular do composto CMPO.

O CMPO, normalmente, é usado em mistura com TBP que atua como fase modificadora, reduzindo a formação de 3^a fase no sistema extração líquido-líquido. Essa mistura apresenta uma boa seletividade para os elementos transurânicos e os lantanídeos, sendo usado no processo TRUEX para a remoção desses elementos do HLLW.

O Am³⁺ é extraído por uma mistura CMPO 0,25 mol/L/diluente + TBP 0,75 mol/L de meio nítrico 0,5 a 6 mol/L, segundo as reações [243]:

 $M^{3+}_{(a)} + 3NO_{3-}_{(a)} + 3CMPO.(HNO_3)_{n}_{(o)}$

HNO_{3 (a)} + TBP (o) \longrightarrow TBP.HNO_{3 (o)} (10)

onde M^{3+} é o ion trivalente, tal como o Am^{3+} .

O U(VI) e o Pu(IV) são extraídos, respectivamente, pela mistura CMPO+TBP nos intervalos de concentração de 0,14 a 0,2 mol/L e 0,04 a 0,06 mol/L de CMPO para uma concentração constante de TBP de 1,2 mol/L, segundo as reações [243]:



Em concentrações de CMPO inferiores ao intervalo citado, foi sugerida a formação de complexos com menos de 2 mols de CMPO para os ions U(VI) e Pu(IV).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Equipamento

- Detector de NaI(Tl) acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918A, Ortec, EUA.
- Detector de barreira de superficie, modelo 576, acoplado ao analisador multicanal Spectrum Master, modelo 920A, Ortec, EUA.
- Evaporador Temporizado, Tectrol, BR.
- Balança analítica digital, modelo BP210D, Sartorius AG, RFA.
- Titulador Titroprocessor, modelo 636, Metrohm, Suíça.
- Titulador potencimétrico, 702SM titrino, Metrohm, Suíça.
- Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 25, Beckman, EUA.
- Agitador elétrico, modelo AD8850, Donner, BR.
- Placa aquecedora HOTBII, da Nalgon, BR.
- difratômetro de raios-x, modelo DMAX 2000, Rigaku, Japão, no Laboratório de Difratometria de Raios-X do Departamento de Caracterização de Materiais/IPEN.
- espectrofotômetro de infravermelho, modelo 1750, FTIR Perkim Elmer, EUA, na Central Analítica do Instituto de Química/USP.
- microscópio eletrônico de varredura e espectrômetro de energia dispersiva LEO 440i, Oxford, EUA, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva da Geociências/USP - FAPESP no. 95/5635-4.
- Espectrômetro de fluorescência de raios-x, RIX-3000, Rigaku, Japão, no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Departamento de Caracterização de Materiais/IPEN.

4.2. Materiais e Reagentes

 colunas cromatográficas de vidro com 30 cm de comprimento e diâmetro interno de 3,6 e 4,6 mm.

- resina Amberlite Ira 900 na forma CI⁻, aniônica forte, macro reticular, Rhom Haas Company, EUA.
- resina Amberlite XAD7, 35-65 mesh, da Aldrich Chemical Company, EUA, lavada com água destilada e metanol para remover os monômeros residuais.
- óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO), Atochem North America, EUA.
- diciclohexano-18-coroa-6 (DH18C6), Aldrich Chemical Company, EUA.
- fosfato de tri-n-butila (TBP) com grau de pureza 99%, Merck, previamente lavado com solução de Na₂CO₃ 0,5% e água destilada para a remoção dos seus produtos de degradação.
- ácido dietilenodiaminopentaacético (DTPA), Merck.
- soluções de ²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu e ²⁴¹Am em meio nítrico da Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra.
- soluções de traçadores radioativos:
 - solução de ¹³⁷Cs 1,7.10⁻⁸ mol/L, em meio clorídrico, da Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra. Realizou-se a mudança de meio clorídrico para o meio nítrico com evaporações até a secura e retomando em solução nítrica 1 mol/L.
 - solução de ¹⁰⁶Ru 4,7.10⁻⁴ mol/L, em meio clorídrico, da Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra. Realizou-se a mudança de meio clorídrico para o meio nítrico com evaporações até a secura e retomando em solução nítrica 1 mol/L para a obtenção do nitrosil rutênio.
 - solução traçadora de ⁵¹Cr contendo Cr³⁺ fornecida pelo TP/IPEN-SP
 - solução traçadora de ⁹⁹Mo em meio NaOH fornecida pelo TP/IPEN-SP
 - solução traçadora de ¹³¹I em meio NaOH fornecida pela TP/IPEN-SP
 - solução estoque de Zr 5,5.10⁻² mol/L (traçado com ⁹⁵Zr) obtida por dissolução nítrica do óxido de zircônio irradiado na presença de íons fluoreto. Realizaram-se evaporações até a secura da solução de Zr e, posteriormente, retomado em ácido nítrico para a eliminação dos íons fluoreto.
 - solução aquosa de Cs 7,1.10⁻² mol/L traçado com ¹³⁴Cs obtida por dissolução de cloreto de césio. Realizou-se a mudança de meio clorídrico para o meio nítrico com evaporações até a secura e retomando em solução nítrica 1 mol/L.
 - solução aquosa de Sr 4.10⁻³ mol/L traçado com ⁸⁵Sr obtida por dissolução de nitrato de estrôncio irradiado com água destilada fornecida pelo TFR/IPEN-SP.

- solução aquosa de Ce(III) 1,0.10⁻² mol/L traçado com ¹⁴¹Ce obtida por dissolução de Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ irradiado com água destilada, fornecida pelo TFR/IPEN-SP
- solução aquosa de Eu(III) 7,8.10⁻⁵ mol/L traçado com ^{152/154}Eu obtida por dissolução de nitrato de európio irradiado com água destilada fornecida, pelo TFR/IPEN-SP
- Solução de nitrato de hidroxilamina 2 mol/L. Obtida por percolação de solução de cloridrato de hidroxilamina em resina Amberlite Ira 900 (forma NO₃⁻).
- Demais reagentes usados foram de grau analítico da marca Merck, Aldrich Chemical Company, Sigma, Carlo Erba, J.T.Baker e Riedel-deHaën.

4.3. Métodos Analíticos

4.3.1. Determinação de Acidez Livre por Método Potenciométrico

O método baseia-se na titulação potenciométrica [244] com solução padronizada de hidróxido de sódio, após a complexação do urânio com oxalato de potássio, na presença de íons fluoreto para eliminação de possíveis interferentes.

4.3.2. Determinação da Concentração de Hidroxilamina por Espectrofotometria

A hidroxilamina é determinada indiretamente sob a forma de um azocomposto [245], formado entre o seu produto de oxidação, o ácido nitroso e reativo de Griess. O ácido nitroso forma com o ácido sulfanílico um sal de diazônio que por reação de acoplamento com a α -naftilamina, dá origem a um complexo de coloração avermelhada. A leitura é feita no comprimento de onda de 520 nm. O método baseia-se na complexação do U(VI) com o dibenzoilmetano (DBM) em piridina [246]. A leitura é feita no comprimento de onda de 410 nm do complexo amarelo formado.

4.3.4. Determinação dos Radionuclídeos Emissores Alfa

A preparação da amostra para determinação dos actinídeos ²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu e ²⁴¹Am por espectrometria alfa [247] consiste na evaporação de alíquotas de 50 µL depositadas em placas de aço inox polido ou revestidas de Ni sob uma luz infravermelho e calcinadas a temperatura de 600° C. As contagens das radiações alfa com detector de barreira de superficie foram acumuladas durante um intervalo de tempo que variaram de 500 s a 5000 s nas seguintes energias:

energia (MeV)
4,82/4,78
4,78/4,65
5,16/5,11
5,49/5,44

Para a análise de ²³⁷Np e ²³⁹Pu na presença de U e produtos de fissão [248, 249] realizou-se uma separação prévia por extração com ácido tenoiltrifluoracetona/xileno e reversão em HNO₃ 8 mol/L.

4.3.5. Determinação dos Radionuclídeos Emissores Gama.

O controle analítico do ²⁴¹Am e dos produtos de fissão emissores gama representados por ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ⁹⁹Mo, ¹³¹I, ⁵¹Cr, ⁹⁵Zr, ¹⁴¹Ce e ¹⁰⁶Ru foi realizado em 0,5 mL de solução contendo os radionuclídeos em frascos de vidro apropriados. As

contagens foram realizadas no detector de NaI(Tl) e acumuladas $(1x10^3-10^4)$ durante um intervalo de tempo que variou de 100 s a 1000 s. Utilizaram-se as seguintes energias para o controle das contagens gama:

nuclídeo	energia	nuclídeo	energia
	(keV)		(keV)
¹³⁴ Cs	604,7	⁸⁵ Sr	514,0
¹³⁷ Cs	661,6	⁹⁹ Mo *	140,5
⁵¹ Cr	320,1	¹⁰⁶ Ru	511,9
¹³¹ I	364,5	⁹⁵ Zr	756,7
¹⁵² Eu	344,3	¹⁴¹ Ce	145,4
²⁴¹ Am	59,5		

* As contagens gama do ⁹⁹Mo foram realizadas utilizando-se a energia de 140,5 keV do par ⁹⁹Mo/^{99m}Tc após atingir o equilíbrio transiente (2 dias).

2

4.4. Determinação do Coeficiente de Distribuição e da Razão de Distribuição

Realizaram-se os experimentos em copo contactando-se 1 mL de solução aquosa em estudo e 50 μ L de solução contendo o radionuclídeo em questão com 0,040 g de material cromatográfico, durante 15 minutos, com agitação, à temperatura ambiente. Nesse trabalho definiu-se a conotação coeficiente de distribuição K_d e razão de distribuição D para os valores de distribuição obtidos por troca iônica e por extração, respectivamente.

Determinou-se o coeficiente de distribuição K_d ou a razão de distribuição D dos radionuclídeos no material cromatográfico em diferentes meios aquosos, segundo a equação:

$$K_d = D = [(C_i - C_f)/C_f] (V/M)$$
 (mL/g)

onde, C_i é a contagem de radiação gama ou alfa expressa em contagens por segundo (cps) do radionuclídeo na fase aquosa antes do contacto, C_f é a contagem do radionuclídeo na fase aquosa em equilíbrio com o material, V é o volume da fase aquosa em mL e M é a

massa do material em g.

4. 5. Preparação das Colunas Cromatográficas

As colunas foram preparadas com mais de 10 cm de altura de leito com o material cromatográfico e previamente lavadas com água destilada. Cada coluna cromatográfica foi condicionada com HNO₃ de concentração igual à da solução de carga, de acordo com as condições experimentais. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, e utilizando-se uma vazão aproximada de 0,2 a 0,3 mL.min⁻¹.

4.6. Procedimento

Iniciaram-se os trabalhos com os estudos de separação de césio, seguido de separação de estrôncio, separação de actinídeos e, finalmente, desenvolveu-se um processo global de partição usando uma solução simulada de rejeito de alta atividade.

4.6.1. Separação de Césio por Troca Iônica

4.6.1.1. Síntese do Trocador Fosfotungstato de Amônio no Retículo da Resina Aniônica Forte

No estudo de separação de césio utilizou-se um trocador específico fosfotungstato de amônio precipitado dentro da resina aniônica macroreticular Amberlite Ira 900 (resina-PWA) variando-se os reagentes, a relação molar W/P, a temperatura de síntese e o tempo de envelhecimento das soluções de síntese.

- Procedimento básico

A resina aniônica macroreticular usada como suporte foi lavada alternadamente com HNO₃, NaOH e água e, finalmente com HNO₃ 2 mol/L transformando-a na forma NO₃⁻. Em seguida, as resinas R-NO₃ foram saturadas com espécies de anions tungstato ou fosfotungstato. A precipitação foi realizada contactando-se cada uma dessas resinas com soluções aciduladas de fosfato de amônio ou nitrato de amônio

4.6.1.2. Avaliação da Eficiência de Precipitação do Trocador

A formação do trocador no retículo da resina foi comprovada, verificandose a propriedade de troca catiônica com solução traçadora de césio-137 em coluna cromatográfica e determinando-se os valores de coeficiente de distribuição K_d em meio HNO₃.

4.6.1.3. Caracterização dos Trocadores Fosfotungstato de Amônio e Fosfotungstato de Amônio precipitado na Resina Ira 900

Realizaram-se os ensaios de caracterização dos trocadores inorgânicos PWA e R-PWA pelos métodos descritos a seguir:

 caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva

Prepararam-se as amostras embutindo-se o material em uma matriz de poliestireno. Após a solidificação, cada matriz foi polida com lixas e com pasta de diamante $(1\mu m)$ a fim de expor o interior da resina e, em seguida recoberta com uma película de ouro ou de carbono. Prepararam-se, também, amostras dos trocadores recobertas apenas com a película de ouro ou de carbono. Realizou-se análise de superficie por energia dispersiva e análise semi-quantitativa por elétrons retroespalhados.

- caracterização por difração de raios-x

Obteve-se o difratograma de raios-x pelo método do pó. Preparou-se a amostra por compactação do trocador PWA e R-PWA (pó) em uma matriz de alumínio. A excitação foi efetuada com a radiação Cu K α , mantendo-se o tubo a 40 kV e 20 mA.

- caracterização por espectrometria de infravermelho

Obteve-se o espectro de absorção na região do infravermelho na faixa de 4000 a 500cm⁻¹, preparando-se as pastilhas de amostras com KBr.

- caracterização por fluorescência de raios-x

Realizou-se a análise semi-quantitativa de P e de W do trocador R-PWA. As amostras foram preparadas pela técnica de pastilha prensada utilizando-se ácido bórico como aglutinante. Utilizou-se o cristal analizador LiF 200 para o W e o cristal Pet para o P.

4.6.2. Separação de Estrôncio por Cromatografia de Extração

4.6.2.1. Preparação do Material Cromatográfico DH18C6(XAD7)

Na separação de estrôncio utilizou-se a resina cromatográfica DH18C6(XAD7) constituída de uma resina polimérica inerte Amberlite XAD7 carregada com a fase estacionária DH18C6 preparada pela técnica de evaporação do solvente [227].

Contactou-se 0,10 g de DH18C6 dissolvido em metanol com 2,0 g de resina Amberlite XAD7 previamente umedecida em metanol durante 15 minutos, com agitação. Após a evaporação do solvente, à temperatura ambiente, lavou-se a resina impregnada com água destilada (2 vezes) e deixou-se secar por vários dias. Obteve-se um material cromatográfico com 2% de DH18C6 em XAD7 determinada por diferença de pesagem.

4.6.2.2. Comportamento do Sr e dos Produtos de Fissão na Resina DH18C6(XAD7) em meio Nítrico

Determinaram-se os valores de razão de distribuição do Sr, Cs e Cr no sistema DH18C6(XAD7) em meio nítrico. Preparou-se a coluna cromatográfica com a resina DH18C6(XAD7) em meio nítrico e determinaram-se os rendimentos de retenção e de eluição bem como a curva de quebra e a capacidade da coluna para o Sr.

4.6.3. Separação de Actinídeos por Cromatografia de Extração

4.6.3.1. Preparação dos Materiais Cromatográficos TBP(XAD7) e CMPO-TBP(XAD7)

Estudaram-se dois agentes extratores, o TBP e o CMPO, para a preparação da fase estacionária usando como suporte a resina inerte Amberlite XAD7.

As resinas cromatográficas TBP(XAD7) e CMPO-TBP(XAD7) foram preparadas segundo o mesmo procedimento descrito no item 4.6.2.1. por técnica de evaporação. Obtiveram-se as resinas com 46% de TBP em XAD7 (m/m) e com 37% de CMPO-TBP em XAD7, contactando-se 3 mL de agente extrator TBP diluído em metanol (1:1 v/v) com 3g de resina XAD7 e 4 mL de solução CMPO 0,75 mol/L em TBP com 6 g de resina XAD7, respectivamente.

4.6.3.2. Separação de Actinídeos utilizando-se a Resina TBP(XAD7)

Realizaram-se os experimentos em "batch" para os estudos da razão de distribuição dos actinídeos e de alguns produtos de fissão no sistema TBP(XAD7) em meio nítrico. Posteriomente, em experimentos de coluna de TBP(XAD7), verificaram-se a eficiência de retenção dos actinídeos, os eluentes para o U e o Pu adsorvidos, a separação sequencial de U e Pu e o comportamento dos produtos de fissão na coluna. Finalmente, determinou-se a capacidade e a reprodutibilidade da coluna em relação ao U.

4.6.3.3. Separação de Actinídeos com a Resina CMPO-TBP(XAD7)

4.6.3.3.1. Determinação da Razão de Distribuição dos Actinídeos e dos Produtos de Fissão

Realizaram-se os experimentos em "batch" para a determinação das razões de distribuição dos actinídeos e produtos de fissão em ácido nítrico e em outros meios

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPE

como ácido clorídrico, oxalato de amônio, ácido oxálico e ácido dietilenodiaminopentaacético.

4.6.3.3.2. Estudos de Retenção e de Eluição dos Actinídeos em Coluna de CMPO-TBP(XAD7)

Nestes experimentos utilizou-se uma coluna com 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7) (altura do leito=17,8 cm) e realizaram-se, inicialmente, os estudos de retenção e eluição de cada radionuclídeo, separadamente.

A curva de quebra e a capacidade da coluna de CMPO-TBP(XAD7) foram determinadas em relação ao U. Em seguida, estudou-se a eluição seletiva de Am, Np, Pu e U retidos na coluna após a percolação de uma solução nítrica contendo a mistura desses actinídeos. Estudou-se, também, o comportamento de alguns produtos de fissão como Ru, Mo e I durante as fases de carga, de lavagem e de eluição dos actinídeos.

4.7. Partição dos Actinídeos e dos Produtos de Fissão de Solução Simulada de Efluente Líquido de Alta Atividade

Com base nos dados obtidos elaborou-se um fluxograma do processo de partição de rejeito de alta atividade e realizou-se a separação de actinídeos U, Pu, Np e Am e de produtos de fissão Cs e Sr de uma solução "simulada" de rejeito de alta atividade com a seguinte composição: U (4.10^{-3} mol/L), Pu (5.10^{-7} mol/L), Np (4.10^{-5} mol/L), Am (5.10^{-9} mol/L), Eu (2.10^{-6} mol/L), Ce (1.10^{-3} mol/L), Sr (1.10^{-4} mol/L), Cs (3.10^{-5} mol/L) e traçadores de I, Cr, e Cs em ácido nítrico 4 mol/L.

Neste processo de partição utilizaram-se as colunas de TBP(XAD7), seguida de CMPO-TBP(XAD7) para a separação de actinídeos e de R-PWA3 e DH18C6(XAD7) para o isolamento de Cs e Sr, respectivamente, deixando um rejeito contendo os demais produtos de fissão de fácil disposição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Separação de Césio por Troca Iônica

5.1.1. Síntese do Trocador Inorgânico Fosfotungstato de Amônio

Sintetizou-se o trocador inorgânico, sal de heteropoliácido, fosfotungstato de amônio (PWA) a partir de uma solução de fosfotungstato de sódio e nitrato de amônio. Preparou-se esta solução (11,7g W/L e 11g P/L) dissolvendo-se simultâneamente Na₂HPO₄.12H₂O e Na₂WO₄.2H₂O g com H₂O destilada e, ajustando-se o pH a 0-1 com adição de HNO₃ concentrado. Obteve-se a precipitação instantânea do trocador PWA, adicionando-se 2 mL de solução saturada de nitrato de amônio em 5 mL de solução acidulada de fosfotungstato de sódio. Após a decantação dos microcristais de PWA, desprezou-se o sobrenadante e realizou-se a lavagem com HNO₃ 0,01 mol/L. Os microcristais de PWA foram secos à temperatura ambiente e analisados por difratometria de raios-x. O difratograma dos microcristais apresentado na Figura 5.1 mostra a formação de uma mistura de compostos mais prováveis, o (NH₄)₃P₂W₆O₂₆.12H₂O e H₃PW₁₂O₄₀.21H₂O.

Determinou-se o coeficiente de distribuição (K_d) do Cs no PWA, em meio nítrico, utilizando-se uma solução de césio 2.10^{-4} mol/L marcado com ¹³⁴Cs. Os valores de K_d da Tabela 5.1 mostram que o trocador inorgânico PWA apresenta grande afinidade pelo Cs em meio nítrico. A retenção dos íons de Cs ocorre provavelmente pela troca dos três íons de amônio do composto obtido. Com o aumento da concentração de HNO₃, os íons amônio também são substituídos pelos íons H⁺, diminuindo o K_d do Cs.

