

O ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ACTINÍDEOS E DOS LANTANÍDEOS NO SISTEMA CMPO-TBP/XAD7 EM MEIO ÁCIDO E EM MEIO COMPLEXANTE

Mitiko Yamaura e Harko T. Matsuda

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, SP, Brasil
Fax(011)816-9325

RESUMO

Estudou-se o comportamento de extração dos actinídeos e dos lantanídeos na resina CMPO-TBP/XAD7 em vários meios. Determinaram-se as razões de distribuição de U, Np, Pu, Am, Eu e Ce em oxalato de amônio, DTPA e meio ácido nítrico, clorídrico e oxálico. Baseado nos resultados, propõe-se a separação sequencial dos actinídeos retidos na coluna mediante eluição seletiva.

I. INTRODUÇÃO

Os compostos organofosforados bifuncionais do tipo dialquil-N,N-dietilcarbamoilmetileno fosfonato $[(RO)_2-PO-CH_2-CO-N(R)_2]$ (mais comumente conhecidos como compostos CMP) e os óxidos de fosfina tem despertado grande interesse como agentes extratores na partição dos lantanídeos e actinídeos de rejeito de alta atividade [1, 2]. Esses compostos apresentam grande afinidade pelos lantanídeos e actinídeos tri, tetra e hexavalentes em soluções nítricas concentradas. Essa afinidade por metais em meio altamente ácido deve-se à protonação do grupo CO-N formando CO-NH⁺. Desse modo, o grupo P=O permanece parcialmente livre para formar quelatos com os actinídeos e lantanídeos diferindo do fosfato de tri-n-butila (TBP), onde o HNO₃ extraído interage com a parte amida da molécula. Dentre eles, os óxidos de fosfina são os que apresentam as melhores características, em particular, o óxido de octil(fenil)-N,N-di-isobutil-carbamoilmetilfosfina (CMPO).

A literatura cita vários estudos sobre o uso de compostos bifuncionais na partição de rejeito de alta atividade [3,4,5], porém, existe pouca bibliografia sobre o comportamento desses compostos na separação de actinídeos e lantanídeos de meios complexantes.

O presente trabalho apresenta os estudos de distribuição dos actinídeos e lantanídeos em vários meios ácidos e meios complexantes, utilizando-se um material cromatográfico constituído de CMPO-TBP/XAD7. Baseado nos fatores de separação propõe-se um processo alternativo de separação de lantanídeos dos actinídeos de rejeito radioativo e posterior separação sequencial dos actinídeos da coluna mediante eluição seletiva.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes. Óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO), doação (Alemanha).

Fosfato de tri-n-butila (TBP), Merck, com grau de pureza 99%, previamente lavado com solução de Na₂CO₃ 0,5% e água destilada para a remoção dos produtos de degradação do mesmo.

Resina Amberlite XAD7, 35-65 mesh, Rohm e Haas Co., EUA, lavada com água e metanol para remoção de conservantes e monômeros.

Traçadores radioativos de ²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am, em meio nítrico fornecidos pelo Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra. O traçador de ²³⁷Np foi tratado com solução de sulfamato ferroso ~0,015mol/L e nitrato de hidroxilamina ~0,22mol/L para garantir somente a presença dos íons Np(IV). O ²³⁹Pu foi utilizado sem ajuste do estado de oxidação.

Traçadores radioativos de ¹⁵²Eu e ¹⁴¹Ce fornecidos pela TFR/IPEN-SP, Brasil.

Solução de nitrato de hidroxilamina obtida por percolação da solução de cloridrato de hidroxilamina, Merck, na coluna contendo a resina Amberlite Ira900(NO₃).

Os demais reagentes utilizados foram de marca Merck, com grau de pureza analítica.

Equipamento. Sistema de detecção alfa, modelo 576, acoplado ao analisador multicanal Spectrum Master, modelo 920A, Ortec Inc. Co., EUA.

Detector NaI(Tl) acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918A, Ortec Inc. Co., EUA.

Procedimento.

Preparação da Resina Cromatográfica. Contactou-se durante 15 minutos, com agitação, 4 mL de solução CMPO 0,75mol/L em TBP e 6 g de XAD7 previamente umedecida com metanol. Após a evaporação de todo metanol, à temperatura ambiente, lavou-se a resina com água destilada. Após a secagem, por vários dias à temperatura ambiente, obteve-se uma resina cromatográfica CMPO-TBP/XAD7 com 37% de agente extrator.