Nas operações em colunas, verificou-se uma perda do trocador por arraste devido a sua estrutura microcristalina, limitando o seu uso em técnicas cromatográficas.



Coeficiente de distribuição (K_d) do Cs no PWA, em meio HNO₃.

HNO ₃ (mol/L)	K _d
0,01	1057
3	353



Figura 5.1. Difratograma do fosfotungstato de amônio.

5.1.2. Síntese do Trocador Inorgânico PWA no Interior da Resina Amberlite Ira 900

Dada a dificuldade de trabalhar com o trocador PWA em colunas cromatográficas, estudou-se a precipitação do PWA no interior da resina aniônica macroporosa Ira 900. O trocador obtido por precipitação em resina Ira 900 chamou-se de R-PWA. Nos estudos de precipitação do trocador R-PWA variaram-se parâmetros como: tipo de reagentes, relação molar W/P, temperatura de síntese e o tempo de envelhecimento das soluções de fosfotungstato.

Fez-se a precipitação do PWA dentro da resina Ira 900, macroporosa, saturando-se a resina com ions tungstato ou fosfotungstato e,posteriormente, contactando-a com soluções aciduladas de fosfato de amônio (pH1) ou nitrato de amônio (pH1), respectivamente. Os heteropolianions sofrem facilmente condensação formando várias espécies iônicas. A condensação depende dos reagentes utilizados, da relação molar dos anions envolvidos, da temperatura, do tempo e da acidez da solução. Cada espécie iônica de heteropolianion em solução pode gerar um trocador inorgânico com características diferentes. Assim sendo, estudaram-se várias sínteses do trocador resina-PWA.

A eficiência dos trocadores R-PWA foi avaliada pelos valores dos coeficiente de distribuição, K_d , do Cs e capacidade de retenção e eluição em colunas cromatográficas. A eluição do Cs da coluna de R-PWA foi realizada com solução de NH₄NO₃ 8 mol/L [250].

5.1.2.1. Síntese do Trocador R-PWA a partir de Ions Fosfotungstato

Prepararam-se as soluções estoque de fosfotungstato contendo os ions fosfato (11 g P/L) e os ions tungstato (11,7 g W/L) por dissolução simultânea de seus respectivos sais em água destilada ou por adição de ácido fosfórico na solução de tungstato, à temperatura ambiente e aciduladas (pH0-1) com HNO₃. Contactaram-se 2 mL de cada solução fosfotungstato com 0,50 g de resina Amberlite Ira 900, na forma NO₃⁻ (R-NO₃).

Os estudos preliminares mostraram que a troca dos íons NO₃⁻ pelos íons fosfotungstato é rápida atingindo a saturação em 1 hora. A resina carregada com os íons fosfotungstato foi lavada (5 vezes) com água destilada para remover os íons fosfotungstato não adsorvidos e contactada durante 24 horas com 1 mL de solução saturada de nitrato de amônio para a precipitação do PWA. Lavou-se a resina contendo o PWA (5-7 vezes) com HNO₃ 0,01 mol/L e secou-se a temperatura ambiente.

Na precipitação do PWA, verificou-se a influência de reagentes na preparação de soluções de fosfotungstatos, utilizando-se as seguintes combinações: Na₂HPO₄.12H₂O, Na₂WO₄.2H₂O, H⁺; (NH₄)₂HPO₄, Na₂WO₄.2H₂O, H⁺; H₃PO₄, Na₂WO₄.2H₂O, Na₂WO₄.2H₂.2WO₄.2H₂.2WO₄.2H₂.2WO₄.2H₂.

As resinas R-NO₃ foram saturadas com cada uma dessas soluções, procedendo-se, em seguida, à precipitação do trocador com nitrato de amônio.

Determinaram-se os K_d do Cs em diferentes concentrações de HNO₃ para cada trocador R-PWA sintetizado. A Tabela 5.2 mostra valores baixos de K_d em pH baixo para todos os trocadores R-PWA. Porém, observa-se que o trocador obtido a partir dos reagentes Na₂HPO₄.12H₂O e Na₂WO₄.2H₂O foi o que apresentou o melhor valor de Kd, comprovando que cada espécie iônica de fosfotungstato gera um trocador diferente. Quanto à caracterização do material, o PWA precipitado no interior da resina não pode ser observado por difração de raios-x devido ao caráter amorfo da matriz.

Tabela 5.2.

Valores de K_d do Cs em HNO₃ para os diferentes trocadores R-PWA. Solução nítrica de césio (2,6x10⁻⁵ mol/L, pH) traçado com ¹³⁴Cs.

reagentes	pH	K _d
$Na_2HPO_4.12H_2O e Na_2WO_4.2H_2O, H^+$	3	12
	1	10
	0	9
$(NH_4)_2HPO_4 e Na_2WO_4.2H_2O, H^+$	1	3
$H_3PO_4 e Na_2WO_4.2H_2O, H^+$	1	2
H ₃ PO ₄ e Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	1	2
NH ₄ H ₂ PO ₄ e Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	1	1

5.1.2.2. Síntese do R-PWA a partir de Íons Tungstato

Preparou-se uma solução estoque de tungstato (11,7 g W/L) por dissolução de Na₂WO₄.2H₂O em água destilada e ajustada a pH4 com HNO₃. 10 mL desta solução foi contactada com 2 mL de resina R-NO₃ para saturação da resina com tungstato e, após a lavagem com HNO₃ 0,01 mol/L, realizou-se a precipitação do trocador, adicionando-se 20 mL de cada solução de fosfato (11 g P/L). As soluções de fosfato foram preparadas por dissolução de sais de fosfato de amônio monobásico, de fosfato de amônio dibásico e de fosfato de amônio, separadamente, em HNO₃ 7 mol/L. A precipitação foi realizada à temperatura ambiente e em banho-maria a 60 °C, variando-se o tempo de contacto (2, 4, 5 e 7 horas) da resina com a solução de fosfato.

Os valores baixos de K_d da Tabela 5.3 mostram que a precipitação do PWA não foi eficiente mesmo a temperatura de 60 °C.

Tabela 5.3.

Valores de K_d do Cs em meio HNO₃ para os trocadores R-PWA. Solução nítrica de césio (2,6x10⁻⁵ mol/L, pH3) traçado com 137 Cs.

reagente	temperatura	tempo de	K _d
	(°C)	precipitação (h)	
NH ₄ H ₂ PO ₄ /HNO ₃	ambiente	24	2
	60	2	9
		7	8
(NH ₄) ₂ HPO ₄ /HNO ₃	60	2	4
		5	11
		8	9
(NH4)2HPO4/NH4NO3/HNO3	60	2	9
		4	7
		8	9
	###00.5 IF IF1850057-12, IF9055620#F65		

5.1.2.3. Síntese do R-PWA a partir de diferentes Polianions

Visto que à medida que se acidifica a solução de tungstato, ocorre a condensação formando polianions diferentes, prepararam-se soluções de tungstato (29 g W/L) ajustadas a pH distintos (1, 3, 9) com HNO₃. 15 mL de cada uma dessas soluções contendo diferentes anions tungstato foram contactadas com 3 g de resina R-NO₃ e, após a lavagem, procedeu-se à precipitação do trocador, à temperatura ambiente, mediante adição de 10 mL de fosfato básico de amônio pH1 (11 g P/L)/nitrato de amônio 3 mol/L/HNO₃ 2 mol/L.

A eficiência de troca catiônica foi verificada percolando-se uma solução traçadora de césio-137 em colunas contendo cada um desses trocadores. As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 ilustram o comportamento do césio nas fases de carga, lavagem e eluição onde pode-se observar que somente R-PWA, obtido com as resinas saturadas com ions tungstato pH1, apresenta melhor retenção e menor perda durante a fase de lavagem.



Figura 5.2. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (politungstato-pH1).
 Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L .Leito: trocador
 R-PWA obtido a partir de íons politungstato (pH1). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.



Figura 5.3. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (politungstato-pH3).
 Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L .Leito: trocador R-PWA obtido a partir de íons politungstato (pH3). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.



Figura 5.4. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (politungstato-pH9). Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L. Leito: trocador R-PWA obtido a partir de ions politungstato (pH9). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.
Efetuaram-se os mesmos experimentos, partindo-se de soluções de fosfotungstato (7,4 g W/L e 0,9 g P/L) ajustadas a diferentes pH. Das Figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9, observa-se que somente o trocador obtido a partir de resinas carregadas com soluções de fosfotungstato pH0 (Figura 5.5) apresentou perdas menores de Cs durante as fases de retenção e lavagem.



Figura 5.5. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (polifosfotungstato-pH0). Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L. Leito: trocador R-PWA obtido a partir de ions polifosfotungstato (pH0). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.



Figura 5.6. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (polifosfotungstato-pH1). Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L. Leito: trocador R-PWA obtido a partir de ions polifosfotungstato(pH1). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.



Figura 5.7. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (polifosfotungstato-pH3). Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L. Leito: trocador R-PWA obtido a partir de ions polifosfotungstato (pH3) Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.



Figura 5.8. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (polifosfotungstato-pH8). Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L. Leito: trocador R-PWA obtido a partir de ions polifosfotungstato (pH8). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.



Figura 5.9. Curva de retenção e eluição de ¹³⁷Cs com R-PWA (tungstato-pH9).
Solução de carga: solução de ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L Leito: trocador R-PWA obtido a partir de ions fosfotungstato (pH9). Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.

Selecionaram-se, então, os dois trocadores R-PWA (tungstato-pH1 e fosfotungstato-pH0) e determinaram-se as capacidades de quebra. Os dados da Tabela 5.4 mostram baixa capacidade de quebra para o Cs em ambas as colunas.

Tabela 5.4.

Capacidade de quebra para o Cs nas colunas de trocadores R-PWA.

Leito = 12 cm de R-PWA; massa de R-PWA = 0,59 g , solução de carga: 2,8 μg Cs

(marcado com ¹³⁷Cs)/mL em HNO₃ 0,01 mol/L.

Quebra	10 ⁻³ meq Cs/g R-PWA	10 ⁻³ meq Cs/g R-PWA
0/0	(tungstato-pH1)	(fosfotungstato-pH0)
10	0,10	0,08
50	0,16	0,16

Prepararam-se 25 mL de soluções de fosfotungstato por dissolução de 3,2 g de Na₂WO₄.2H₂O e quantidades variáveis de NaHPO₄.12H₂O em H₂O destilada, de tal forma a obter relação molar W/P de 1,4 a 12,9. 2 mL de cada solução, acidulada com HNO₃, foram contactados com 0,5 g de resina R-NO₃ precipitando-se, em seguida, trocadores conforme o procedimento já descrito. A eficiência dos trocadores foi avaliada pelos valores de K_d para o ¹³⁷Cs em meio HNO₃ 0,01 mol/L conforme os dados da Tabela 5.5, onde pode-se observar que a precipitação não foi eficiente.

Tabela 5.5.

Variação de K_d do Cs nos trocadores R-PWA obtidos a partir de reagentes com relação molar W/P variável. Solução traçadora de ¹³⁷Cs de meio nítrico 0,01 mol/L.

reagente com W/P (molar)	K _d
1,4	2,9
7,7	3,5
9,6	1,3
12,9	1,5

Em vista dos resultados, prepararam-se as soluções de fosfotungstato a quente. Para tanto, dissolveram-se 4,8 g de Na₂WO₄.2H₂O em H₂O destilada e adicionaram-se volumes diferentes de H₃PO₄ concentrado (85%) de tal forma a obter soluções com W/P variando de 0,25 a 20. As soluções resultantes foram completadas a 25 mL com H₂O destilada e tranferidas para balões com condensadores. Realizou-se a digestão de cada uma dessas soluções a 103-106 °C e a 94-97 °C, com refluxo, durante 9 horas. Adicionou-se uma gota de bromo líquido após 1 hora de digestão para evitar a formação de W(V).

Após a digestão e resfriamento, contactaram-se 6 mL de cada solução com 0,700 g de resina R-NO₃. Todas as soluções de heteropolianions foram ajustadas a pH 0-1 com adição de HNO₃ antes do contacto com a resina. Após 1h, eliminou-se o

sobrenadante, lavou-se a resina com HNO₃ 0,01 mol/L e contactou-se com 3 mL de solução de NH₄NO₃ 8 mol/L para a precipitação do PWA. Decorridos 24 h, a resina foi separada, lavada com HNO₃ 0,01 mol/L e seca à temperatura ambiente. Determinaram-se os coeficientes de distribuição K_d do Cs em meio nítrico 0,01 mol/L e 2,9 mol/L.

Os dados das Tabelas 5.6 e 5.7 mostram que o trocador precipitado a partir de fosfotungstato preparado com uma relação molar 9,6, com digestão de 9 h, a temperatura de 103-106 °C foi o que apresentou maior K_d para o Cs. Observou-se também que com excesso de W (W/P = 19,3) ocorre a formação de precipitado gelatinoso de coloração amarelada quando a solução é acidificada, indicando a formação de óxido de W(VI).

Tabela 5.6.

Coeficiente de distribuição K_d do Cs em meio HNO₃ para os diferentes trocadores R-PWA. Temperatura de digestão=103-106 °C. Solução traçadora de ¹³⁷Cs.

reagente com	trocador	K _d		
W/P (molar)		$HNO_3 0,01 \text{ mol/L}$	$HNO_3 2,9 \text{ mol/L}$	
0,25	R-PWA1	2,5	1,0	
1	R-PWA2	12,0	0,9	
9,6	R-PWA3	28,6	10	
19,3	R-PWA4	7,3	1,3	
20	R-PWA5	5,2	1,8	
	and the second state of the second	and the second	and a first success to the table is a success to the success of the	

Tabel	la	5	7	

Coeficiente de distribuição K_d do Cs em meio HNO₃ para os diferentes trocadores R-PWA. Temperatura de digestão=94-97 °C.

reagente com	trocador	K _d		
W/P (molar)		HNO3 0,01 mol/L	HNO ₃ 2,9 mol/L	
7,7	R-PWA6	12,6	4,3	
9,6	R-PWA7	14,3	6,2	
12,9	R-PWA8	11,4	4,7	
19,3	R-PWA9		0,4	

5.1.2.5. Influência do Tempo de Envelhecimento das Soluções na Síntese do R-PWA

Neste estudo verificou-se a influência do tempo de envelhecimento das diversas soluções de fosfotungstato preparadas a quente (94 a 106 °C), antes da saturação da resina com esses anions, na precipitação do trocador.

Cada uma dessas soluções foram envelhecidas por períodos diferentes e usadas para a precipitação do trocador, após a sua retenção em resina R-NO₃. Para cada trocador, determinou-se o K_d em meio HNO₃ 2,9 mol/L e os resultados encontram-se na Tabela 5.8. Os dados mostram que os trocadores R-PWA3 e R-PWA7 obtidos a partir de soluções de fosfotungstato com W/P igual a 9,6 e com um tempo de envelhecimento de aproximadamente 4 a 5 meses apresentaram os melhores valores de K_d para o Cs. Observa-se, também, que aumentando ainda mais o tempo de envelhecimento, o trocador resultante apresenta baixo valor de K_d para o césio.

Tabela 5.8.

Influência do tempo de envelhecimento das soluções de fosfotungstato na síntese do trocador. Solução traçadora de ¹³⁷Cs em HNO₃ 2,9 mol/L.

reagente com				Kd	ļ				
W/P (molar)	trocador	tempo de envelhecimento (meses			(meses)	0 0			
		0,6	0,9	2,1	4	4,8	6,2	8,0	10,4
0,25	R-PWA1				1,3				
7,7	R-PWA6	7,1	6,6	5,7	•••	13			
9,6	R-PWA3			1	88,0		5,4		5
9,6	R-PWA7	4,1	33,4	6,1		103		0,3	
12,9	R-PWA8	1,9	1,6	2,8		29			8 <u>0.1</u> 8
19,3	R-PWA4				1,0				

5.1.3. Estudos do Coeficiente de Distribuição e da Capacidade da Coluna para o Cs com o Tocador R-PWA3

De todos os trocadores sintetizados, selecionou-se o trocador R-PWA3 (obtido após 4 meses de envelhecimento da solução de fosfotungstato, W/P = 9,6) para prosseguir os estudos de separação de césio. Obteve-se a curva de variação do K_d do Cs em ácido nítrico, no intervalo de 0,01 a 4 mol/L, conforme ilustrado na Figura 5.10, onde pode-se observar que os valores de K_d decaem com o aumento de concentração de ácido nítrico, a partir de 1 mol/L.



Figura 5.10. Influência do HNO3 no Kd do Cs para o trocador R-PWA3.

Determinaram-se a curva de quebra (Figura 5.11) e a capacidade de retenção (Tabela 5.9) do Cs em coluna com 0,97 g de R-PWA3. O leito foi condicionado, primeiramente, com 5 mL de HNO₃ 4 mol/L e, em seguida, percolaram-se 10 mL de uma solução 0,49 mg Cs/mL, traçado com ¹³⁷Cs, em meio nítrico 4 mol/L.

Comparando-se os dados da Tabela 5.9 com os da Tabela 5.4, observa-se que o trocador R-PWA3 possue uma capacidade muito maior do que as capacidades dos trocadores obtidos com soluções preparadas a frio. Verificou-se também que essa capacidade não se altera significativamente para um leito reutilizado, após a eluição do césio e recondicionamento com HNO₃ 4 mol/L, como mostra a Tabela 5.10.



Figura 5.11. Curva de quebra de retenção do Cs em HNO₃ 4 mol/L para o trocador R-PWA3 (0,97 g).

Tabela 5.9.

Capacidade de quebra da coluna R-PWA3 para o Cs em HNO₃ 4 mol/L.

quebra	meq Cs/g R-PWA3
%	
0,4	0,015
11	0,019
53	0,025

Tal	oela	5.	1	0.
	~~~~~	ψ.	-	<b>v</b> .

Capacidade de quebra da coluna R-PWA3 reutilizada.

quebra	meq Cs/g R-PWA3
%	
11	0,018
53	0,024

Determinou-se, ainda, o rendimento de recuperação do Cs retido na coluna com solução de nitrato de amônio 8 mol/L. A Figura 5.12. mostra a curva de eluição e a recuperação de 99,6% com 10 mL de NH₄NO₃.



Figura 5.12. Curva de eluição do Cs da coluna de R-PWA3. Leito cromatográfico: 0,97 g. Eluente: NH₄NO₃ 8 mol/L.

# 5.1.4. Estudo do Coeficiente de Distribuição dos Produtos de Fissão com o Trocador R-PWA3

Determinaram-se os valores de  $K_d$  de alguns nuclídeos presentes no HLLW como o Mo, Ru, I, Cr e Sr, no sistema R-PWA3/HNO₃, utilizando-se o trocador R-PWA3. Contactaram-se as soluções de Sr 2.10⁻⁴ mol/L (marcado com ⁸⁵Sr) e demais soluções traçadoras de ¹⁰⁶Ru, ¹³¹I, ⁹⁰Mo e ⁵¹Cr com o trocador R-PWA3, em meio HNO₃, variandose a concentração de 0,01 a 4 mol/L.

A Figura 5.13 mostra uma diminuição no valor de  $K_d$  dos radionuclídeos Mo, Ru, I, Cr e Sr com o aumento da concentração de HNO₃. Dos radionuclídeos estudados, o Cr e o Sr apresentaram  $K_d$  baixos em HNO₃ maior do que 3 mol/L, indicando que serão pouco retidos pela coluna de R-PWA3.

# 5.1.5. Comportamento do Sr na Coluna de R-PWA3

Estudou-se o comportamento do Sr na coluna R-PWA3, percolando-se 4 mL de uma solução de Sr  $2.10^{-4}$  mol/L ( 85 Sr) em meio nítrico 3,6 mol/L na coluna de R-PWA3 (massa=0,97 g). Em seguida, lavou-se a coluna com 6 mL de HNO₃ 3,6 mol/L. A Figura 5.14 mostra que o Sr apresenta baixa retenção na coluna de R-PWA3, sendo completamente removido durante a fase de lavagem.



Figura 5.13. Influência da concentração de ácido nítrico no K_d do Mo, Ru, I, Cr e Sr. Trocador: R-PWA3.



Figura 5.14. Comportamento do Sr na coluna de R-PWA3. Sr=2.10⁻⁴ mol/L em HNO₃ 3,6 mol/L. Solução de lavagem: HNO₃ 3,6 mol/L.

5.1.6. Caracterização do Trocador R-PWA por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-x, Espectrofotometria no Infravermelho e Fluorescência de Raios-x

Realizaram-se os ensaios de caracterização dos trocadores R-PWA3 e R-PWA7 precipitados a partir de soluções de fosfotungstatos com 4 e 0,9 meses de envelhecimento, respectivamente. Utilizaram-se as mesmas soluções de fosfotungstato para a precipitação do trocador, sem o uso da resina como suporte, como referência, denominados simplesmente PWA3 e PWA7.

5.1.6. 1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia da Figura 5.15 mostra os pequenos grãos do trocador inorgânico PWA3, de forma esférica com tamanhos da ordem de 2 a 3 µm. Comparando as micrografias das resinas R-NO₃ e do trocador R-PWA3 da Figura 5.16, nota-se que no caso do R-PWA3, a superfície externa está totalmente encoberta por precipitado de PWA. As regiões mais claras observadas tanto no interior como na camada externa da resina, na micrografia da Figura 5.16c, representam o P e o W. Determinou-se a porcentagem atômica dos elementos presentes no trocador R-PWA3 (Tabela 5.11) pelas linhas de raios-x apresentadas na Figura 5.17.



Figura 5.15. Micrografia do trocador PWA3 obtida por MEV.





initriormellus des rescubicis PWAT » R.PWAT » a Tatiela 5.12 aucesents an inteller de

Figura 5.16. Micrografias obtidas por MEV.

A - Análise superficial da resina Ira 900 (R-NO₃)

B - Análise superficial do trocador R-PWA3

C - Contraste de número atômico entre P e W, mais claros, e a resina Ira 900



Figura 5.17. Espectro de raios-x do trocador R-PWA3 .

Tabela 5.11. Composição atômica e a composição mínima do trocador R-PWA3

elemento	% atômica	n°. moles
0	72,9	30
Р	2,4	1
W	24,6	10

#### 5.1.6. 2. Análise no Infravermelho

As Figuras 5.18 e 5.19 mostram as bandas de absorção na região do infravermelho dos trocadores PWA3 e R-PWA3 e a Tabela 5.12 apresenta as regiões de absorção citadas na literatura das possíveis vibrações encontradas na estrutura dos trocadores. O espectro de PWA3 mostra que este trocador apresenta todas as bandas citadas inclusive as móleculas de H₂O de hidratação e por comparação com a literatura [251] corresponde ao composto  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}.4H_2O$ . Porém , o espectro de R-PWA3 mostra que o trocador no interior da resina não apresenta as moléculas de H₂O de hidratação e apresenta um número menor de íons de  $NH_4^+$ , razão pelo qual, o Cs apresenta um K_d muito menor no trocador R-PWA3 do que no PWA3.



Figura 5.18. Espectro no infravermelho do trocador PWA3.



Figura 5.19. Espectro no infravermelho do trocador R-PWA3.

Ta	bel	la	5.	1	2	•

Bandas de absorção na região do infravermelho.

Intervalo da banda de absorção	vibração	
$(cm^{-1})$		
650-300	0-P-0	
990-590	W <b>-</b> O, W-OH	
1200-900	P-O	
1500-1200	P=O	
1400-1390	$\mathrm{NH_4}^+$	
3300-3030	$\mathrm{NH_4}^+$	
3700-3100	OH-	

5.1.6. 3. Análise por Difração de Raios-x

Com a finalidade de verificar diferenças ou não nas estruturas cristalinas dos trocadores PWA3 e PWA7 realizou-se a análise por difração de raios-x. Os difratogramas da Figura 5.20 mostram que eles possuem a mesma estrutura cristalina. Com os trocadores R-PWA3 e R-PWA7 não foi possível a obtenção de difratogramas devido a estrutura amorfa da matriz.



Figura 5.20. Difratogramas dos trocadores inorgânicos PWA3 e PWA7

106

# 5.1.6. 4. Análise por Fluorescência de Raios-x

A análise por fluorescência de raios-x mostrou que os trocadores R-PWA3 e R-PWA7 apresentam as relações W/P próximas, como verifica-se na Tabela 5.13.

# Tabela 5.13.

Composição percentual em P e W dos trocadores R-PWA3 e R-PWA7 determinados por fluorescência de raios-x.

amostra	Composição percentual % m/m		W/P (molar)
18 - 18 - 19 - 19 - 19 - 19 - 19 - 19 -	Р	W	
R-PWA3	1,04	59,7	9,7
R-PWA7	1,27	61,9	8,2

#### 5.2. Separação de Estrôncio por Cromatografia de Extração

Utilizaram-se nestes experimentos coluna de DH18C6 2%(XAD7) preparada segundo o procedimento descrito no item 4.6.2.1.

### 5.2.1. Comportamento do Sr na Resina DH18C6(XAD7) em meio Nítrico

Determinaram-se as razões de distribuição D do Sr na resina DH18C6(XAD7) em meio HNO₃. A Figura 5.21 mostra que  $D_{Sr}$  aumenta com o aumento da concentração do HNO₃, variando muito pouco a partir de HNO₃ maior que 1 mol/L.



Figura 5.21. Distribuição de Sr no sistema DH18C6(XAD7)-HNO3.

Como a seletividade dos éteres coroa depende, entre outros fatores, do tamanho da cavidade do anel, para verificar a interferência dos demais produtos de fissão na separação de Sr, selecionaram-se dois radionuclídeos, Cs e Cr, íons com diâmetro iônico maior e menor que o do Sr, respectivamente. Os valores observados na Figura 5.22 mostram que o Sr, que possui o diâmetro mais próximo do diâmetro da cavidade do DH18C6, apresenta maior distribuição, mostrando a eficiência desse material na separação seletiva do Sr de meio nítrico.



Figura 5.22. Variação da razão de distribuição com o diâmetro iônico no sistema DH18C6(XAD7) em HNO₃ 4 mol/L.

5.2.2. Capacidade da Coluna DH18C6(XAD7) e Rendimento de Recuperação de Sr

Percolaram-se 11 mL de solução de Sr  $1,8x10^4$  mol/L (traçado com ⁸⁵Sr) em meio HNO₃ 4 mol/L na coluna cromatográfica com 0,49 g de DH18C6(XAD7) até a saturação. A Figura 5.23 e a Tabela 5.14 mostram a curva de quebra e a capacidade da coluna para o Sr, respectivamente.



Figura 5.23. Curva de quebra para o Sr na coluna de DH18C6(XAD7).

# Tabela 5.14

.Capacidade da coluna de DH18C6(XAD7). (m=0,49 g e altura do leito=21,4 cm) para o Sr.

Quebra	mg Sr/g leito	
%		
1,3	0,179	
3,1	0,210	
5	0,241	
10	0,270	

Dada a baixa razão de distribuição de Sr no DH18C6(XAD7) em ácido nítrico de concentração baixa, estudou-se a sua remoção da coluna com água destilada. Carregou-se a coluna percolando-se 3 mL de solução de Sr, lavou-se com 3 mL de HNO₃ e eluiu-se o Sr retido com água destilada (Figura 5.24). A recuperação foi de 99,97%.



Figura 5.24. Eluição de Sr da coluna de DH18C6(XAD7).

# 5.3. Separação de Actinídeos dos Produtos de Fissão por Cromatografia de Extração

# 5.3.1. Separação de Actinídeos em Coluna de TBP(XAD7) [146]

Em todos os experimentos utilizou-se o material TBP 46%(XAD7) preparado segundo o procedimento descrito no item 4.6.3.1.

# 5.3.1.1. Influência do Ácido Nítrico na Razão de Distribuição dos Actinídeos e dos Produtos de Fissão

Estudou-se a influência da concentração do ácido nítrico na razão de distribuição dos actinídeos representados por U, Np, Pu, Am, e dos produtos de fissão por Zr, Ru, Mo, I, Sr, Cs e, Ce e Eu no sistema TBP(XAD7). Utilizaram-se as soluções de U 2,5.10⁻³ mol/L, Zr 2,4. 10⁻⁴ mol/L, Sr 2.1. 10⁻³ mol/L, Ce(III) 1,2.10⁻³ mol/L e Eu(III) 3,9.10⁻⁶ mol/L (traçados com ⁹⁵Zr, ⁸⁵Sr, ¹⁴¹Ce e ¹⁵²Eu, respectivamente) e os traçadores radioativos de ¹⁰⁶Ru (2,2. 10⁻⁵ mol/L), ⁹⁹Mo, ¹³¹I, ¹³⁷Cs, ²³⁷Np, ²³⁹Pu e ²⁴¹Am. ²³⁹Pu e ²³⁷Np foram utilizados sem qualquer ajuste de estado de oxidação. Em meio nítrico concentrado, o Pu encontra-se principalmente no estado de oxidação IV e o Np no estado 5. A pequena contribuição dos outros estados de oxidação depende da concentração do meio nítrico assim como da concentração desses radionuclídeos.

Determinaram-se as razões de distribuição dos actinídeos e dos produtos de fissão na resina TBP(XAD7) em meio nítrico no intervalo de 0,1 a 4 mol/L.

Os valores de D da Figura 5.25 mostram que a extração tanto de U(VI) quanto de  $Pu_{total}$  é favorecida com o aumento da concentração de ácido nítrico para uma massa constante de resina TBP(XAD7). Por outro lado, o Np _{total} e o Am(III) são pouco extraídos em meio ácido nítrico de concentração alta.

A Figura 5.26 ilustra a influência da concentração de ácido nítrico na distribuição dos produtos de fissão. O iodo mostrou uma grande afinidade pela resina TBP(XAD7) com alto valor de D seguido pelo Ce(III), Eu(III) e Zr(IV). Acima de HNO₃ 3 mol/L, o Cr, Ru, Mo, Sr e o Cs apresentaram valores de D muito baixos.



Figura 5.25. Efeito da concentração de HNO₃ na extração de U(VI), Pu total, Np total e Am(III) por resina TBP(XAD7).



Figura 5.26. Efeito da concentração de HNO₃ na extração de produtos de fissão por resina TBP(XAD7).

# 5.3.1.2. Retenção e Recuperação de U em Coluna de TBP(XAD7)

Percolaram-se 38 mL de uma solução de U  $2,5.10^{-3}$  mol/L em HNO₃ 4 mol/L pela coluna de TBP(XAD7). A coluna carregada foi lavada com 9 mL de HNO₃ 4 mol/L e então, eluído com 12 mL de HNO₃ 0,01 mol/L. Nessas condições obtiveram-se uma retenção de 99,4% de U, uma perda menor que 1% durante a lavagem e recuperação de 99,9% do U retido na coluna (Figura 5.27).



### Figura 5.27. Retenção e Eluição de U.

Coluna: 0,94 g de TBP(XAD7). Solução de carga: U 2,5.10⁻³ mol/L em HNO₃ 4 mol/L. Lavagem: HNO₃ 4 mol/L. Eluente: HNO₃ 0,01 mol/L.

# 5.3.1.3. Retenção e Recuperação de Pu na Presença de Am(III)

Determinou-se a eficiência da coluna de TBP(XAD7) para a retenção de Pu total, percolando-se 8 mL de uma solução nítrica 3 mol/L contendo quantidades traços de  239 Pu_{total} e  241 Am(III). Observou-se uma retenção de 84% de Pu e recuperação de 99% da coluna (Figura 5.28), utilizando-se uma solução redutora de nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L/HNO₃ 0,6 mol/L como eluente. O Pu é reduzido a Pu(III) segundo a reação:

$$2NH_{3}OH^{+} + 4Pu^{4+}_{org} \rightarrow 4Pu^{3+}_{aq} + N_{2}O + H_{2}O + 6H^{+}$$

Quanto ao Am(III), observou-se uma retenção muito baixa na coluna e fácil remoção durante a fase de lavagem do leito com o HNO₃ 3 mol/L (Figura 5.29).



Figura 5.28. Retenção e Eluição de Pu na presença de Am(III).

Coluna: 0,90 g de TBP(XAD7). Solução de carga: 0,147  $\mu$ g Pu/mL e 0,008  $\mu$ g Am(111)/mL em HNO₃ 3 mol/L. Eluente: nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 0,6 mol/L.



Figura 5.29. Comportamento de Pu e Am(III) nas fases de retenção e lavagem.

Coluna: 0,90 g de TBP(XAD7). Solução de carga: 0,147  $\mu$ g Pu/mL e 0,008  $\mu$ g Am(III)/mL em HNO₃ 3 mol/L. Lavagem: HNO₃ 3 mol/L.

#### 5.3.1.4. Separação de Pu do U

Nos experimentos anteriores verificou-se que tanto o U quanto o Pu são extraídos pela resina TBP(XAD7) e podem ser recuperados com HNO₃ 0,01 mol/L e nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 0,6 mol/L, respectivamente. Para o estudo de separação de Pu do U retidos na coluna, verificou-se o comportamento de U durante a eluição de plutônio com solução de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 0,6 mol/L e 1,0 mol/L. As curvas de eluição do U (Figura 5.30) mostram que com HNO₃ mais concentrado menor é a remoção de U da coluna. Este comportamento leva a sugerir que a separação Pu-U pode ser obtida mediante a eluição do Pu com solução de hidroxilamina 0,01 mol/L/HNO₃ 1 mol/L, seguida, da recuperação de U com HNO₃ diluído.



Figura 5.30. Eluição de U da coluna de TBP(XAD7). NH= nitrato de hidroxilamina.

# 5.3.1.5. Comportamento dos Produtos de Fissão na Coluna TBP(XAD7)

Realizou-se o primeiro experimento utilizando-se Ce(III)  $5,0x10^{-4}$  mol/L e Eu(III)  $3,4.10^{-6}$  mol/L (traçado com ¹⁴¹Ce e ¹⁵²Eu, respectivamente) e traçador de ¹³¹I em HNO₃ 4 mol/L como solução de carga. Prepararam-se colunas com 0,90 g de resina TBP(XAD7) em cada experimento. A curva da Figura 5.31 mostra que somente o ¹³¹I é

retido na coluna e, é parcialmente eluído durante a etapa de lavagem da coluna com HNO₃ 4 mol/L e durante a fase de eluição de Pu e de U com nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 1 mol/L e HNO₃ 0,01mol/L, respectivamente.



Figura 5.31. Comportamento de Ce(III), Eu(III) e I na coluna de TBP(XAD7).

O segundo experimento foi realizado utilizando-se uma solução nítrica 4 mol/L com 5,2x10⁻⁵ mol/L de Zr, 2,3x10⁻³ mol/L de Sr, 5,0x10⁻⁴ mol/L de Ce(III), 7,1.10⁻⁶ mol/L de Eu(III) (traçados com respectivos radioisótopos emissores gama) e traçadores de ¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs, ⁹⁹Mo e ¹³¹I como solução de carga. A coluna carregada foi lavada com HNO₃ 4 mol/L, nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 1 mol/L e HNO₃ 0,01 mol/L (Figura 5.32). Os resultados mostraram que 84% de atividade gama total são removidos durante a etapa de lavagem com HNO₃, 5% durante a eluição com solução de nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L en HNO₃ 1 mol/L e 1% representado somente pelo I, durante a eluição com HNO₃ 0,01 mol/L



Figura 5.32. Comportamento dos produtos de fissão na coluna de TBP(XAD7).

5.3.1.6. Separação de Pu e de U do Am e dos Produtos de Fissão

O estudo foi realizado utilizando-se uma solução nítrica 4 mol/L contendo U 2,5x10⁻⁴ mol/L, traços de ²³⁹Pu e ²⁴¹Am e produtos de fissão, representados pelo ⁹⁵Zr, ⁸⁵Sr, ¹⁴¹Ce, ¹⁰⁶Ru, ¹⁵²Eu, ¹³⁷Cs, ⁹⁹Mo e ¹³¹I, como solução de carga. Percolaram-se 4,5 mL de solução carga na coluna contendo 0,90 g de TBP(XAD7). O Am(III) foi completamente removido durante a lavagem da coluna com 2,5 mL de HNO₃ 4 mol/L. O U e o Pu foram separados da resina carregada por eluição seletiva. O Pu foi eluído primeiramente com 4,5 mL de nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 1 mol/L e, em seguida, o U remanescente foi recuperado com 7 mL de HNO₃ 0,01 mol/L. Atingiu-se uma eficiência de recuperação de 93% de Pu com contaminação de 2% de U e recuperação de 98% de U com contaminação de 7% de Pu. A Figura 5.33 mostra a curva de separação de Pu e U na presença de Am e produtos de fissão.



Figura 5.33. Separação de U e de Pu do Am e dos produtos de fissão na coluna de TBP(XAD7).

# 5.3.1.7. Capacidade e Estabilidade da Coluna TBP(XAD7)

Obteve-se a curva de quebra, percolando-se uma solução nítrica 4 mol/L contendo U  $2,5.10^{-3}$  mol/L, para a determinação da capacidade da coluna para o U. A Figura 5.34 e a Tabela 5.15 ilustram os resultados.



Figura 5.34. Curva de quebra para o U na coluna de TBP(XAD7).

#### Tabela 5.15.

Capacidade de quebra de U em meio nítrico 4 mol/L. Coluna: 0,90 g de TBP(XAD7)

Quebra	mg U/g _{TBP(XAD7)}
%	
1%	14,7
10%	21,2

Realizou-se o teste de estabilidade da coluna, repetindo-se 10 ciclos completos de retenção, lavagem, eluição e condicionamento. Utilizaram-se 4 mL da solução de carga U 2,5.10⁴ mol/L em HNO₃ 4 mol/L, 2 mL HNO₃ 4 mol/L (lavagem), 8 mL de HNO₃ 0,01 mol/L como eluente de U e 3 mL de HNO₃ 4 mol/L para o condicionamento da coluna. Os resultados (Tabela 5.16) mostraram que a coluna apresenta boa estabilidade, sem variação nas suas características de retenção e eluição para o U após 10 ciclos.

Tabela 5.16. Estabilidade da Coluna com 0,94 g de TBP(XAD7).

Solução de Carga:  $2,5.10^{-4}$  mol U/L em HNO₃ 4 mol/L. Lavagem: HNO₃ 4 mol/L. Eluente: HNO₃ 0,01 mol/L. Condicionamento: HNO₃ 4 mol/L.

n° ciclos	retençãode U	Recuperação de U	
	%	%	
1	99,8	99,9	
5	99,4	99,7	
10	99,4	99,8	

#### 5.3.2. Separação de Actinídeos em Coluna deCMPO-TBP(XAD7)

Em todos os experimentos utilizou-se o material cromatográfico CMPO-TBP37%(XAD7) preparado segundo o procedimento descrito no item 4.6.3.1.

# 5.3.2.1. Determinação das Razões de Distribuição

Para estudar o comportamento de extração no sistema CMPO-TBP(XAD7), determinaram-se as razões de distribuição D dos actinídeos (U, Np, Pu, Am) e alguns produtos de fissão como Eu e Ce como representantes das terras raras, Sr, Zr, Ru, Cs e I em meios HNO₃, HCl e na presença de alguns complexantes como DTPA e oxalato. O Np(IV) e o Pu(III) foram estabilizados com sulfamato ferroso 0,001 mol/L/nitrato de hidroxilamina 0,02mol/L e o Pu(IV) com nitrito de sódio 0,12 mol/L.

Entre os três estados de oxidação do Np, o íon pentavalente foi o que apresentou menor distribuição em meio HNO₃, seguido de Np(VI) e Np(IV) (Figura 5.35). O Pu(IV) e o U(VI) apresentaram grande afinidade pela resina CMPO-TBP(XAD7) como mostram as Figuras 5.36 e 5.37. Os íons trivalentes, Am(III), Ce(III) e Eu(III), apresentaram alta distribuição em HNO₃ de concentração maior que 0,5 mol/L. Entre os demais produtos de fissão estudados (Figura 5.38), verificou-se que o iodo é o que apresenta maior afinidade pela resina, seguido de Zr. O Sr e Ru apresentam pequena afinidade e o Cs praticamente nenhuma.



Figura 5.35. Razão de distribuição do Np no sistema CMPO-TBP(XAD7)-HNO3.



Figura 5.36. Razão de distribuição do Pu no sistema CMPO-TBP(XAD7)-HNO3



Figura 5.37. Razão de distribuição do U, Am, Ce e Eu no sistema CMPO-TBP(XAD7)-HNO₃



Figura 5.38. Razão de distribuição dos produtos de fissão no sistema CMPO-TBP(XAD7)-HNO₃