Determinação da Razão de Distribuição. A extração dos actínideos pela resina CMPO-TBP/XAD7 de vários meios ácidos e complexantes foi medida contactando-se 1 mL de solução contendo o traçador com 0,040 g de resina, durante 15 minutos, com agitação, à temperatura ambiente. A razão de distribuição foi determinada segundo a equação abaixo:

$$D = [(C_0 - C)/C] V/M$$

onde, C_0 é a concentração inicial em $\mu\text{g/mL}$ ou atividade inicial expressa em cpm do radionuclídeo na fase aquosa antes da contactação; C é a concentração final do radionuclídeo na fase aquosa em equilíbrio com a resina cromatográfica; V é o volume da fase aquosa em mL e M é a massa da resina em g.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinaram-se as razões de distribuição do ^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{152}Eu e ^{141}Ce em meio nítrico, clorídrico, oxálico, ácido dietilenotriamina-pentaacético (DTPA) e oxalato de amônio.

Os resultados apresentados na Fig.1 mostram que todos os radionuclídeos possuem grande afinidade pela resina CMPO-TBP37%/XAD7 e a distribuição aumenta com o aumento da concentração do ácido nítrico.

Os estudos realizados em ácido nítrico 0,005 mol/L e variando-se a concentração do ácido clorídrico (Fig.2) mostraram que os actínideos U(VI), Np(IV) e Pu(III,IV,VI) apresentam valores de distribuição mais elevados em meio mais concentrado (>2 mol/L), enquanto os lantanídeos representados por $^{152}\text{Eu(III)}$ e $^{141}\text{Ce(III)}$ e, o $^{241}\text{Am(III)}$ mostraram valores de distribuição muito baixos no intervalo de acidez estudado.

Em DTPA, o Am(III), Eu(III), Ce(III), Pu_{total} e Np(IV) apresentaram baixa razão de distribuição, como ilustra a Fig.3. O U complexa muito pouco com o DTPA, apresentando alto valor de razão de distribuição. Nesses experimentos manteve-se constante a concentração do ácido nítrico em 0,005 mol/L e variou-se a concentração do agente complexante.

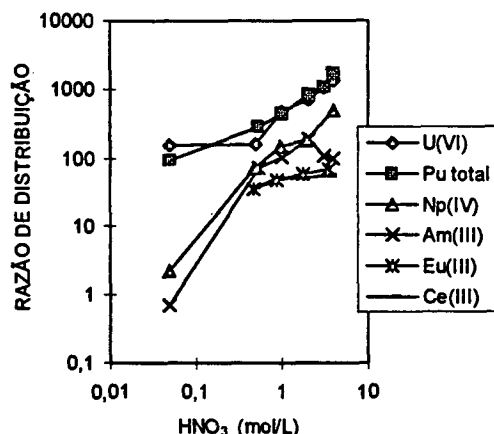


Figura 1. Influência da Concentração de Ácido Nítrico na Razão de Distribuição dos Nuclídeos no Sistema CMPO-TBP37%/XAD7.

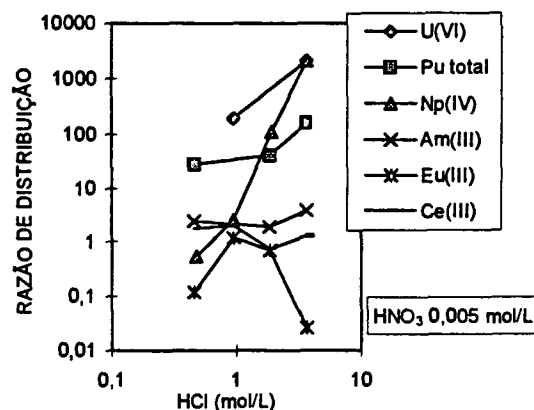


Figura 2. Razão de Distribuição dos Nuclídeos em meio HCl/HNO₃ no Sistema CMPO-TBP37%/XAD7.

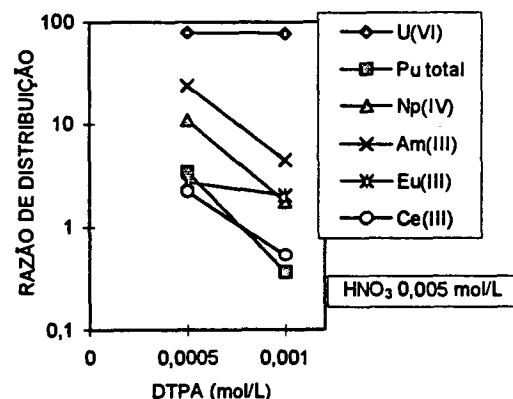


Figura 3. Razão de Distribuição dos Nuclídeos em meio DTPA/HNO₃ no Sistema CMPO-TBP37%/XAD7.

Em meio ácido oxálico 0,1 mol/L (Fig.4), tanto o Np(IV) quanto o Pu_{total} apresentaram razões de distribuição menores do que U(VI). Com o aumento de HNO_3 na solução, aumenta-se a distribuição, observando-se um aumento mais pronunciado para o U(VI).