Os experimentos realizados em meio clorídrico, mantendo-se a concentração de HNO₃ constante em 0,005 mol/L (Figura 5.39), mostraram que U(VI), Np(IV) e Pu total apresentam valores de distribuição mais elevados em meio mais concentrado (>2 mol/L), enquanto que Am(III) e os lantanídeos representados por Eu(III) e Ce(III) apresentam valores de distribuição muito baixos no intervalo de acidez estudado (Figura 5.40). Dentre os produtos de fissão, o iodo foi o que apresentou maior distribuição.



Figura 5.39. Razão de distribuição dos actinídeos em meio HCl/HNO₃ no sistema CMPO-TBP(XAD7).



Figura 5.40. Razão de distribuição dos produtos de fissão em meio HCl/HNO₃ no sistema CMPO-TBP(XAD7).

Os actinídeos Am(III), Np(IV), Np(VI) e Pu total e os lantanídeos Eu(III) e Ce(III) complexam com o DTPA, apresentando baixa distribuição na resina CMPO-TBP(XAD7) em meio DTPA/HNO₃ 0,005 mol/L, como ilustra a Figura 5.41. O mesmo não ocorre com o U(VI) e o iodo que complexam muito pouco com o DTPA e mostram alta distribuição na resina. Nesses experimentos manteve-se constante a concentração do ácido nítrico em 0,005 mol/L e variou-se a concentração do agente complexante. Entretanto, aumentando-se a concentração de HNO₃ em meio DTPA, observa-se a extração dos nuclídeos trivalentes por CMPO-TBP(XAD7) como mostra a Figura 5.42.



Figura 5.41. Razão de distribuição dos nuclídeos em meio DTPA/HNO₃ 0,005 mol/L no sistema CMPO-TBP(XAD7).



Figura 5.42. Razão de distribuição dos nuclídeos trivalentes em meio DTPA 0,001 mol/L/HNO₃ no sistema CMPO-TBP(XAD7).

A Figura 5.43 mostra a distribuição do U(VI) na resina CMPO-TBP(XAD7) em meio oxálico, na presença de íons nitrato. O U(VI) apresenta valores baixos de distribuição dada a sua grande afinidade pelos íons oxálico. Mas devido a competitividade dos íons nitrato com íons oxálico, a distribuição do U(VI) aumenta com o aumento da concentração de HNO₃, mostrando uma distribuição maior em HNO₃ 0,5 mol/L. Em meio ácido oxálico mais concentrado, o efeito da competitividade é menos pronunciado. Esta competitividade é menor para Pu total e Np(IV), onde a distribuição é baixa mesmo em HNO₃ 0,5 mol/L como ilustram as Figuras 5.44 e 5.45, respectivamente.



Figura 5.43. Distribuição do U(VI) no sistema CMPO-TBP(XAD7)ácido oxálico-ácido nítrico.



Figura 5.44. Distribuição do Pu total, no sistema CMPO-TBP(XAD7)-ácido oxálico-ácido nítrico



Figura 5.45. Distribuição do Np(IV) no sistema CMPO-TBP(XAD7)-ácido oxálico-ácido nítrico

U(VI), Pu(IV) e Am(III), em meio oxalato de amônio/HNO₃, apresentam comportamentos similares àqueles observados em solução ácido oxálico/nítrico como mostram as Figuras 5.46, 5.47 e 5.48, respectivamente.



Figura 5.46. Distribuição do U no CMPO-TBP(XAD7)-oxalato-HNO3



Figura 5.47. Distribuição do Pu(IV) no sistema CMPO-TBP(XAD7)-oxalato-HNO3



Figura 5.48. Distribuição do Am no sistema CMPO-TBP(XAD7)-oxalato-HNO3
# 5.3.2.2. Comportamento dos Actinídeos e dos Produtos de Fissão em Coluna de CMPO-TBP(XAD7)

Baseado nos dados de distribuição, realizaram-se estudos do comportamento de cada um dos actinídeos e dos produtos de fissão na operação em coluna. Nesses experimentos utilizou-se um leito com 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7) condicionado com 6 mL de HNO₃ 0,01 mol/L e 6 mL de HNO₃ 4 mol/L.

# 5.3.2.2.1. Curva de Quebra, Capacidade de Retenção e Estabilidade da Coluna de CMPO-TBP(XAD7)

Determinaram-se a curva de quebra e a capacidade de retenção da coluna de CMPO-TBP(XAD7), percolando-se uma solução carga de  $UO_2(NO_3)_2$  0,90 mg U/mL em HNO₃ 4 mol/L traçado com ²³³U. Para verificar a estabilidade realizaram-se 15 ciclos consecutivos (carga, lavagem, eluição e acondicionamento). As curvas de quebra da Figura 5.49 e os valores da Tabela 5.17 mostram que não há variação entre a resina nova e a resina após 15 ciclos.



Figura 5.49. Curva de quebra do U para a coluna de CMPO-TBP(XAD7) nova e reutilizada. (CMPO-TBP(XAD7) = 0,62 g).

quebra %	U mg/ CMPO-TBP(XAD7) g	U mg/ CMPO-TBP(XAD7) g
	(nova)	(reutilizada)
0,4	26,78	25,33
2,9	28,22	26,78
9,5	33,29	31,12
23,6	36,18	34,74

Tabela 5.17. Valores de capacidade de quebra para o U na coluna de CMPO-TBP(XAD7). (CMPO-TBP(XAD7) = 0,62 g).

5.3.2.2.2. Estudos de Retenção e Eluição do Np

Percolaram-se 2,5 mL de uma solução de  237 Np(IV) 3.10⁻⁵ mol/L em HNO₃ 4 mol/L pela coluna e lavou-se o leito com 2,5 mL de HNO₃ 4 mol/L. Não se observou nenhuma perda de Np durante as fases de retenção e lavagem. O Np retido foi eluído com HNO₃ 0,01 mol/L (Figura 5.50) com recuperação de 90%.



Figura 5.50. Eluição de Np(IV) da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluente: HNO₃ 0,01 mol/L.

Realizou-se o mesmo experimento com uma solução de Np(VI) estabilizado com bromato 0,001mol/L em HNO₃ 4 mol/L para verificar o seu comportamento na coluna. A Figura 5.51 mostra que o Np(VI) é totalmente retido na coluna e eluído com HNO₃ 0,01 mol/L com uma recuperação de 93%.



Figura 5.51. Eluição de Np(VI) da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluente: HNO₃ 0,01 mol/L.

## 5.3.2.2.3. Estudos de retenção e Eluição do U

Carregou-se a coluna com U utilizando-se uma solução de  233 U 7.10⁻⁶ mol/L em HNO₃ 4 mol/L. Realizou-se a lavagem da coluna com HNO₃ 4 mol/L, percolando-se, em seguida, HNO₃ 0,01 mol/L para verificar o comportamento do U durante a eluição do Np e eluiu-se, finalmente, o U com solução de oxalato de amônio 0,1 mol/L (Figura 5.52). Obteve-se uma retenção superior a 99,9% e uma recuperação de 98%, com uma perda inferior a 0,3% durante a lavagem da coluna com HNO₃ 0,01 mol/L.



Figura 5.52. Eluição de U da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluente: oxalato de amônio 0,1 mol/L.

#### 5.3.2.2.4. Estudos de Retenção e Eluição do Pu

Após a carga de Pu na coluna com 2,5 mL de uma solução de Pu_{total}  $6.10^{-7}$  mol/L em HNO₃ 4 mol/L, efetuou-se a lavagem com 2,5 mL de HNO₃ 4 mol/L e, em seguida, percolou-se uma solução nítrica 0,01 mol/L para verificar a perda de Pu durante a etapa de eluição de Np. Realizou-se a eluição de Pu, percolando-se uma solução de ácido oxálico 0,1 mol/L (Figura 5.53). Observou-se uma perda de 10% de Pu durante a percolação de HNO₃ 0,01 mol/L (fase de eluição de Np) e uma recuperação de 82% de Pu na eluição com ácido oxálico. Na fase de retenção não se observou qualquer perda de Pu.





Figura 5.53. Eluição de Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7).
Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluente: ácido oxálico 0,1 mol/L.
Solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L e 0,01 mol/L.

#### 5.3.2.2.5. Estudos de retenção e Eluição do Am

Percolaram-se 5,0 mL de uma solução de Am 7.10⁻⁹ mol/L em HNO₃ 4 mol/L pela coluna. Após a lavagem com HNO₃ 4mol/L, realizou-se a eluição com HCl 3 mol/L. Observou-se uma perda de Am de 0,5% durante as fases de retenção e lavagem e, recuperação de 99,3% de Am (Figura 5.54).



Figura 5.54. Retenção e eluição de Am da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluente: HCl 3 mol/L. Solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.

#### 5.3.2.2.6. Separação U-Pu

Neste experimento, carregou-se a coluna com U e Pu percolando uma solução contendo  $6,2.10^{-6}$  mol/L de U e  $2,4.10^{-7}$  mol/L de Pu em HNO₃ 4 mol/L. Realizou-se a lavagem da coluna com HNO₃ 4 mol/L. Obtiveram-se retenções de 99,8% de U e 99,7% de Pu, com uma perda menor que 0,1% durante a fase de lavagem com HNO₃ 4 mol/L para os dois actinídeos.

Como nos estudos anteriores foi observada perda de Pu durante a fase de eluição do Np com HNO₃ 0,01 mol/L, neste experimento substituiu-se por HNO₃ 0,03 mol/L. Em seguida, percolaram-se soluções de ácido oxálico 0,05 mol/L e de oxalato de amônio 0,1 mol/L para a eluição de Pu e de U (Figura 5.55), respectivamente. Utilizou-

se uma concentração mais baixa de ácido oxálico na fase de eluição de Pu a fim de evitar a perda de U nesse meio.

Observou-se que a perda de Pu, cerca de 2%, é menor quando se utiliza HNO₃ 0,03 mol/L na fase de eluição do Np. A eficiência de eluição do Pu de 70% também foi inferior com ácido oxálico 0,05 mol/L comparado ao ácido oxálico 0,1 mol/L, observando-se uma remoção lenta do urânio.



Figura 5.55. Separação U-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7).

Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: ácido oxálico 0,05 mol/L e oxalato de amônio 0,1 mol/L; solução de carga:  239 Pu e  233 U em ácido nítrico 4 mol/L; lavagem: HNO₃ 4 mol/L; percolação de HNO₃ 0,03 mol/L correspondente a fase de eluição de Np.

Em vista do resultado pouco satisfatório, carregou-se novamente a coluna com U e Pu e realizou-se a eluição de Pu com uma solução de ácido oxálico 0,1 mol/L em meio nítrico 0,5 mol/L (Figura 5.56). Obteve-se uma eluição da ordem de 92% de Pu com

contaminação inferior a 2% em U, utilizando-se 7 mL do eluente. A eluição de U com 6 mL de oxalato de amônio 0,1 mol/L foi da ordem de 98% com contaminação de cerca de 5% em Pu.



Figura 5.56 Separação U-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7).

Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: ácido oxálico 0,1 mol/L/ácido nítrico 0,5 mol/L e oxalato de amônio 0,1 mol/L; solução de carga:  239 Pu e  233 U em ácido nítrico 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L; percolação de HNO₃ 0,03 mol/L correspondente a fase de eluição de Np

Considerando-se o alto fator de separação U-Pu em DTPA, estudou-se também este agente complexante como eluente para Pu (Figura 5.57). Obteve-se uma recuperação de 94% de Pu com contaminação de 1% em U usando como eluente uma solução de DTPA 0,01 mol/L e de 98% de U com cerca de 2% de Pu com solução de oxalato de amônio 0,1 mol/L.

De todos os eluentes estudados, a solução de DTPA foi a que apresentou maior eficiência na recuperação de plutônio.



Figura 5.57. Separação U-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7).

Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: DTPA 0,01 mol/L e oxalato de amônio 0,1 mol/L; solução de carga:  239 Pu e  233 U em ácido nítrico 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L; percolação de HNO₃ 0,03 mol/L correspondente a fase de eluição de Np

5.3.2.2.7. Separação de U-Np-Pu-Am

Carregou-se a coluna de CMPO-TBP(XAD7) com solução de Am(III), Np(IV) e Pu(III) em meio HNO₃ 4mol/L, estabilizados com sulfamato ferroso 0,001 mol/L e nitrato de hidroxilamina 0,02 mol/L. A coluna foi normalmente lavada com HNO₃ 4 mol/L percolando-se, em seguida, as soluções de HCl 3,8 mol/L, HNO₃ 0,03 mol/L e DTPA 0,01 mol/L (Figura 5.58) para eluição de Am, Np e Pu, respectivamente.

Nestes estudos observou-se que após a eluição de Am com HCl, o Np(IV) é parcialmente removido com HNO₃ 0,03 mol/L, ocorrendo a sua eluição com DTPA, juntamente com o Pu. Por sua vez, o Pu(III) é removido em quantidade significativa com HNO₃ 0,03 mol/L. Para contornar essas dificuldades, introduziu-se inicialmente uma fase de lavagem com HNO₃ 4 mol/L entre as fases de eluição do Am com HCl e Np com HNO₃ 0,03 mo/L, para remoção completa dos íons Cl⁻. A curva de eluição da Figura 5.59 mostra a recuperação do Np com HNO₃ 0,03 mol/L.



Figura 5.58. Separação Am-Np-Pu da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0.62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: HCl 3,8 mol/L, HNO₃ 0,03 mol/L e DTPA 0,01 mol/L; solução de carga: Am(III), Pu(III) e Np(IV) em meio HNO₃ 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.



Figura 5.59. Eluição de Am e Np da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: HCl 3,8 mol/L e HNO₃ 0,03 mol/L; solução de carga: Am(III) e Np(IV) em meio HNO₃ 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.

Dada a instabilidade do Pu(III), procurou-se ajustar o Pu no seu estado tetravalente e o Np em seu estado hexavalente, adicionando íons bromato como oxidante. Prepararam-se, então, soluções de carga contendo Am(III), Np(VI), Pu(IV) e U(VI) em meio HNO₃ 4 mol/L estabilizados com soluções de bromato de sódio 0,001 e 0,002 mol/L. Repetindo-se o experimento com estas soluções de carga, obteve-se uma recuperação superior a 98% de Am e U, usando como eluentes HCl e oxalato de amônio, respectivamente, como mostram as Figuras 5.60 e 5.61.

O Np, por sua vez, apresentou 2 picos de eluição: o primeiro recuperado com HNO₃ 0,01 mol/L e o segundo com DTPA, conforme ilustrado na Figura 5.60. O Np total recuperado foi da ordem de 95%. Com o aumento da concentração de íons bromato (Figura 5.61), todo o Np foi eluído somente com DTPA. Quanto a eluição do Pu, este sofreu uma ligeira antecipação na presença de bromato 0,002 mol/L Este comportamento de Pu e Np nos leva a supor que a presença de íons bromato ou de outras espécies iônicas de bromo na coluna afetam a razão de distribuição do Pu(IV) e do Np(VI).



Figura 5.60. Separação Am-Np-Pu-U da coluna de CMPO-TBP(XAD7).
Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: HCl 3,8 mol/L, HNO₃ 0,01 mol/L, DTPA 0,01mol/L e (NH₄)₂(C₂O₄) 0,1 mol/L; solução de carga: Am, U, Np(VI) e Pu(IV) em HNO₃ 4 mol/L na presença de bromato de sódio 0,001 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.



Figura 5.61. Separação Am-Np-Pu-U da coluna de CMPO-TBP(XAD7).
Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); solução de carga: Am, U, Np(VI) e Pu(IV) em HNO₃ 4 mol/L na presença de bromato de sódio 0,002 mol/L; eluentes: HCl 3,8 mol/L, HNO₃ 0,01 mol/L, DTPA 0,01mol/L e (NH₄)₂(C₂O₄) 0,1 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.

Em vista dos resultados, no experimento a seguir, introduziu-se mais uma fase de lavagem com HNO₃ 0,03 mol/L, com a finalidade de diminuir a acidez da coluna e eliminar íons bromato. A Figura 5.62 mostra uma eluição de 90% de Np com HNO₃ 0,01 mol/L, porém lenta, formando uma cauda. O Pu e o U foram eluídos normalmente com DTPA e oxalato de amônio, respectivamente, com uma recuperação maior do que 95%. Obtiveram-se 98% de Am com HCl 3,8 mol/L.



Figura 5.62. Separação Am-Np-Pu-U da coluna de CMPO-TBP(XAD7).
Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: HCl 3,8 mol/L, HNO₃ 0,01 mol/L, DTPA 0,01mol/L e (NH₄)₂(C₂O₄) 0,1 mol/L; solução de carga: Am, U, Np(VI) e Pu(IV), estabilizados com bromato de sódio 0,001 mol/L, em HNO₃ 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L e 0,03 mol/L.

Dos estudos realizados, pode-se concluir que a separação U-Np-Pu-Am da coluna de CMPO-TBP(XAD7) é obtida por eluição seletiva na seguinte seqüência:

- Am com HCl 3,8 mol/L;
- Np com HNO₃ 0,01 mol/L, após a lavagem da coluna com HNO₃ 4 mol/L e HNO₃ 0,03 mol/L;
- Pu com DTPA 0,01 mol/L e, finalmente,
- U com (NH₄)₂C₂O₄ 0,1 mol/L, dados que serão considerados na elaboração do fluxograma de partição.

#### 5.3.2.3. Comportamento dos Produtos de Fissão na Coluna de CMPO-TBP(XAD7).

Verificou-se o comportamento de alguns produtos de fissão como o Ce, Eu, Ru, Mo e I em coluna de CMPO-TBP(XAD7). Utilizaram-se as soluções de Ce(III) 1,5x10⁻⁴ mol/L (traçado com ¹⁴¹Ce), Eu(III) 2,0x10⁻⁶ mol/L (traçado com ¹⁵²Eu), ¹⁰⁶Ru 2.10⁻⁵ mol/L e traçadores de ⁹⁹Mo e ¹³¹I.

## 5.3.2.3.1. Comportamento do Ce e Eu em Coluna de CMPO-TBP(XAD7)

No primeiro experimento, percolaram-se 4 mL de uma solução de Ce(III) em HNO₃ 4mol/L pela coluna de CMPO-TBP(XAD7) e, após a lavagem com 3 mL de HNO₃ 4 mol/L, eluiu-se o Ce com HCl 3 mol/L. O mesmo experimento foi realizado com Eu(III) utilizando-se HCl 3,7 mol/L como eluente. Obteve-se uma retenção superior a 99% de Ce com perda menor que 0,9% durante a fase de lavagem e recuperação de 94,5% da coluna. Com relação ao Eu, observou-se uma retenção de 100% e eluição de 98,6%. As curvas da Figura 5.63 mostram que Ce e Eu são retidos na coluna e eluídos com HCl, indicando que os produtos de fissão representados pelos elementos das terras raras apresentam o mesmo comportamento do Am(III), acompanhando portanto o Am no processo de separação.



Figura 5.63. Retenção e eluição de Ce e Eu da coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); eluentes: HCl 3 mol/L para Ce(III) e 3,7 mol/L para Eu(III). Solução de carga: Ce(III) 1,5x10⁻⁴ mol/L e Eu(III) 2,0x10⁻⁶ mol/L em HNO₃ 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.

5.3.2.3.2. Comportamento do Ru na Coluna de CMPO-TBP(XAD7).

Verificou-se o comportamento de um produto de fissão de baixa razão de distribuição no sistema CMPO-TBP(XAD7) em meio HNO₃ como o Ru. Percolaram-se 2,5 ml de uma solução de ¹⁰⁶Ru em HNO₃ 4 mol/L na coluna de CMPO-TBP(XAD7), procedendo-se em seguida lavagens com ácidos para verificar o comportamento de Ru durante as fases de lavagem e de eluição do Am. A Figura 5.64 mostra que o Ru é praticamente removido durante a lavagem da coluna com HNO₃ 4 mol/L.

5.3.2.3.3. Comportamento de Mo na coluna de CMPO-TBP(XAD7)

Percolaram-se 2,5 mL de uma solução traçadora de ⁹⁹Mo em meio HNO₃ 4 mol/L em uma coluna de CMPO-TBP(XAD7). Em seguida, percolaram-se os ácidos clorídrico e nítrico para verificar o comportamento de Mo durante as fases de retenção e eluição do Am e Np (Figura 5.65). Após a percolação de todos os ácidos, observou-se que a maior parte do Mo (81%) é removida durante a lavagem com HNO₃ 0,03 mol/L.



Figura 5.64. Comportamento do ¹⁰⁶Ru na coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7).



Figura 5.65. Comportamento do Mo na coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7).

5.3.2.3.4. Comportamento de iodo na coluna de CMPO-TBP(XAD7)

Percolaram-se 2,5 mL de uma solução traçadora de iodo-131 em meio HNO₃ 4 mol/L pela coluna de CMPO-TBP(XAD7), procedendo-se, em seguida, lavagens com soluções de HNO₃, HCl, DTPA e oxalato de amônio (OXAL) a fim de simular todas as fases de eluição sequencial dos actinídeos. A Figura 5.66 mostra o comportamento de iodo na coluna durante essas fases. A remoção do iodo ocorre principalmente na fase de lavagem com HNO₃ 4 mol/L, diminuindo gradativamente nas fases seguintes com HCl e HNO₃ 0,03 mol/L. Com os demais eluentes, observou-se sempre a presença de traços de iodo.



Figura 5.66. Comportamento do iodo na coluna de CMPO-TBP(XAD7). Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7)

## 5.4. Partição do rejeito de alta atividade

## 5.4.1. Fluxograma de processo de separação dos actinídeos e de produtos de fissão

Com base nos dados obtidos, elaborou-se um fluxograma de processo de separação dos actinídeos e dos produtos de fissão do rejeito de alta atividade.

O fluxograma envolve 3 fases:

- a primeira fase consiste na separação de U e de Pu com uma coluna de TBP(XAD7) e posterior eluição sequencial de U e Pu (Figura 5.67);

- a segunda fase consiste na separação de Am, Eu, Ce, Np, U (traços) e Pu (traços) com uma coluna de CMPO-TBP(XAD7) e posterior separação por eluição seletiva (Figura 5.68).

- a terceira fase consiste na separação e recuperação de Cs e Sr com as colunas de R-PWA3 e de resina DH18C6(XAD7) (Figura 5.69).



Figura 5.67. Primeira fase do fluxograma de processo de separação e recuperação de actinídeos e de produtos de fissão (PF) do rejeito de alta atividade.



Figura 5.68. Segunda fase do fluxograma de processo de separação e recuperação de actinídeos e de produtos de fissão (PF) do rejeito de alta atividade.



Figura 5.69. Terceira fase do fluxograma de processo de separação e recuperação de actinídeos e de produtos de fissão (PF) do rejeito de alta atividade.

## 5.4.2. Aplicação do fluxograma de partição em solução simulada de rejeito radioativo

Preparou-se uma solução contendo U(VI)  $(4.10^{-3} \text{ mol/L})$ , Eu(III)  $(2.10^{-6} \text{ mol/L})$ , Ce(III)  $(1.10^{-3} \text{ mol/L})$ , Sr(II)  $(1.10^{-4} \text{ mol/L})$ , Cs(I)  $(3.10^{-5} \text{ mol/L})$  marcados com os respectivos traçadores e ²³⁹Pu(IV)  $(5.10^{-7} \text{ mol/L})$ , ²³⁷Np(V)  $(4.10^{-5} \text{ mol/L})$ , ²⁴¹Am(III)  $(5.10^{-9} \text{ mol/L})$ , ¹³¹I, e ⁵¹Cr, em ácido nítrico 4 mol/L, para estudos de separação e recuperação de radionuclídeos de acordo com o fluxograma proposto. As concentrações de U, Pu e Np são próximas às concentrações encontradas no rejeito radioativo proveniente do tratamento de 1 t de combustível de U enriquecido a 3,3%, com uma queima de 33000MWd/t de U, por processo PUREX e tempo de resfriamento de 150 d [252]. As concentrações de Sr e Cs foram fixadas considerando-se a capacidade das respectivas colunas utilizadas.

Percolaram-se 2,5 ml dessa solução na coluna com 0,90 g de TBP(XAD7). Em seguida, lavou-se a coluna com HNO₃ 4 mol/L e eluiu-se o Pu e o U retidos com solução de nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 1,0 mol/L e solução de ácido nítrico 0,01 mol/L, respectivamente. Obtiveram-se recuperações de 94% de Pu contaminado com 4% de U e de 95% de U contaminado com 1,2% de Pu. A Figura 5.70 mostra as fases de retenção e eluição sequencial de Pu e U da coluna de TBP(XAD7). Com relação ao Np, previa-se a eliminação de mais de 90% de Np(V) no efluente, entretanto somente 28% foram eliminados e 71% eluídos na fase de recuperação de Pu (Figura 5.71). Este comportamento de Np deve-se, provavelmente, à redução de Np(V) a Np(IV), espécie de distribuição mais alta no TBP(XAD7).

÷.



Figura 5,70. Comportamento do Am, Pu e U na coluna de TBP(XAD7). Coluna: 0,90 g de TBP(XAD7); solução de carga: Pu, U, Am, Np, Ce, Eu, Sr, Cs, Cr e I em HNO₃ 4 mol/L; eluentes: nitrato de hidroxilamina (NH) 0,01 mol/L em HNO₃ 1 mol/L e HNO₃ 0,01 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L.



Figura 5.71. Comportamento do Np na coluna de TBP(XAD7) durante as fases de carga, lavagem e eluição do Pu e do U.

Coluna: 0,90 g de TBP(XAD7); solução de carga: Pu, U, Am, Np, Ce, Eu, Sr, Cs, Cr e I em HNO₃ 4 mol/L. A=carga; B=HNO₃ 4 mol/L; C=nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L em HNO₃ 1 mol/L; D=HNO₃ 0,01 mol/L. Na Figura 5.72 observa-se que 84% dos emissores gama são eliminados da coluna TBP(XAD7) durante as fases de retenção e de lavagem, 14% durante a eluição de Pu e o restante juntamente com o U. A contagem gama total observada nas fases de eluição é devida, principalmente, ao iodo-131.



Figura 5.72. Comportamento dos emissores gama na coluna de TBP(XAD7).
Coluna: 0,90 g de TBP(XAD7); solução de carga: Pu, U, Am, Np, Ce, Eu, Sr, Cs, Cr e I em HNO₃ 4 mol/L; solução de lavagem: HNO₃ 4 mol/L; eluentes: nitrato de hidroxilamina (NH) 0,01 mol/L em HNO₃ 1 mol/L e HNO₃ 0,01 mol/L.

Os primeiros 7 ml de efluente provenientes da coluna TBP(XAD7), contendo ainda U e Pu, foram percolados na coluna com 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7), após a oxidação do neptúnio a Np(VI) mediante adição de ions bromato, de tal forma a se obter uma concentração final de 0,001 mol/L. A coluna carregada foi lavada com HNO₃ 4 mol/L procedendo-se, em seguida, as eluições de Np, Pu e U. Obteve-se uma recuperação superior a 99% de Am (juntamente com Eu e Ce) com HCl 3,8 mol/L, de 70% de Np com HNO₃ 0,01 mol/L, 98% de Pu com DTPA 0,01 mol/L e de 98% de U com (NH₄)C₂O₄ 0,1 mol/L. Com relação aos emissores gama, observaram-se a eliminação de cerca de 55% no efluente durante a fase de retenção (Figura 5.73) e a contaminação menor do que 1% no U e Pu.



Figura 5,73. Comportamento dos emissores gama na coluna de CMPO-TBP(XAD7) durante as fases de carga, lavagem e eluição de Pu e de U. Coluna: 0,62 g de CMPO-TBP(XAD7); solução de carga: Pu, U, Am, Np, Ce, Eu, Sr, Cs, Cr e I em HNO₃ 4 mol/L na presença de ions bromato 0,001 mol/L.

O efluente (9 mL) proveniente da coluna CMPO-TBP(XAD7) foi percolado na coluna com 0,97 g de R-PWA3, para separação do césio-137. Após a lavagem da coluna, o césio foi eluído com 4 mL de solução de NH₄NO₃ 8 mol/L, obtendo-se uma recuperação de 90%, com pequena contaminação, provavelmente de Ru e Cr (Figura 5.74). Considerando-se contagem gama total, observou-se que cerca de 28% são eliminadas no efluente, 12% na lavagem e 58% na eluição de césio



Figura 5.74. Comportamento dos emissores gama na coluna de R-PWA3. Coluna: 0,97 g de R-PWA3.

Finalmente, 10,5 mL do efluente proveniente da coluna R-PWA3 foram percolados na coluna com 0,49 g de DH18C6(XAD7) para retenção de Sr. Após a lavagem da coluna com HNO₃ 4 mol/L, recuperaram-se cerca de 90% de Sr percolando-se 10 ml de água destilada. Pela Figura 5.75, pode-se observar que 70% da contagem gama total foram eliminadas no efluente, 13% durante a lavagem da coluna e 15% durante a fase de eluição com água destilada. Verificou-se que a contagem gama total observada no efluente proveniente da fase de retenção e lavagem corresponde ao nuclídeo iodo-131, confirmado pela recontagem das amostras após 1 mês. A contagem correspondeu aproximadamente 3 meias vidas ( $T_{12} = 8$  dias) do iodo-131.



Figura 5.75. Comportamento dos emissores gama na coluna de DH18C6(XAD7). Coluna: 0,49 g de DH18C6(XAD7).

As Figuras. 5.76, 5.77, 5.78 e 5.79 mostram, respectivamente, o espectro gama das soluções de alimentação das colunas TBP(XAD7), CMPO-TBP(XAD7), R-PWA3 e DH18C6(XAD7). Comparando-se os espectros verifica-se a eliminação gradativa dos radionuclídeos nas soluções de alimentação à medida que são percoladas nas colunas.



Figura 5.76. Espectro gama da solução de alimentação da coluna TBP(XAD7).



Figura 5.77. Espectro gama da solução de alimentação da coluna CMPO-TBP(XAD7) proveniente do efluente da coluna TBP(XAD7).



Figura 5.78. Espectro gama da solução de alimentação da coluna R-PWA3 proveniente do efluente da coluna CMPO-TBP(XAD7).



Figura 5.79. Espectro gama da solução de alimentação da coluna DH18C6(XAD7) proveniente do efluente da coluna R-PWA3.

## 6. CONCLUSÃO

Procurou-se neste trabalho demonstrar a viabilidade de utilização do trocador fosfotungstato de amônio em coluna cromatográfica para a separação de Cs, bem como, estudar o comportamento dos actinídeos, lantanídeos e produtos de fissão nos sistemas de cromatografia de extração, para então propor um fluxograma de processo de partição desses elementos do rejeito líquido de alta atividade.

Para separação de césio, selecionou-se um sal de heteropoliácido, o fosfotungstato de amônio. Este trocador apresenta grande afinidade pelo césio, alta resistência química e à radiação, características essenciais para a sua aplicação no tratamento de rejeito líquido de alta atividade. Porém, os sais insolúveis de heteropoliáciados como fosfomolibdato de amônio e fosfotungstato de amônio apresentam como principal desvantagem, a dificuldade de operar em colunas cromatográficas devido a sua estrutura microcristalina. O seu uso como tal, exige sempre a presença de um suporte para adsorção do material pré-sintetizado.

Neste trabalho, para viabilizar o uso do PWA em colunas cromatográficas, estudou-se a síntese do trocador no retículo de uma resina polimérica, macroporosa, Amberlite Ira-900, contribuição principal desta tese.

Os moléculas-íons dos heteropolianions apresentam várias estruturas e a sua formação depende da acidez, da relação molar dos íons envolvidos, da temperatura e do tempo de envelhecimento da solução. Verificou-se que esses diferentes poliânions são retidos pela resina aniônica forte e após o contato com NH₄NO₃ precipitam PWA no retículo da resina (R-PWA) com estrutura molecular diferente e, consequentemente, com propriedades de troca iônica variáveis. Somente algumas espécies formam o trocador R-PWA com boas características de troca iônica.

Variaram-se a acidez, os reagentes iniciais, a relação molar W/P, a temperatura e o tempo de envelhecimento para sintetizar os diferentes trocadores R-PWA e compararam-se os valores de razão de distribuição do Cs. Iniciaram-se os estudos de síntese do trocador, segundo o procedimento desenvolvido, na preparação do

fosfomolibdato de amônio por Matsuda [213], isto é, saturando a resina aniônica forte macroreticular com anions tungstatos ou politungstatos, procedendo-se em seguida, a precipitação do sal, por adição de nitrato de amônio e fosfato dibásico de amônio, em meio ácido. Os experimentos mostraram a dificuldade de precipitar o PWA na estrutura da resina, obtendo-se um trocador com baixa capacidade para retenção de césio.

Em vista dos resultados, procurou-se preparar, previamente, a solução de fosfotungstato, para então saturar a resina com esse heteroanion e precipitar o PWA, por adição de NH₄NO₃.

Dos experimentos realizados verificou-se que somente os íons fosfotungstato, preparados com a relação molar W/P igual a 9,6 (Tabela 5.8), digestão por 9 horas a temperatura de 94 a 106 °C e com um tempo de envelhecimento de 4 a 5 meses, proporcionaram a precipitação do PWA com as melhores características de troca iônica, no interior da resina Ira 900. O trocador obtido nessas condições, R-PWA3, foi o que apresentou maior eficiência na recuperação de césio, com capacidade de 0,015 meq Cs/g R-PWA3 para uma quebra de 0,4% de HNO₃ 4 mol/L.

Segundo a literatura, o heteropolianion que requer temperatura alta para a sua formação é a espécie 9-poliácido, ou seja, W/P igual a 9. Por outro lado, segundo L. Bion [253], a alta temperatura e a relação molar W/P <9 conduz exclusivamente à formação do composto 9-poliácido e a relação W/P>9 conduz exclusivamente à formação do composto 12-poliácido. Dos estudos de caracterização por raios-x, verificou-se que a relação molar W/P do trocador R-PWA3 aproxima-se mais da espécie 9-poliácido.

A análise por MEV (Figura 5.16c) mostrou que o precipitado PWA além de ser retido no retículo da resina, se agrega à superficie envolvendo totalmente a resina. Ainda, por análise de infravermelho (Figuras 5.11 e 5.12) verificou-se que o precipitado PWA agregado e retido na resina apresenta estrutura molecular diferente daquele precipitado sem o suporte, PWA3. Supõe-se que o PWA precipitado no retículo da resina esteja ionicamente ligado à resina, apresentando um número menor de íons NH₄⁺ trocável, razão pela qual, o trocador R-PWA3 apresenta menor eficiência de troca pelo Cs em relação aos microcristais de fosfotungstato de amônio. Comparado ao trocador fosfomolibdato de amônio retido na resina polimérica obtido por Matsuda [213], o R-PWA3 não apresentou qualquer tipo de perda quer seja por solubilidade em meio ácido nítrico 4 mol/L ou desprendimento por influências mecânicas.

Outro radionuclídeo de meia-vida longa cuja remoção minimiza os problemas de estocagem e disposição do rejeito é o ⁹⁰Sr. Para os estudos de separação de Sr do rejeito, optou-se por técnica de cromatografia de extração, usando-se um éter coroa, altamente seletivo, o diciclohexano-18-coroa-6 (DH18C6), como agente extrator. Preparou-se o material cromatográfico impregnando o DH18C6 na resina XAD7. Os valores de razão de distribuição mostraram boa seletividade para o Sr, em meio nítrico e obtendo-se uma recuperação superior a 99% usando água destilada como eluente. Observou-se também que a presença de íons como Cs e Cr, com raios iônicos próximos ao do Sr não interferem na separação.

Além do Cs e Sr e demais produtos de fissão, o rejeito líquido resultante do processo de tratamento de combustível irradiado, via Processo PUREX, apresenta ainda, U e Pu residuais e actinídeos menores como Np, Am, Cm, produtos de irradiação que se formam em quantidades pequenas. A remoção desses emissores alfa, de alta radiotoxicidade é, igualmente, importante para o tratamento e disposição final de rejeitos dessa natureza.

Para estudos de partição desses emissores alfa, selecionaram-se dois compostos organofosforados. O primeiro, o TBP, agente extrator de eficiência conhecida e largamente empregado nos processos de separação no ciclo do combustível e, o segundo o CMPO, também um organofosforado, porém bifuncional, mais seletivo para transurânicos trivalentes. Dada a baixa concentração desses actinídeos no rejeito, optou-se por técnica de cromatografia de extração, impregnando-se tais solventes em uma resina XAD7.

Os experimentos realizados com coluna de TBP(XAD7) mostraram uma capacidade de 14,7 mg U/g TBP(XAD7) para uma quebra de 1% e boa estabilidade mesmo após 10 ciclos de uso. Tanto o U quanto o Pu apresentaram uma retenção da ordem de 99% de meio nítrico 4 mol/L, enquanto que o Am(III) e o Np(V) com uma distribuição baixa foram completamente removidos durante a fase de lavagem.

Na eluição seletiva de U e Pu (Figura 5.33) obteve-se a recuperação de 93% de Pu com contaminação de 2% em U usando-se a solução nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L /HNO₃ 1 mol/L e de 98% de U com 7% de Pu utilizando-se HNO₃ 0,01 mol/L, como eluentes. As percentagens de recuperação e contaminação dependem também do

volume do eluente percolado. Para se obter um Pu menos contaminado de U é necessário recolher um volume menor de eluente, resultando porém em perda de plutônio.

Os estudos do comportamento de produtos de fissão (Zr, Sr, Ce, Ru, Eu, Cs, Mo e I) na coluna TBP(XAD7) (Figura 5.32) mostraram que 84% de atividade gama total são removidos durante a fase de lavagem com HNO₃, 5% durante a eluição do Pu com solução de nitrato de hidroxilamina 0,01 mol/L /HNO₃ 0,5 mol/L e 1% representado somente pelo I, durante a fase de eluição do U com HNO₃ 0,01 mol/L.

O material cromatográfico CMPO-TBP(XAD7) mostrou-se eficiente para a retenção de actinídeos tri, tetra e hexavalentes. O Am(III) juntamente com U(VI), Np(IV), Np(VI), Pu(III) e Pu(IV) podem ser retidos na coluna de CMPO-TBP(XAD7). Entretanto, os estudos realizados mostraram que para se obter a separação desses actinídeos por eluição seletiva é necessário que o Np e o Pu sejam retidos como Np(VI) e Pu(IV). Para tanto, o Np, sempre presente no seu estado pentavalente em meio HNO₃, foi oxidado a Np(VI) com solução de bromato de sódio. Após este ajuste obteve-se uma solução contendo a mistura de actinídeos nos seus estados de oxidação: U(VI), Np(VI), Pu(IV) e Am(III). Após a carga da coluna com esses íons, obtiveram-se recuperações de 98% de Am com HCl 3,8 mol/L, seguido de 90% de Np com HNO₃ 0,01 mol/L e, mais de 95% de Pu(IV) e de U com DTPA 0,01 mol/L e oxalato de amônio 0,1 mol/L, respectivamente (Figura 5.62).

Os estudos sobre o comportamento de alguns produtos de fissão, durante as fases de eluição de Am, Np, Pu e U, mostraram que os lantanídeos trivalentes, representados por Ce(III) e Eu(III) são eluidos juntamente com Am (Figura 5.63), separando-se dos actinídeos tetra e hexavalentes. O Ru que apresenta uma distribuição baixa em HNO₃ 4 mol/L, é totalmente removido durante a lavagem da coluna (Figura 5.64). O Mo é retido na coluna de CMPOTBP(XAD7), sendo que cerca de 81% são removidos somente após a fase de percolação de HNO₃ 0,03 mol/L (Figura 5.65). O iodo, como na coluna de TBP(XAD7), está presente em todas as fases de lavagem e eluição (Figura 5.66).

Com base nos dados obtidos, elaborou-se um fluxograma do processo de partição dos actinídeos e dos produtos de fissão do rejeito de alta atividade (Figura 5.67,

5.68 e 5.69) utilizando-se as colunas de TBP(XAD7), CMPO-TBP(XAD7), R-PWA3 e DH18C6(XAD7).

Os estudos de partição, segundo o fluxograma proposto, com uma solução simulada contendo os actinídeos e os produtos de fissão em meio HNO₃ 4 mol/L, mostraram que o U e Pu retidos na primeira coluna TBP(XAD7) foram recuperados com eficiência de 94% para Pu com contaminação de 4% em U e, de 95% para U com contaminação de 1,2% em Pu (Figura 5.70). O Np apresentou um comportamento anormal, pois, em meio nítrico, este encontra-se predominantemente no seu estado pentavalente e como tal, não deveria ser retido, permanecendo no efluente juntamente com Am e produtos de fissão. Nesse experimento, entretanto, observou-se que uma parte do Np foi retido na coluna e, eluído juntamente com Pu (Figura 5.71). Este comportamento do Np deve-se provavelmente à oxidação de Np(V) a Np(VI) devido aos ions presentes na solução. A descontaminação em emissores gama foi de 84% na coluna de TBP(XAD7) (Figura 5.72).

Da segunda coluna, CMPO-TBP(XAD7), obtiveram-se recuperações de 70% de Np, de 98% de Pu, de 98% de U e de 99% de Am juntamente com lantanídeos. A contaminação em emissores gama foi menor do que 1% no U e Pu (Figura 5.73)

Do efluente da coluna de CMPO-TBP(XAD7), praticamente isento de actinídeos, separou-se o ¹³⁷Cs com coluna de R-PWA3, com eficiência de 90% (Figura 5.74). Finalmente, separou-se o ⁹⁰Sr com eficiência de 90% com coluna de DH18C6(XAD7), deixando um efluente com demais produtos de fissão, de fácil tratamento e disposição (Figura 5.75). Na Figura 6.1 resumem-se os dados de fluxograma de partição.

Em vista dos resultados obtidos, conclui-se que o fluxograma elaborado é viável como um processo químico de tratamento alternativo do rejeito de alta atividade. Os materiais cromatográficos TBP(XAD7), CMPO-TBP(XAD7) e DH18C6(XAD7) mostraram-se eficientes para a separação de actinídeos e de Sr de meio altamente ácido. O trocador R-PWA3 sintetizado apesar de apresentar uma eficiência menor do que os microcristais de fosfotungstato de amônio, mostrou-se eficiente para a remoção de césio de meio nítrico 4 mol/L e possibilitou o uso de um trocador inorgânico em colunas cromatográficas.