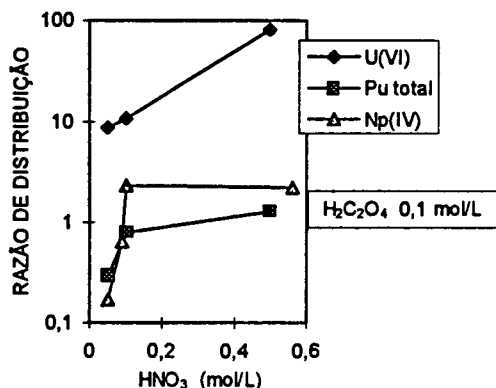


Figura 4. Razão de Distribuição do U(VI), Pu_{total} e Np(IV) em meio $H_2C_2O_4/HNO_3$ no Sistema CMPO-TBP37%/XAD7.

Nos estudos realizados em meio oxalato de amônio 0,1 mol/L (Fig. 5), observou-se que o U(VI), Am(III) e Pu_{total} apresentam razões de distribuição baixas que aumentam com o aumento da concentração de ácido nítrico.

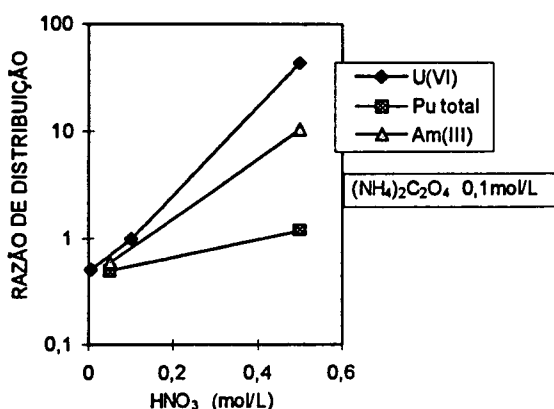


Figura 5. Razão de Distribuição do U(VI), Am(III) e Pu_{total} em meio $(NH_4)_2C_2O_4/HNO_3$ no Sistema CMPO-TBP37%/XAD7.

IV. CONCLUSÃO

A resina CMPO-TBP37%/XAD7 é um excelente material cromatográfico para a retenção dos actinídeos e dos lantanídeos de soluções nítricas provenientes do tratamento do combustível irradiado. Os actinídeos tri, tetra e hexavalentes e os lantanídeos podem ser eficientemente extraídos de meio nítrico 2-4 mol/L pela resina. Baseando-se nos fatores de separação (relação da razão de distribuição entre os radionuclídeos) em vários meios, propõe-se um esquema de separação dos lantanídeos e actinídeos. Inicialmente, os nuclídeos trivalentes (Am(III) e lantanídeos) podem ser recuperados mediante eluição com HCl 3-4 mol/L. Posteriormente, o Np(IV), Pu_{total} e U(VI) remanescentes na coluna podem ser separados, nessa ordem, utilizando como eluente, HNO_3 diluído, DTPA 0,001 mol/L ou ácido oxálico 0,1 mol/L em HNO_3 -0,5 mol/L e oxalato de amônio 0,1 mol/L, respectivamente. A separação sequencial dos lantanídeos e dos actinídeos utilizando o sistema CMPO-TBP37%/XAD7 será o objeto de estudos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1]. MUSIKAS, C., HUBERT, H., New bidentate extractants for actinides(III) and lanthanides(III) separations from concentrated nitric acid. INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE, aug 26-sept 2, 1983, Colorado. p.449-450 (ISEC83).
- [2]. HORWITZ, E. P., DIAMOND, H.; KALINA, D. G., KAPLAN, L., MASON, G. W., Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide as an extractant for actinides from nitric acid waste. INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE, aug 26-sept 2, 1983, Colorado. p.451-452 (ISEC83)
- [3]. OZAWA, M., NEMOTO, S., TOGASHI, A., KAWATA, T., ONISHI, K., Partitioning of actinides and fission products in highly-active raffinate from Purex process by mixer-settlers, Solvent Extraction and Ion Exchange, 10(5), 829-846, 1992.
- [4]. MATHUR, J.N., MURALI, M.S., NATARAJAN, P. R., Extraction of actinides from high level waste streams of Purex process using mixtures of CMPO and TBP in dodecane, BARC/1992/E/009, Bombay, India, 1992.
- [5]. MATHUR, J. N., MURALI, M. S., IYER, R. H., Partitioning of actinides from acid waste solutions of Purex origin using CMPO, Proceeding of the

International Conference and Technology Exposition on
Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste
Disposal Options, Global93, sept 12-17, Seattle,
Washington, p. 601-606, 1993.

ABSTRACT

Actinides and lanthanides extraction behavior in CMPO-TBP/XAD7 resin was investigated. U, Np, Pu, Am, Eu and Ce distribution ratios in nitric acid, hydrochloric acid, oxalic acid, DTPA and ammonium oxalate were determined. Based on the results, sequential separation of actinides and lanthanides with CMPO-TBP/XAD7 column is proposed.