Os trabalhos prosseguirão com estudos de modelagem das colunas variandose parâmetros tais como, a concentração dos radionuclídeos, a altura da coluna, a vazão do efluente e a temperatura de operação a fim de obter uma recuperação maior dos actinídeos e descontaminação maior em produtos de fissão, bem como dos actinídeos entre si e obter a otimização do fluxograma. Dar-se-á ênfase aos estudos de separação Am-lantanídeos e na obtenção de outros radionuclídeos como, os do grupo da platina.



Figura 6.1. Fluxograma do processo de partição proposto.

- 001. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Energy, electricity and nuclear power estimates for the period up to 2015. Vienna, Jul. 1997. (Reference data series, 1).
- 002. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear power reactors in the world. Vienna, Apr. 1997. (Reference data series, 2).
- 603. FUJII, H.; MORISHIMA, A. Directory of nuclear power plants in the world
  1994. Tokyo: Japan Nuclear Energy Information Center, 1994.
- 004. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Regulations for the safe transport of radioactive materials. 1985 Edition (As Amended 1990), Vienna, 1990. (Safety series, 6).
- 005. INTERNACIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Classification of radioactive waste: A safety guide. Vienna, 1994. (Safety series, 11-G-1.1).
- 006. INTERNACIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Clearance levels for radionuclides in solid materials: Application of exemption principles. Vienna. (Safety series, 111-G-1.5) apud INTERNACIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Classification of radioactive waste: A safety guide. Vienna, 1994. (Safety series, 11-G-1.1).
- 007. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Minimization of radioactive waste from nuclear power plants and the back end of the nuclear fuel cycle. Vienna, 1995. (Technical reports series, 377).
- 008. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Gerência de rejeitos radioativos em instalações radioativas. Rio de Janeiro, 1985. (CNEN-NE-6.05).
- 009. NUCLEAR ENERGY AGENCY OF THE OECD/INTERNACIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear energy and its fuel cycle, prospects to 2025,
**OECD.** Paris, 1987.

- 010. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Conditioning of low-andintermediate-level radioactive wastes. Vienna, 1983. (Technical reports series, 222).
- 011. CHAN, C.Y. Radioactive waste management: an international perspective. Int. At. Energy Agency Bull., v. 34, n. 3, p. 7-15, 1992.
- 012. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes. Vienna, 1993. (Technical reports series, 350).
- 013. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Bituminization processes to condition radioactive wastes. Vienna, 1993. (Technical reports series, 352).
- 014. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Immobilization of low and intermediate level radioactive wastes with polymers. Vienna, 1988. (Technical Reports Series, 289).
- 015. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Design and operation of high level waste vitrification and storage facilities. Vienna, 1992. (Technical reports series, 339).
- 016 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Characterization of radioactive waste forms and packages. Vienna, 1997. (Technical reports series, 383).
- 017. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Report on radioactive waste disposal. Vienna, 1993. (Technical reports series, 349).
- 018. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Acceptance criteria for disposal of radioactive waste in shallow ground and rocks cavities. Vienna, 1985. (IAEA-SS-71).
- 019. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Performance of engineered

barriers in deep geological repositories. Vienna, 1992. (Technical reports series, 342).

- 020. ROXBURGH, I. S. Geology of high-level nuclear waste disposal. An introduction. London: Chapman and Hall, 1987.
- 021. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Gerência de rejeitos radioativos. Panorama de tratamento e disposição. Rio de Janeiro, 1987. (CIN/AI/N.10).
- 022. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Planning and operation of low level waste disposal facilities. Jun. 17-21, 1996, Vienna. **Proceedings...** Vienna, 1996.
- 023. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Strategies for the back end of nuclear fuel cycle. Jun. 1-4, 1993, Vienna. Proceedings... Vienna, 1995. (IAEA-TECDOC-839).
- 024. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Concepts for the conditioning of spent nuclear fuel for final waste disposal. Vienna, 1992. (Technical reports series, 345).
- 025. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Geological disposal of spent fuel and high level and alpha bearing wastes. Oct. 19-23, 1992, Antwerp. Proceedings... Vienna, 1993.
- 026. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Options, experience and trends in spent nuclear fuel management. Vienna, 1995. (Technical reports series, 378).
- 027. McKAY, H.A.C.; MILES, J.H.; SAWANSON, J.L. The Purex process. In: SCHULZ, W.W.; BURGER, H.L.; NAVRATIL, J.D. Science and Technology of tributyl phosphate. v.III-Application of tributyl phosphate in nuclear fuel reprocessing. Boca Raton, Florida: CRC, 1990, v. 3, p. 1-9.
- 028. MCKIBBEN, J.M. Chemistry of the PUREX process. Radiochim. Acta, v. 36, n.1/2, p. 3-15, 1984.

- 029. CAMPELL, D.O.; BURCH, W.D. The chemistry of fuel reprocessing: present practices, future trends. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 142, n. 1, p. 303-320, 1990.
- 030. SCHMIEDER, H.; PETRICK, G. IMPUREX: A concept for an Improved Purex Process. Radiochim. Acta, v. 48, p. 181-192, 1989.
- 031. PETRICH, G.; SCHMIEDER, H. How to avoid Pu-accumulation in Purex extractors. In: INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE-ISEC'88, Jul. 18-24, 1988, Moscow. Proceedings..., 1988. v. 4, p. 175-178.
- 032. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Recycling of plutonium and uranium in water reactor fuel. Vienna, 1997. (IAEA-TECDOC-941).
- 033. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The nuclear fuel cycle information system. A directory of nuclear fuel cycle facilities. Vienna, 1996.
- 034. GERSTER, D.; LUCAS, P. Evaluation of strategies for the back end of the nuclear fuel cycle: The French view. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Strategies for the back end of nuclear fuel cycle. Vienna, 1995. p. 23-31. (IAEA-TECDOC-839).
- 035. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical durability and related properties of solidified high-level waste forms. Vienna, 1985. (Technical reports series, 257).
- 036. CROFF, A.G.; TEDDER, D.W.; DRAGO, J.P.; BLOMEKE, J.O.; PERONA, J.J. A preliminary assessment of partitioning and transmutation as a radioactive waste management concept. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Lab., 1977. (Rep. ORNL/TM-5808).
- 037. BATHELLIER, A; GUILLAUME, B.; MOULIN, J.P. Separation of transuranium elements from high activitt wastes of reprocessing of nuclear fuels. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Lab., 1977. p. 1-17. (ORNL-tr-4576).

- 038. KUBOTA, M; NAKAMURA, H.; TACHIMORI, S.; ABE, T.; AMANO, H. Removal of transuranium elements from high level waste. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of alpha-contaminated wastes. Vienna, 1981. p. 551-562.
- 039. PIETRELLI, L.; GROSSI, G.; TROIANI, F. Selective separation of actinides and long lived fission products from aged liquid wastes produced by the Eurex plant at Saluggia. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of low and intermediate level radioactive wastes. Vienna, 1989. v. 2, p. 41-58.
- 040. TAKAGI, S. Preliminary study on use of zeolite for isolation and removal of longlived cesium in liquid waste from nuclear power stations. J. Nuclear Science and Technology, v. 15, n. 3, p. 213-221, 1978.
- 041. BAETSLE, L.H. Technology and role of Cs and Sr separation in disposal strategy of high level waste. Vienna, 1985. p. 31-41. (IAEA-TECDOC-337).
- 042. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Feasibility of separation and utilization of ruthenium, rhodium and palladium from high level wastes. Vienna, 1989. (Technical reports series, 308).
- 043. KOURIM, V. Separation of valuable fission products and transuranium elements from radioactive wastes. Centre for Scientific and Technical Information (Czechoslovakia), 1973. p. 47-52. (INIS-mf-936).
- 044. BOCOLA, W.; FRITELLI, L.; GERA, F.; GROSSI, G.; MOCCIA, A.; TODINELLI,
  L. Considerations on nuclear transmutation for the elimination of actinides. In:
  INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of radioactive
  wastes from the nuclear fuel cycle. Mar. 22-26, 1976, Vienna. Proceedings...
  Vienna, 1976. v. 2, p. 211-214.
- 045. TONDINELLI, L. Transmutation or geologic disposal of actinides. In Evaluation of actinide partitioning and transmutation. Vienna: IAEA, 1982. p. 55-61. (Technical reports series, 214).

- 046. TAKASHITA, H.; HARADA, H.;TAKAHASHI, H.; ARONSON, A. Transmutation of long-lived radioactive nuclides. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 797-804.
- 047. RAWLINS, J.A.; WOOTAN, D.W.; KARNESKY, R.A.; MANN, F.M.; SCHULZ,
  W.W. Partitioning and transmutation of long-lived fission products. Richland,
  WA: Westinghouse Hanford Company, 1992. (WHC-SA-1444).
- 048. KONINGS, R.J.M.; ABRAHAMS, K.; FRANKEN, W.M.P.; GRUPPELAAR, H.; KLOOSTERMAN, J.L.; THIJSSEN, P.J.M.; CONRAD, R. Technological aspects of transmutation of technetium and iodine. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1260-1265.
- 049. WIESE; H.W.; KRIEG, B. Comparative Analysis of actinide burning in Multiple recycling FBRs and PWRs. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p.908-915.
- 050. RENARD, A.; MALDAGUE, T.; PILATE, S.; LA FUENTE, A.; JOURNET, J.; THIBAULT, J.; VAMBENEPE, G.; VERGNES, J.; HARISLUR, A.; ROME, M. Actinide recycling in fast and thermal reactors. A viable way to reduce nuclear waste toxicity. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p.1237-1241.
- 051. BURNS, R.E.; HARTLEY, J.N.; LESTER, D.H.; ROBERTS, F.P.; SWANSON, J.L.; WHEELWRIGHT, E.J. Technical and economic feasibility of partitioning Hanford Purex process acid waste. Richland, WA: Battelle Pacific Northwest Labs., 1975. (BNWL-1907).

- 052. VERKERK, B. Actinide partitioning. Arguments against. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle, 22-26 mar. 1976, Vienna. Proceedings... Vienna, 1976. v. 2, p. 225-232. (IAEA-SM-207/41).
- 053. HUNT, B.A.; DWORSCHAK, H. Engineering assessment studies on the JRC's actinides partitioning processes for transmutation. In: SECOND TECHNICAL MEETING ON THE NUCLEAR TRANSMUTATION OF ACTINIDES, 21-24 Apr. 1980, Ispra. Proceedings... Luxembourg: Commission of the European Communities, 1980. p. 257-270.
- 054. DWORSCHAK, H.; FACCNINI, A.; HUNT, B.A.; CAMPAGNA, E.; FORNO, M. Technical-economical evaluation of a process for actinides partitioning from HAW.
  In: SECOND TECHNICAL MEETING ON THE NUCLEAR TRANSMUTATION OF ACTINIDES, 21-24 Apr. 1980, Ispra. Proceedings... Luxembourg: Commission of the European Communities, 1980. p. 271-292.
- 055. BLOMEKE, J.O.; CROFF, A.G.; FINNEY, B.C.; TEDDER, D.W. An overall assessment of actinide partitioning and transmutation for waste management purposes. In: SECOND TECHNICAL MEETING ON THE NUCLEAR TRANSMUTATION OF ACTINIDES, 21-24 Apr. 1980, Ispra. Proceedings... Luxembourg: Commission of the European Communities, 1980. p. 451-469.
- 056. BLOMEKE, J.O.; CROFF, A.G. An assessment of actinide partitioningtransmutation as a waste management concept. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Evaluation of actinide partitioning and transmutation. Vienna, 1982, p. 95-102. (Technical reports series, 214).
- 057. PRUNIER, C.; BOUSSARD, F.; KOCH, L.; COQUERELLE, M. Some specific aspects of homogeneus Am and Np based fuels transmutation through the outcomes of the Superfact experiment in Phenix fast reactor. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 158-163.

- 058. McPHEETERS, C.C.; PIERCE, R.D.; POA, D.S.; MAIYA, P.S. Pyrochemical methods for actinide recovery from LWR spent fuel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1094-1101.
- 059. SAILOR; W.C.; BEARD, C.A. Neutronics analysis for na accelerator-based nuclear waste transmuter. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p.369-376.
- 060. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Status report on actinide and fission product transmutation studies. Vienna, 1997. p. 20-21. (IAEA-TECDOC-948).
- 061. THOMPSON, R. A review of techniques for partitioning highly active waste. Harwell: Chemistry Division Harwell Lab., 1986. (AERE-R 11966).
- 062. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Feability of separation and utilization of caesium and strontium from high level liquid waste. Vienna, 1993. (Technical reports series, 356).
- 063. BIGELOW, J.E.; COLLINS, E.D.; KING, L.J. The "Cleanex" process: a versatile solvent extraction process for recovery and purification of lanthanides, americium and curium. In: NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W.W. Actinide separations. Washington, D.C.: Americam Chemical Society, 1980. p. 147-155. (ACS Symposium Series, 117).
- 064. McISAAC, L.D.; BAKER, J.D.; KRUPA, J.F.; MEIKRANTZ, D.H.; SCHROEDER, N.C.
  Flowsheet development work at the Idaho Chemical Processing Plant for the partitioning of actinides from acidic nuclear waste. In: NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W.W. Actinide separations. Washington, D.C.: Americam Chemical Society, 1980.
  p. 395-410. (ACS Symposium series, 117).
- 065. CECILLE, L.; DWORSCHAK, H.; GIRARDI, F.; HUNT, B. A.; MANNONE, F.; MOUSTY, F. Separation of actinides from Purex-type high active waste raffinates. In:

NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W.W. Actinide separations. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1980. p.427-440. (ACS Symposium series, 117).

- 066. BRESESTI, M. Summary of the activity of the CEC-Joint Research Centre in the field of actinide partitioning and transmutation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Evaluation of actinide partitioning and transmutation, Vienna, 1982. p. 103-121. (Technical report series, 214).
- 067. WEAVER, B.; KAPPELMANN, F.A. 1964. (ORNL-3559) apud NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W.W. Actinide separations. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1980. p. 427-440. (ACS Symposium Series, 117).
- 068. KOCK, G.; KOLARIK, Z.; HAUG, H.; HILD, W.; DROBNIK, S. Recovery of transplutonium elements from fuel reprocessing high-level waste solutions. Karlsruhe, 1972. (KFK-1651).
- 069. LILJENZIN, J.O.; PERSSON, G.; SVANTESSON, I.; WINGEFORS, S. The CTHprocess for HLLW treatment. Part I: General description and Process design. Radiochim. Acta, v. 35, p. 155-162, 1984.
- 070. PERSSON, G.; WINGEFORS, S.; LILJENZIN, J.O.; SVANTESSON, I. The CTH-process for HLLW treatment. Part II: Hot test. Radiochim. Acta, v. 35, p. 163-172, 1984.
- 071. TACHIMORI, S.; NAKAMURA, H.; SATO, A. A study of radiation effects on the extraction of americium(III) with acidic organophosphates. J. Radioanal. Chem., v.50, n. 1-2, p. 143-151, 1979.
- 072. TACHIMORI, S.; SATO, A.; NAKAMURA, H. Extraction of lanthanoids (III) with di-isodecyl phosphoric acid from nitric acid solution. J. Nucl. Sci. Technol., v. 15, n. 6, p. 421-425, 1978.
- 073. TACHIMORI, S.; SATO, A.; NAKAMURA, H. Separation of transplutonium and rare-earth elements by extraction with di-isodecyl phosphoric acid from DTPA solution. J. Nucl. Sci. Technol., v. 16, n. 6, p. 434-440, 1979.

1

- 074. MORITA, Y.; KUBOTA, M. Extraction of pentavalent neptunium with di-isodecyl phosphoric acid. J. Nucl. Sci. Technol., v. 24, n. 3, p. 227-232, 1987.
- 075. KUBOTA, M.; YAMAGUCHI, I.; MORITA, Y.; KONDO, Y.; SHIRAHASHI, K.; YAMAGISHI, I.; FUJIWARA, T. Development of a partitioning process for the management of high-level waste. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. v. 1, p. 588-594.
- 076. YAMAGUCHI, I.; NAKAMURA, H.; KUBOTA, M.; TACHIMORI, S.; SATO, A.; AOYAMA, S. Development of the method for partitioning high-level liquid waste-Construction of the cave and the test apparattus. Tokai: JAERI, 1980. (JAERI-M-9049). (em japonês).
- 077. MORITA, Y.; TANI, S.; KUBOTA, M. Separation of transuranic elements from high-level waste by extraction with diisodecyl phosphoric acid. In: 3RD CONFERENCE ON NUCLEAR FUEL REPROCESSING AND WASTE MANAGEMENT (RECORD'91). Apr. 14-18, 1991, Sendai. Proceedings... Japan Atomic Industrial Forum/Atomic Energy Society of Japan, 1991. p. 348-353.
- 078. KUBOTA, M.; YAMAGUCHI, I.; OKADA, K.; MORITA, Y.; NAKANO, K.; NAKAMURA, H. Partitioning of high-level waste as pretreatment in waste management. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 26, p. 551, 1984.
- 079. YAMAGUCHI, I.; KUBOTA, M.; OKADA, K.; MORITA, Y.; NAKAMURA, H. Development of partitioning method: partitioning test with nuclear fuel reprocessing waste prepared at PNC.2. Tokai: JAERI, 1984. (JAERI-M-84-070). (em japonês).
- 080. MORITA, Y.; KUBOTA, M. Behavior of neptunium in chemical process of partitioning long-lived radionuclides from high-level waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 22, n. 8, p. 658-664, 1985.

- 081. MORITA, Y.; GLATZ, J.-P.; KUBOTA, M.; KOCH, L.; PAGLIOSA, G.; ROEMER, K.; NICHOLL, A. Actinide partitioning from HLW in a continuous DIDPA extraction process by means of centrifugal extractors. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 3, p. 385-400, 1996.
- 082. NAVRATIL, J.D.; THOMPSON, G.H. Removal of actinides from selected nuclear fuel reprocessing wastes. Nucl. Technol., v. 43, p. 136-145, 1979.
- 083. TEDDER, D.D.; FINNEY, B.C.; BLOMEKE, J.O. Actinide partitioning flowsheets. In: NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W.W. Actinide separations. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1980. p. 381-393. (ACS Symposium Series 117).
- 084. JADHAV, A.V.; GOYAL, V.K.; PATTANAIK, S.N.; SHANKARAN, P.S.; PATIL, S.K. Extraction of actinides by dibutyl-N,N-diethylcarbamoylmethylenephosphonate (DHDECMP) from nitric acid solutions. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 82, n. 2, p. 229-245, 1984.
- 085. HORWITZ, E.P.; KALINA, D.G.; KAPLAN, L.; MASON, G.W.; DIAMOND, H. Selected alkyl(phenyl)-N,N-dialkylcarbamoylmethylphosphine oxides as extractants for Am(III) from nitric acid media. Sep. Sci. Technol., v. 17, p. 1261, 1982.
- 086. DANESI, P.R. Solvent extraction in the nuclear industry. In: ALEGRET, S. Developments in Solvent Extraction. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988. p. 207-213.
- 087. HORWITZ, E.P.; SCHULZ, W.W. Application of the TRUEX process to the decontamination of nuclear waste streams. In: INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE (ISEC'86). Sept. 11-16, 1986, München. Proceedings... München: DECHEMA, 1986. v. 1, p. 81-90.
- 088. HORWITZ, E.P.; DIAMOND, H.; KALINA, D.G.; KAPLAN, L.; MASON, G.W. Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide as na extractant for actinides from nitric acid waste. In: INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE. (ISEC'83). ago 26-sep 2, 1983, Denver, Colorado. Proceedings ...

Denver: AIChE, 1983. p. 451-452.

- 089. MATHUR, J.N.; MURALI, M.S.; NATARJAN, P.R. Extraction of actinides from high level waste streams of Purex process using mixtures of CMPO and TBP in dodecane. Bombay: Babha Atomic Research Center, 1992. (BARC/1992/E009).
- 090. OZAWA, M.; NEMOTO, S.; TOGASHI, A.; KAWATA, T.; ONISHI, K. Partitioning of actinides and fission products in higly-active raffinate from Purex process by mixer-settlers. Solv. Extr. Ion Exch., v. 10, n. 5, p. 829-846, 1992.
- 091. NOMURA, K.; KOMA, Y.; NEMOTO, S.; OZAWA, M.; KAWATA, T. Japanese experience in application of the Truex process to high level waste from reprocessing.
  In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 595-600.
- 092. SATO, S.; NISHIDA, K.; KUNO, Y.; MASUI, J.; YAMANOUCHI, T.; YAMAMURA, O. Batchwise distribution studies of actinides in high level liquid waste by the Truex partitioning method. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1015-1017.
- 093. LEONARD R.A., et al. (ANL-85-45), 1985 apud ARAI, K.; YAMASHITA, M.; HATTA, M. Modified Truex process for the treatment of high-level liquid waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 34, n. 5, p. 521-526, 1997.
- 094. ARAI, K.; YAMASHITA, M.; HATTA, M. Modified Truex process for the treatment of high-level liquid waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 34, n. 5, p. 521-526, 1997.
- 095. BAYBARZ, R.D.; WEAVER, B.S.; KINSER, H.B. Isolation of transplutonium elements by tertiary amine extration. Nucl. Sci. Eng., v.17, p. 457-462, 1963.

- 096. WHEELWRIGHT, E.J.; ROBERTS, F.P. The use of alternating DTPA and NTA cationexchange flowsheets for the simultaneous recovery and purification of Pm, Am and Cm. Richland, Washington: Battelle Memorial Institute, 1969. (BNWL-1072).
- 097. KELLEY, J.A. Ion exchange process for separating americium and curium from irradiated plutonium. Aiken, South Carolina: Savannah River Laboratory, 1972. (DP-1308).
- 098. JIAO, R.; ZHU, Y. The separation of americium from fission product rare earths by multistage fractional extraction with 2-ethylhexyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester in the absence of complexing agent. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1004-1007.
- 099. MUSIKAS; C. Actinide-lanthanide group separation using sulfur and nitrogen donor extractant. In: ACTINIDE-LANTHANIDE SEPARATION. Dec 16-22, 1984, Honolulu. Proceedings .... Word Scientific Publishing, 1984. p. 19-30.
- 100. ZHU, Y. J.; CHEN, J.F.; CHOPPIN, G.R. Extraction of americium and fission product lanthanides with Cyanex 272 and Cyanex 301. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 4, p. 543-553, 1996.
- 101. ZHU, Y. The separation of americium from light lanthanides by Cyanex 301 extraction. Radiochim. Acta, v. 68, n. 2, p. 95-98, 1995.
- 102. ZHU, Y.; CHEN, J.; JIAO, R. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 1, p. 61-68, 1996.
- 103. CHEN, J.; JIAO, R.; ZHU, Y. A study on the radiolytic stability of commercial and purified Cyanex 301. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 4, p. 555-565, 1996.

104. SOLE, K.C.; HISKEY, J.B.; FERGUSON, T.L. An assessment of long-term stabilities of Cyanex 302 and Cyanex 301 in sulfuric and nitric acids. Solv. Extr. Ion

Exch., v. 11, n. 5, p. 783, 1993.

- 105. VITARD, X.; MUSIKAS, C.; PASQUIOU, J-Y.; HOEL, P. J. of the Less. Comm. Metals, 122, 275,1986 apud ADNET, J.M; BROSSARD, P.; BOURGES, J. The selective extraction of oxidized minor actinides: a possible route for the actinex program. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1008-1014.
- 106. MUSIKAS, C.; CUILLERDIER, C.; COUTIN, C. 22èmmes Journées des Actinides. Méribel (France), 1992 apud ADNET, J.M.; BROSSARD, P.; BOURGES, J. The selective extraction of oxidized minor actinides: a possible route for the actinex program. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1008-1014.
- 107. ADNET, J.M; BROSSARD, P.; BOURGES, J. The selective extraction of oxidized minor actinides: a possible route for the actinex program. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1008-1014.
- 108. ADNET, J.M. 1992. (CEA-R-5615). apud ADNET, J.M; BROSSARD, P.; BOURGES, J. The selective extraction of oxidized minor actinides: a possible route for the actinex program. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1008-1014.
- 109. YAMANA, H.; MORIYAMA, H. Feasibility of the separation of Americium, Curium and lanthanides by electrolytic amalgamation technique. J. Nucl. Sci.

Technol., v. 34, n. 3, p. 288-297, 1997.

- 110. FERGUSON, D.E; WYMER, R.G.; BROWN, K.B.; MALINAUSKAS, A.P.; SCOTT, C.D.; BROOKSBANK, R.E. Chemical Technology Division Annual Progress Report. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 1975. p. 30-31. (ORNL-5050).
- BOND, W.D.; LEUZE, R.E. Removal of americium and curium from high-level wastes. In: NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W.W. Actinide separations. Washington, D.C.: Americam Chemical Society, 1980. p. 441-453. (ACS Symposium Series 117).
- 112. KOBAYASHI, T.; MORITA, Y.; KUBOTA, M. Development of partitioning method: method of precipitating transuranium elements with oxalic acid. Tokai: JAERI, 1988. (JAERI-M 88-026). (em japonês).
- 113. KONDO, Y.; TAKITSUKA, T. Technology assessment of partitioning process (I). Tokai: JAERI, 1994. (JAERI-M 94-067). (em japonês).
- 114. AKAI, Y.; FUGITA, R. Development of transuranium element recovery from high-level radioactive liquid waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 32, n. 10, p. 1064-1066, 1995.
- 115. KIM, E.H.; CHUNG, D.Y.; KIM, W.H.; SHIN, Y.J.; LEE, E.H.; YOO, J.H. Neptunium oxalate precipitation from the simulated radioactive liquid waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 34, n. 3, p. 283-287, 1997.
- 116. TEDDER, D.W.; FINNEY, B.C.; BLOMEKE, J.O. Actinide partitioningtransmutation program final report. II. Partitioning processes for LWR fuel reprocessing and fabrication plant wastes. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 1980. (ORNL/TM-6982).
- 117. FIDELIS, I.; SIEKIERSKI, S. Separation of heavy rare earths by reversed-phase partition chromatography. J. Chromatog., v. 5, p. 161-165, 1961.
- 118. BAKER, J.D.; GHERKE, R.J.; GREENWOOD, R.C.; MEIKRANTZ, D.H. Rapid separation of individual rare-earth elements from fission products. Radiochim. Acta, v. 28, p.

51-54, 1981.

- 119, WINCHESTER, J.W. Rare earth chromatography using bis-(2-ethyl hexyl) orthophosphoric acid. J. Chromatogr., v. 10, p. 502-506, 1963.
- 120. KOOI, J.; BODEN, R.; WIJKSTRA, J. Separation of americium (curium), berkelium and californium by extraction chromatography. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 26, p. 2300-2302, 1964.
- 121. FIDELIS, I.; SIEBIERSKI, S. Uses of 2-ethylhexylphenylphosphonic acid in reversed phase partition chromatography. J. Chromatogr., v. 17, p. 542-548, 1965.
- 122. HUFF, E.A. Partition chromatographic studies of americium, ytrium and the rare earths in the tricaprylmethyammonium thiocyanate-ammonium thiocyanate system. J. Chromatogr., v. 27, p. 229-236, 1967.
- 123. HORWITZ, E.P.; BLOOMQUIST, C.A. A.; ORLANDINI, K.A.; HENDERSON, D.J. The separation of milligram quantities of americium and curium by extraction chromatography. Radiochim. Acta, v. 8, p. 127-132, 1967.
- 124. MARTELLA, L.L.; NAVRATIL, J.D. Recovery of uranium from mixed plutonium-uranium residues by na extraction chromatography process. Golden, Colorado: Rockwell International, 1982. p. 1-10. (RFP-3289).
- 125. MUSCATELLO, A.C.; NAVRATIL, J.D. Removal of heavy elements in waste disposal. Golden, Colorado: Rockwell International, 1985. (RFP-3865).
- 126. MUSCATELLO, A.C. Plutonium removal from nitric acid waste streams. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, v. 128, n. 6, p. 463-477, 1988.
- 127. KOSYAKOV, V.N.; YERIN, E. A. Separation of transplutonion and rare-earth elements by extraction with HDEHP from DTPA solutions. J. Radioanal. Chem., v. 43, p. 37-51, 1978.

- 128. HORWITZ, E.P.; BLOOMQUIST, A. A.; HENDERSON, D.J. The extraction chromatography of californium, einsteinium, and fermium with di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 31, n. 1149-1166, 1969.
- 129. HORWITZ, E.P.; BLOOMQUIST, A. A.; HENDERSON, D.J. The extraction chromatography of americium, curium, berkelium and californium with di(2ethylhexyl)orthophosphoric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 31, p. 3255-3271, 1969.
- HORWITZ, E.P.; BLOOMQUIST, A. A. High speed-high efficiency separation of the transplutonium elements by extraction chromatography. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 35, p. 271-284, 1973.
- 131. ALFORD, C. E.; NAVRATIL, J.D. Evaluation of extration chromatography for americium recovery. Golden, Colorado: Rockwell International, 1977. (RFP-2625).
- 132. LOUIS, R.E.; DUYCKAERTS, G. Some parameters affecting the extraction chromatographic performance of TBP impregnated macroporous XAD-4 columns for Am(III)-Eu(III) separations. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 2, p. 305-315, 1984.
- 133. LOUIS, R. E.; DUYCKAERTS, G. Some parameters affecting column distribution ratios of Am(III) and Eu(III) and column resolution of TBP impregnated macroporous XAD-4 polymers. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 90, n. 1, p. 105-112, 1985.
- BENZI, P.; VOLPE, P.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C. Liquid-solid extraction of
   ²⁴⁴Cm with ligand-loaded resins. Radiochim. Acta, v. 48, p. 45-47, 1989.
- 135. BLAHA, S. L.; CLAUDE, L.J.; CONARY, G. C.; PAINE, R. T.; THOMAS, K. W. Extractions with a carbamoylmethylphosphonate functionalizad polymer. Radiochim. Acta, v. 48, p. 59-64, 1989.
- 136. MATHUR, J. N.; MURALI, M. S.; NATARAJAN, P. R. Uptake of actinides and lanthanides from nitric acid by bihexil-N, N-diethylcarbamoylmethylphosphate adsorbed on chromosorb. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 162, n. 1, p. 171-178, 1992.

Į.

- 137, KIMURA, T. Extraction chromatography in the TBP-HNO3 system. I. Extraction behaviour of Th(IV) and U(VI) with the TBP/XAD-4 resin, J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 141, n. 2, p. 295-306, 1990.
- 138. TAKESHITA, K.; KUMAGAI, M.; TAKASHIMA, Y. Development of extraction chromatographic method for removal of radioactive liquid wastes. In: 3RD CONFERENCE ON NUCLEAR FUEL REPROCESSING AND WASTE MANAGEMENT (RECORD'91). Apr. 14-18, 1991, Sendai. Proceedings... Japan Atomic Industrial Forum/Atomic Energy Society of Japan, 1991. v. 2, p. 756-760.
- 139 . AKATSU, J.; KIMURA, T. Extraction chromatography in the DHDECMP(XAD-4)-HNO₃ system. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 141, n. 1, p. 195-203, 1990.

140. MATHUR, J. N.; MURALI, M. S.; IYER, R. H. Partitioning of actinides from acid waste solutions of purex origin using CMPO. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), Sep 12-17, 1993, Seattle. **Proceedings ...** La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993.

- 141. MATSUDA, H.T.; FELINTO; M.C.F.C.; YAMAURA, M.; KUADA, T.A. Estudo do efeito sinergistico no sistema de cromatografia de extração TBP/TOPO. Aplicação na partição de actinideos no rejeito de alta atividade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 34. out. 1994, Porto Alegre. Anais ... Porto Alegre: ABQ, 1994. p. 228. (resumo).
- 142. FELINTO, M.C.F.C.; MATSUDA, H.T.; KUADA, T.A.; YAMAURA. M. Utilização de cromatografia de extração para recuperação de elementos actinideos dos rejeitos de alta e média atividades. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 18. 30 maio-2 junho/1995, Caxambů, 1995. Anais ... São Paulo: SBQ, 1995. (resumo).
- 143. YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T. Actinides and fission products extraction behavior in TBP/XAD7 chromatographic column. J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 224, n. 1-2, p. 83-87, 1997.
- 144. INOUE, T.; SAKATA, M.; MIYASHIRO, H.; MATSUMURA, T.; SASAHARA, A.; YOSHIKI, N. Development of partitioning and transmutation technology for longlived nuclides. Nucl. Technol., v. 93, p. 206-220, 1991.

- 145. HIJIKATA, T.; SAKATA, M.; MIYASHIRO, H.; KINOSHITA, K.; HIGASHI, T.; TAMAI, T. Development of pyrometallurgical partitioning of actinides from high level radioactive waste measurement of distribution coefficients of uranium, neptunium and rare earth elements between monten chlorides and liquid cadmium system. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS (Global'93), Sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993. p. 1074-1079.
- 146. AKAI, Y.; FUJITA, R. Development of transuranium element recovery from highlevel radioactive liquid waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 33, n. 10, p. 807-809, 1996.
- 147. MOYER, B.A.; BONNESEN, P.V.; SACHLEBEN, R.A.; LEONARD, R.A.;
  CONNER, C.; LUMETTA, G.L.; TODD, T.A.; WOOD, D.J. Fission product solvent extraction. In: TECHNICAL EXCHANGE MEETING ON EFFICIENT SEPARATION AND PROCESSING CROSSCUTTING PROGRAM. Mar 17-19, 1998, Augusta, GA, Proceedings ... p. 49-55.
- 148. BEARD, S.J.; SCHMIDT, W.C. Purex plant test of the cesium nickel ferrocyanide process. Richland, WA: General Electric, 1962. (U.S.AEC Report HW 75051).
- 149. RICHARDSON, G.L. Recovery of strontium from stored Purex waste by lead sulfate carrier precipitation-pilot plant studies. Richland, WA: Pacific Northwest Lab., 1965. (U.S.AEC Report BNWL-4).
- 150. ZOUAD, S.; LOOS-NESKOVIC, C.; GARNIER, E.; JEANJEAN, J.; FEDOROFF,
  M. Recovery of fission products by fixation on inorganic adsorbents. In:
  WILLIAMS, P.A.; HUDSON, M.J. Recent Developments in Ion-Exchange 2.
  New York, N.Y.: Elsevier, 1990.
- 151. BAESTLE, L.H. Technology and role of Cs and Sr separation in disposal strategy of high level waste. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Technical

committee meeting on inorganic ion exchangers and adsorbents for chemical processing in the nuclear fuel cycle. 12-15 June 1984, Vienna. **Proceedings** ... Vienna, 1985. p. 31-41. (IAEA-TECDOC-337).

- 152. RAIS, J.; SELUCKY, P.; KYRS; M. Extraction of alkali metals into nitrobenzene in the presence of univalent polyhedral borate anions. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 38, p. 1376-1378, 1976.
- 153. SELUCKÝ, P.; VANURA, P.; RAIS, J.; KYRS; M. A rapid method for the separation of ⁹⁰Sr for its determination in a mixture with long-lived fission products.
  Radiochem. Radioanal. Letters, v. 38, n. 4, p. 297-302, 1979.
- 154. SCHULZ, W.W. & BRAY, L.A. Solvent extraction recovery of byproduct ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from HNO₃ solutions-A technology review and assessment. Sep. Sci. Technol., v. 22, n. 2-3, p. 191-214, 1987.
- 155. LAW, J.D.; HERBST, R.S.; TODD, T.A. Collaborative flowsheet development studies using cobalt dicarbollide and phosphine oxide for the partitioning of radionuclides from Idaho Chemical Processing Plant high-activity liquid waste with centrifugal contactors. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON NUCLEAR AND HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT (SPECTRUM'96). Aug 18-23 1996, Seattle, WA. Proceedings ... La Grange Park, IL: American Nuclear Society, 1996. v. 3, p. 2308-2313.
- 156. PEDERSEN, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. J. American Chemical Society. v. 89, n. 26, p. 7017-7036, 1967.
- 157. HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L.; FISHER, D.E. Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-6 and its derivatives. Solvent Extr. and Ion Exch., v. 8, n. 4-5, p. 557-572, 1990.
- 158. BLASIUS, E.; KLEIN, W.; SCHON, U. Separation of strontium from nuclear waste solutions by solvent extraction with crown ethers. J. Radianal. Nucl. Chem., Articles, v. 89, n. 2, p. 389-398, 1985.

- 159. DRAYE, M.; LE BUZIT, G.; FOOS, J.; GUY, A.; LECLERE, B.; DOUTRELUINGNE, P.; LEMAIRE, M. A recovery process of strontium from acidic nuclear waste streams. Separ. Sci. Technol., v. 32, n. 10, p. 1725-1737, 1997.
- 160. HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L.; FISHER. D.E. SREX: a new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams. Solv. Extr. Ion Exch., v. 9, n. 1, p. 1-25, 1991.
- 161. LUMETTA, G.J.; WAGNER, M.J.; CARLSON, C.D. Actinide, Strontium, and Cesium Removal from Hanford Radioactive Tank Sludge. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 1, p. 35-60, 1996.
- MOYER, B.A.; DENG, Y.; SUN, Y.; SACHLEBEN, R.A.; BATRA, A.K.;
  ROBINSON, R.B. Extraction of cesium nitrate from concentrated sodium solution with 21-crown-7 ethers. Selectivity and equilibrium modeling. Solv. Extr. Ion Exch., v. 15, n. 5, p. 791-810, 1997.
- 163. DOZOL, J.-F. Possible applications of crown-ethers to metal extraction using liquid membrane technology, A literature survey. In: L. Cecille, M. Casarci and L. Pietrelli. New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 163-172.
- 164. DOZOL, J.F.; CASAS, J.; SASTRE, A.M. Application of crown-ethers to caesium and strontium removal from Marcoule reprocessing concentrate. In: L. Cecille, M. Casarci and L. Pietrelli. New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 173-185.
- DIETZ, M. L.; HORWITZ, E.P.; RHOADS, S.; BARTSCH, R.A.; KRZYKAWSKI,
   J. Extraction of cesium from acidic nitrate media using macrocyclic polyethers: the role of organic phase water. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 1, p. 1-12, 1996.
- 166. BLASIUS, E.; NILLES, K.-H. The removal of cesium from medium-active waste solutions. I. Evaluation of crown ethers and special crown-ether adducts in the solvent extraction of cesium. Radiochim. Acta, v. 35, p. 173-182, 1984.

- 167. McDOWELL, W.J.; CASE, G.N.; McDONOUGH, J.A.; BARTSCH, R.A. Selective extraction of cesium from acidic nitrate solutions with didodecylnaphthalenesulfonic acid synergized with bis(tert-butylbenzo)-21-crown-7. Anal. Chem., v. 64, p. 3013-3017, 1992.
- 168. CASNATI, A.; POCHINI, A.; UNGARO, R.; UGOZZOLI, F.; ARNAUD, F.; FANNI, S.; SCHWING, M.-J.; EGBERINK, R.J.M.; DE JONG, F.; REINHOUDT, D.N. Synthesis, complexation, and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: a new class of cesium selective ionophores. J. Am. Soc., v. 117, p. 2767-2777, 1995.
- 169. HAVERLOCK, T.J.; BONNESEN, P.V.; SACHLEBEN, R.A.; MOYER, B.A. Aplicability of a calixarene-crown compound for the removal of cesium from alkaline tank waste. Radiochim. Acta, v. 76, p. 103-108, 1997.
- 170. MOYER, B.A.; BONNESEN, P.V.; SACHLEBEN, R.A.; LEONARD, R.A.; LUMETTA,
  G.L. Solvent extraction of radioanuclides from aqueous tank waste. In: EFFICIENT
  SEPARATIONS AND PROCESSING CROSSCUTTING PROGRAM 1997 TECHNICAL
  EXCHANGE MEETING. Jan. 28-30, 1997, Gaithersburg, Maryland. Proceedings ...
  Richland, WA: Pacific Northwest national Lab., 1997. p. 4.5-4.11. (PNNL-AS-28461).
- 171. MOYER, B.A.; SACHLEBEN, R.A.; BONNESEN, P.V. Process for extracting technetium from alkaline solutions. U.S. Patent 5,443,731. Aug 22, 1995.
- 172. SMUTEK, W. & LADA, W.A. Separation of alkali metals by extraction chromatography using polyethers. Radiochem. Radioanal. Lett., v. 30, p.199-208, 1977
- 173. LADA, W.A.; SMUTEK, W. Separation of alkali earth metals by extraction chromatography using dibenzo-18-crown-6. Radiochem. Radioanal. Letters, v. 34, n. 1, p. 41-50, 1978.
- 174. SMUTEK, W.; LADA, W.A. Separation of alkali and alkaline earth metals by polyethers using extraction chromatography. Effect of diluent. J. Radioanal. Chem., v. 50, p. 169-178, 1979.

- 175. KREMLIAKOVA, N.Y.; NOVIKOV, A.P.; MYASOEDOV, B.F. Extraction chromatographic separation of radionuclides of strontium, cesium and barium with the use of TVEX-DCH18C6. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, v. 145, n. 1, p. 23-28, 1990.
- 176. PEIMLI, E. Extraction chromatography of Cs and Na using crown ethers loaded on a solid support. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, v. 144, n. 1, p. 9-15, 1990.
- 177. HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L.; FISHER, D.E. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. Anal. Chem., v. 63, n. 5, p. 522-525, 1991.
- HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L.; CHIARIZIA, R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, v. 161, n. 2, p. 575-583, 1992.
- 179. VALDA, N.; GHODS-ESPHAHANI, A.; COPPER, E.; DANESI, P.R. Determination of radiostrontium in soil samples using a crow ether. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, v. 162, n. 2, p. 307-323, 1992.
- 180. HORWITZ, E.P.; CHIARIZIA, R.; DIETZ, M.L. A novel strontium-seletive extraction chromatographic resin. Solv. Extr. Ion Exch., v. 10, n. 2, p. 313-336, 1992.
- 181. GJEÇI, E. Analysis of ⁹⁰Sr in environmental and biological samples by extraction chromatography using a crown ether. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, v. 213, n. 3, p. 165-174, 1996.
- 182. BEARD, S.J.; SCHMIDT, W.C. Purex plant test of the cesium phosphotungstate process. Richland, WA: General Electric, 1964. (HW 81092).
- 183. LEHTO, J.; PUUKKO, E.; JAAKKOLA, T. Separation of cesium from a nuclear waste solution by precipitation with sodium hexanitrocobaltate and tungstophosphoric acid. Radiochim. Acta, v. 38, p. 53-56, 1985.

- 184. BRAY, L.A.; VAN TUYL, H.H. Laboratory development of a carrierprecipitation process for the recovery of strontium from Purex wastes. Richland, WA: General Electric, 1961. (HW-69534).
- 185. BRAY, L.A.; LUST, L.F.; MOORE, R.L.; ROBERTS, F.P.; SMITH, F.M.; VAN TUYL, H.H.; WHEELWRIGHT, E.J. Recovery and purification of multikilocurie quantities of fission-product strontium by cation exchange. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, v. 60, p. 9-19, 1964.
- 186. RIBAS, F.J.; ABRÃO, A.; LIMA, F.W. Concentration and purification of cesium137 from fission products. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1965.
  (PUBLICAÇÃO-IEA-109).
- 187. KUBOTA, M.; NAKAMURA, J.; AMANO, H. Cation-exchange separation of cesium-137, strontium-90 and rare earths in nuclear fuel reprocessing waste. J. Nucl. Sci. Technol., v. 15, n. 1, p. 24-31, 1978.
- 188. MIMURA, H.; AKIRA, K. Separation of heat-generating nuclides from high-level liquid wastes through zeolite columns. J. Nucl. Sci. Technol., v. 31, n. 5, p. 463-469, 1994.
- 189. BORTUN, A.I.; BORTUN, L.N.; STEPIN, A.A.; PEKHAMKINA, N.P. ¹²⁷Cs sorption on granular inorganic ion-exchangers based on titanium and zirconium hydroxophosphates. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, v. 174, n. 2, p. 279-289, 1993.
- BENGTSSON, G.B.; BORTUN, A.I.; STRELKO, V.V. Strontium binding properties of inorganic adsorbents. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, v. 204, n. 1, p. 75-82, 1996.
- 191. MIMURA, H.; LETHO, J.; HARJULA, R. Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides. J. Nucl. Sc. Technol., v. 34, n. 6, p. 607-609, 1997.
- 192. KARETA, V.I.; GRIVKOVA, A.I.; ARTEMOVA, T.N.; MIZINA, L.I.; KRASAVINA, E.P. A study of the properties of hexacyanoferrate sorbents and their

use for sorption of caesium and strontium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Waste treatment and immobilization tecnologies involving inorganic sorbents. Vienna, 1997. p. 193-203 (IAEA-TECDOC-947).

- 193. VESELÝ, V.; PEKÁREK, V. Synthetic inorganic ion-exchangers-I. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. **Talanta**, v. 19, p. 219-262, 1972.
- 194. SZIRTES, L. The effect of gamma radiation on various inorganic ion exchangers. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Inorganic ion exchangers and adsorbents for chemical processing in the nuclear fuel cycle. Vienna, 1985. p. 19-29. (IAEA-TECDOC-337).
- 195. VAN SO, L.; SZIRTES, L. Investigation of silica gel supported inorganic ion exchangers. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 99, n. 1, p. 45-54, 1986.
- 196. GANZERLI-VALENTINI, M.T.; STELLA, R.; MAGGI, L.; CICERI, G. Copper hexacyanoferrate (II) and (III) as trace cesium adsorbers from natural waters. J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic., v. 114, n. 1, p. 105-112, 1987.
- 197. MOSKVIN, L.N.; MIROSHNIKOV, V.A.; MEL'NIKOV, G.K.; SLUTSKII, G.K. Separation of rubidium and cesium on zirconyl phosphate sintered with polytetrafluoroethylene. Soviet Radiochem., v. 16, p. 45-48, 1974.
- 198. WATARI, K.; IMAI, K.; IZAWA, M. Isolation of ¹³⁷Cs with copper ferrocyanideanion exchange resin. J. Nucl. Sci. Technol., v. 4, n. 4, p. 190-194, 1967.
- 199. WATARI, K.; IMAI, K.; IZAWA, M. Study of multi-loaded metal salt-ion exchange resins. (I) Multi-loaded nickel ferrocyanide-anion exchange resin and nickel ferrocyanide.calcium phosphate-anion exchange resin. J. Nucl. Sci. Technol., v. 6, n. 9, p. 522-525, 1969.
- 200. MORI, R.; YAMAGUCHI, I.; KUBOTA, M. Development of partitioning method: dynamic adsorption characteristics of titanic acid and zeolite mixed column for Sr and Cs ions. Tokai: JAERI, 1986. (JAERI-M-86-013). (em japonês).

- 201. ZOUAD, S.; LOOS-NESKOVIC, C.; FEDOROFF, M. Decontamination of liquid radioactive wastes by fixation on inorganic exchangers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF NUCLEAR FUEL REPROCESSING AND WASTE MANAGEMENT (RECORD'87). 1987. Proceedings... p. 759-764.
- 202. ABOU-JAMOUS, J.K. Radioactive waste treatment using natural syrian bentonite.
   J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, v. 162, n. 2, p. 325-338, 1992.
- 203. SMITH, J.R.; ROBB, W.; JACOBS, J.J. Cation exchange on ammonium molybdophosphate-I. The alkali metals. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 12, p. 104-112, 1959.
- 204. SMITH, J.R. Ion exchange on ammonium molybdophosphate-III. Preparation and properties of coarse ammonium heteropolyacid salts. J. Inorg. Nucl. Chem. v. 27, p. 227-232, 1965.
- 205. KRTIL, J. Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids-II. Separation of rubidium and caesium on ammonium phosphotungstate. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 19, p. 298-303, 1961.
- 206. ALBERT, G.; GRASSIN, G. Chromatographic separation of alkali metal ions on paper impregnated with ammonium molybdophosphate. J. Chromat., v. 4, p. 423-425, 1960.
- 207. ALISON, G.M.; FERGUSON, R.A.; MCLAUGHIN, D. The use of ammonium molybdophosphate for the determination of fission products. 1. The determination of Cs-137 in solutions of irradiated fuel. Chalk River: Atomic Energy of Canada, 1962. (RRL-1069, AECL-1448).
- 208. TERADA, K.; HAYAKAWA, H.; SAWADA, K.; KIDA, T. Silica gel as a support for inorganic ion-exchangers for the determination of caesium-137 in natural waters. Talanta, v. 17, p. 955-963, 1970.
- 209. CALETKA, R.; KONECNY, C. Adsorption properties of ammonium

molybdophosphate supported in pores of silica gel. Radiochem. Radioanal. Lett., v. 12, p. 325-329, 1972.

- 210. DOLEZAL, J.; STEJSKAL, J.; TYMPL, M.; KOURIM, V. Improved inorganic ionexchangers. II. Ammonium molybdophosphate-silica gel system. J. Radioanal. Chem., v. 21, p. 381-387, 1974.
- 211. MOSKVIN, L.N.; MELEINIKOV, V.A. Isolation of radioactive cesium on ammonium phosphomolybdate with polytetrafluoroethylente as binder. Soviet Radiochem., v. 16, p. 49-51, 1974.
- 212. STEJSKAL, J.; SOUKUP, J.; SOLEZAL, J.; KOURIM, V. Improved inorganic ionexchangers.I. Systems with organic polymers as binding materials. J. Radioanal. Chem., v. 21, p. 371-379, 1974.
- 213. MATSUDA, H.T. Nova técnica para a síntese de fosfomolibdato de amônio: precipitação em resina como suporte. Aplicação em colunas cromatográficas para a recuperação de césio-137. São Paulo: 1974. Tese (Doutoramento) - Instituto de Energia Atômica.
- 214. NAKAOKA, A.; YOKOYAMA, H.; FUKUSHIMA, M.; TAKAGI, S. Rapid determination method of radiocesium in sea water by cesium-selective resin. J. Radioanal. Chem., v. 56, n. 1-2, p. 13-24, 1980.
- 215. ZHAOXIANG, S.; ZHIGANG, T.; ZUN, H.; ZHENGHAO, L.; HAOMIN, W.; TAIHUA, L.; BOLI; L. Recovery of cesium-137 from radioactive waste solutions with a new complex inorganic ion exchanger. In: Inorganic Ion Exchangers and Adsorbents for Chemical Processing in the Nuclear Fuel Cycle. Vienna, 1985. p.213-222. (IAEA-TECDOC-337).
- 216. MURTHY, G.S.; REDDY, V.N.; SATYANARAYANA, J. Isolation of caesium from fission product solution on new inorganic exchangers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND TECHNOLOLGY EXHIBITION ON FUTURE NUCLEAR SYSTEMS: EMERGING FUEL CYCLES AND WASTE DISPOSAL OPTIONS

(Global'93), sep 12-17, 1993, Seattle. Proceedings ... La Grauge Park, American Nuclear Society, 1993, p. 998-1003, 1993.

- 217. MILLER, C.J.; OLSON, A.L.; JOHNSON, C.K. Cesium absorption from acidic solutions using ammonium molybdophosphate on a polyacrylonitrile support (AMP-PAN). Separ. Sci. Technol., v. 32, n. 1-4, p. 37-50, 1997.
- 218. ABRÃO, A. Operações de troca iônica. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1972.
- 219. KRTIL, J.; CHAVKO, M. Ion exchange properties of ammonium salts of heteropolyacids. VII. Sorption of ¹³⁷Cs and ⁹⁶Rb on acid normal ammonium and thallors of phosphotungstic and phosphomolybdic acid. J. Chromatography, v. 27, p. 460-473, 1967-.
- 220. KRAUSS, K.A.; PHILLIPS, H.O. Cation exchange properties of Zr-phosphate. J. Am. Chem. Soc., v. 78, p. 694-695, 1956.
- 221. JONES, Y.M. Preliminary study of cesium sorption from acid waste solutions utilizing phosphate exchanger. Richard, WA: Pacific Northwest Lab., 1966. (BNWL-270).
- 222. VAN WACER, J.R. Phosphorus and compounds. New York, N.Y. Wiley Interscience Publishers, 1958. v.1, p. 560-569.
- 223. LEE, J.D. Química Inorgânica. Um Novo Contexto. Rio de Janeiro, RJ: Edgard Blücher, 1980. p. 324-335.
- 224. COTTON, F.A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. New York, N.Y.: Willey, 1980.
- 225. TYTKO, K.H.; GLEMSER, O. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., v. 19, p. 239, 1976 Apud COTTON, F.A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. New York, N.Y.: Willey, 1980. p. 856.

I.

- 226. HEALEY, T.V. Heteropoly salts. Part III: Some alkali mixed salts of heteropoly acids and their correlation with base exchange properties. Radiochim. Acta, v. 3: p. 106-115, 1964.
- 227. BRAUN, T. & GERSINI, G. (Eds.). Extraction Chromatography. J. Chromatography Library, v. 2, New York, N.Y.: Elsevier, 1975.
- 228. SWALLOW, A.J. Radiation chemistry of organic compounds. London: Pergamon Press, 1960. p. 282.
- 229. KOOI, J. Application of extraction chromatography in the processing of irradiated americium. Radiochim. Acta, v. 5, p. 91-99, 1966.
- 230. HALáSZ, I.; NAEFE, M. Influence of column parameters on peak broadening in high pressure liquid chromatography. Anal. Chem., v. 44, p. 76-84, 1972.
- 231. NOGARE, S.D.; CHIU, J. A study of the performance of packed gas chromatography columns. Anal. Chem., v. 34, p. 890-896, 1962.
- 232. HERRMANN, E. Beitrag zur trennung von seltenerden durch extraktionschromatographie mit di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP).I.Silicagel als tragermaterial für die stationäre phase. J. Chromatog., v. 38, p. 498-507, 1968.
- 233. HAMLIN, A.G.; ROBERTS, B.J.; LOUGHLIN, W.; WASKER, S.G. Separation of uranium by reversed-phase partition chromatography on a KEL-F column. Anal. Chem., v. 33, p. 1547-1554, 1961.
- 234. SOCHACK, R.J.; SIEKIERSKI, S. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexil) orthophosphoric acid as the stationary phase-Part I. Separation of rare earths. J. Chromatogr., v. 16, p. 376-384, 1964.
- 235. SIEKIERSKI, S.; SOCHACKA, R.J. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexyl) ortophosphoric the heigt of the plate. J. Chromatog., v. 16, p. 385-395, 1964.

- 236. MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. Química Orgânica. 8. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. p. 662.
- 237. KINARD, W.F. MCDOWELL, W.J. Crown ethers as size-selective synergists in solvent extraction systems: a new selectivity parameter. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 43, n. 11, p. 2947-2953, 1981.
- 238. DIETZ, M.L.; HORWITZ, E.P.; JENSEN,M.P.; RHOADS, S.; BARTSCH, R.A.; PALKA, A.; KRZYKAWSKI, J.; NAM, J. Substituent effects in the extraction of cesium from acidic nitrate media with macrocyclic polyethers. Solv. Extr. Ion Exch., v. 14, n. 3, p.357-384, 1996.
- 239. GEROW, I.H.; SMITH Jr, J.E.; DAVIS Jr., M.W. Extraction of Cs⁺ and Sr²⁺ from HNO₃ solution using macrocyclic polyethers. Separ. Sci. Technol., v. 16, n. 5, p. 519-548, 1981.
- 240. HIRAOKA, M. Crown compounds: their characteristics and applications. Tokyo: Kodansha, 1982. p. 72-73.
- 241. SCHULZ, W.W.; NAVRATIL, J.D. Science and technology of tributyl phosphate. v.I: Synthesis, properties, reactions and analysis. Boca Raton, Flórida: CRC, 1984.
- 242. PATIL, K.; RAMAKRISHNA, V.V.; AVADHANY, G.V.; RAMANIAH, M.V. Some studies on the TBP extraction of actinides. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 35, p. 2537-2545, 1973.
- 243. MATHUR, J.N.; MURALI, M.S.; NATARAJAN, P.R. Extraction of Actinides and Fission Products by Octyl(phenyl)-N,N-Diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide from Nitric Acid Media. **Talanta**, v. 39, n. 5, p. 493-496, 1992.
- 244. COHEN, V.H., MATSUDA, H.T., ARAÚJO, B.F. E ARAÚJO, J.A. Determinação potenciométrica de urânio em soluções simuladas do processo Purex por acidimetria.
  In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 24. out. 10-15, 1983, São Paulo.
  Anais ... São Paulo: ABQ, 1983-1984. v. 34/35, p. 55-60.

- 245. ARAÚJO, I.C. Controle analítico dos agentes redutores na partição urânio/plutônio no processo Purex. São Paulo: 1995. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. p. 56-65.
- 246. ARAÚJO, I.C., MATSUDA, H.T., ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Separação de microquantidades de urânio de efluentes radioativos e sua determinação espectrofotométrica com DBM. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 26. out. 6-10, 1985, Fortaleza. Anais ... ABQ. p. 70. (INIS-BR-456). (resumo).
- 247. YAMAURA, M.; GONÇALVES, M.A.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F. Técnicas de eletrodeposição e evaporação aplicadas à preparação de fontes de ²³⁹Pu. Determinação por espectrometria alfa. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 14. 9-13 out. 1989, São Paulo. Anais ... São Paulo: ACIESP, 1990. v.2, p. 247-246. (Pub. ACIESP, n.66).
- 248. YAMAURA, M.; MATSUDA, H. T.; ARAÚJO, B. F. Controle analítico do ²³⁷Np em soluções aquosas do processo Purex. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 4. 5-9 jul. 1992, Rio de Janeiro. Anais ... Rio de Janeiro, RJ: ABEN, 1992. v. 1, p. 243-246.
- 249. YAMAURA, M.; MATSUDA, H. T.; ARAÚJO, B. F. Determinação dos estados de oxidação do plutônio em soluções do processo Purex por espectrometria alfa. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 18. 16-18 nov. 1993, São Paulo. Anais ... São Paulo: ACIESP, 1994. v. 1, p. 73-86. (Pub. ACIESP, n.89).
- 250. YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T. Separação de ¹³⁷Cs com o trocador fosfotungstato de amônio-Amberlite Ira-900. In: VI CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 6. 27-31 out. 1996, Rio de Janeiro. Anais ... Rio de Janeiro, RJ: ABEN, 1996. (em CD-ROM)
- 251. NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 - 45 cm⁻¹). New York, N.Y.: Academic, 1997. v. 4, p. 346-347.

OMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEP

- 252. L. CECILLE; D. LANDAT; M. Le STANG; F. MANNONE. Separation of actinides from high-activity nuclear wastes by solvent extraction. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 1977. P. 18-36. (ORNL-tr-4576).
- 253. BION, L. Etude de la stabilisation de l'uranium(IV), par formation d'un complexe avec un ligand hétéropolyanion, en vue de son analyse différée dans le temps. Commissariat a L'energie Atomique, 1995. (CEA-R-5711).