

FOSFOTUNGSTATO DE AMÔNIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Mitiko Yamaura e Harko T. Matsuda

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400-Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, Brasil

RESUMO

O trabalho apresenta um trocador inorgânico específico, fosfotungstato de amônio, para a separação de céσιο de meio altamente nítrico como o rejeito de alta atividade. Apresentam-se a síntese no retículo de uma resina aniônica e a caracterização por MEV e por infravermelho. Determinaram-se a capacidade da coluna de fosfotungstato de amônio para o céσιο e os coeficientes de distribuição dos elementos tais como, Sr, I, Cr, Mo, Ru do meio nítrico.

I. INTRODUÇÃO

A presença de radionucléidos de meia-vida longa como os actínídeos e os radionucléidos geradores de calor, o ^{137}Cs e o ^{90}Sr , é um dos maiores problemas de gerenciamento do rejeito líquido de alta atividade no ciclo do combustível nuclear. A remoção desses radionucléidos reduziria os problemas de radiotoxicidade e de temperatura, simplificando de um modo geral, a disposição final dos constituintes remanescentes no rejeito.

A separação de ^{137}Cs e ^{90}Sr do rejeito nuclear foi muito estudada nos últimos anos utilizando as técnicas de precipitação, extração por solventes, troca iônica e os materiais cromatográficos preparados com os éteres coroas [1, 2]. Entre os trocadores inorgânicos estudados, o fosfomolibdato e o fosfotungstato de amônio apresentam alta resistência química e à radiação, características essenciais para a sua aplicação no tratamento de rejeito líquido de alta atividade. Porém, esses sais de heteropoliácidos 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 [3].

Neste trabalho, para viabilizar o uso do fosfotungstato de amônio em colunas cromatográficas, deu-se continuidade na síntese do trocador no retículo de uma resina aniônica [4] e apresenta a caracterização por MEV e por infravermelho. Determinaram-se a capacidade da coluna de fosfotungstato de amônio para o céσιο e os coeficientes de distribuição dos elementos Sr, I, Mo, Cr e Ru do meio nítrico. Utilizou-se o novo trocador inorgânico em uma solução sintética de rejeito nuclear para a remoção do Cs^+ .

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da Resina Carregada com Fosfotungstato. Prepararam-se com aquecimento de 103-105°C durante 9 h as soluções com espécies de fosfotungstato, variando-se a relação molar W/P e o tempo de envelhecimento. Após uma hora de digestão, adicionou-se uma gota de solução de Br para evitar a formação do W(V). A resina Amberlite IRA-900, aniônica e macrorreticular, foi condicionada nas formas de fosfotungstato por contatação da resina na forma nitrato com as várias soluções de fosfotungstato preparadas. A fase aquosa foi separada e a resina carregada foi lavada com água destilada.

Síntese da Resina Fosfotungstato de Amônio (abreviado de R-PWA). A precipitação do fosfotungstato de amônio (PWA) foi realizada contatando cada resina carregada com uma espécie de fosfotungstato com solução de nitrato de amônio em meio HNO_3 , à temperatura ambiente. O trocador catiônico R-PWA obtido foi separado, lavado e guardado em solução de nitrato de amônio 0,01 mol/L.

Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Preparou-se a amostra embutindo-se o material em uma matriz de poliestireno. Após a solidificação, a matriz foi polida com lixas e com pasta de diamante (1 μm) a fim de expor o interior da resina e, em seguida recoberta com uma película de ouro. Utilizou-se um 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.

Caracterização por Espectrometria de Infravermelho. Obteve-se o espectro de absorção na região do infravermelho na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , preparando-se as

pastilhas de amostras com KBr. Utilizou-se um espectrômetro de infravermelho, modelo 1750, FTIR Perkim Elmer, EUA, na Central Analítica do Instituto de Química/USP.

Coefficiente de Distribuição. Utilizou-se o método por batch para a determinação do coeficiente de distribuição, K_d , do Cs^+ no trocador R-PWA segundo a equação:

$$K_d = [(A_i - A_f) / A_f] V / M, \text{ (mL/g)}$$

Onde A_i e A_f (cpm/mL) são as taxas de contagem para o ^{137}Cs antes e após a contatação, respectivamente. V (mL) é o volume da fase aquosa e o M (g) é a massa do trocador R-PWA. O ^{137}Cs foi determinado por espectrometria gama utilizando o detector NaI(Tl).

Preparação da Coluna. Utilizaram-se colunas cromatográficas com 12 cm de altura e 4 mm de diâmetro interno. Utilizou-se uma vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Trocador R-PWA. O trocador R-PWA obtido com a solução de fosfotungstato preparada com relação molar W/P = 9,6, tempo de digestão de 9 h a $103^\circ\text{-}105^\circ\text{C}$ e um tempo de envelhecimento de 5 meses mostrou melhores valores de K_d para o Cs^+ (Tabela 1). Este trocador foi selecionado para os estudos de remoção de céσιο do rejeito nuclear.

TABELA 1. Influência do Tempo de Envelhecimento das Soluções de Fosfotungstato. Solução de ^{137}Cs em HNO_3 2,9 mol/L.

Relação molar W/P da solução de fosfotungstato	trocador R-PWA	Kd					
		Tempo de envelhecimento (meses)					
		0.6	2.1	4	4.8	6.2	8.0
0.25	1	--	--	1.3	--	--	--
7.7	2	7.1	5.7	--	13	--	--
9.6	3	4.1	6.1	88.	103	5.4	0.3
12.9	4	1.9	2.8	--	29	--	--
19.3	5	--	--	1.0	--	--	--

Caracterização do Trocador R-PWA. A Fig. 1 mostra a micrografia do trocador R-PWA escolhido. A superfície externa está totalmente encoberta por precipitado de PWA. As regiões mais claras observadas tanto no interior como na camada externa da resina, representam o P e o W.

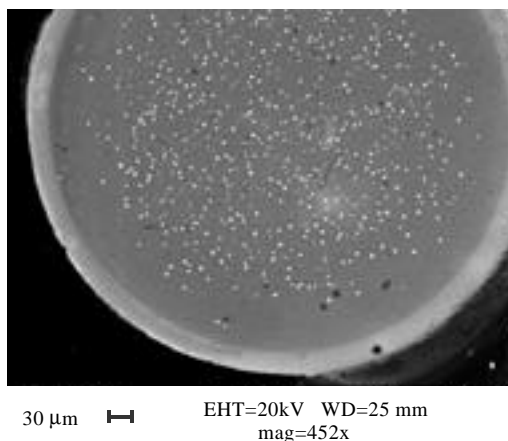


Figura 1. Micrografia do Trocador Sintetizado R-PWA.

As Fig. 2 e 3 mostram as bandas de absorção na região do infravermelho do fosfotungstato de amônio e do trocador sintetizado R-PWA e a Tabela 2 apresenta as regiões de absorção citadas na literatura das possíveis vibrações encontradas na estrutura dos trocadores. O espectro do fosfotungstato de amônio mostra que este trocador apresenta todas as bandas citadas inclusive as moléculas de H_2O de hidratação e por comparação com a literatura [5] corresponde ao composto $(NH_4)_3PW_{12}O_{40} \cdot 4H_2O$.

TABELA 2. Bandas de Absorção na Região do Infravermelho.

Intervalo da banda de absorção (cm^{-1})	Vibração
650-300	O-P-O
990-590	W-O, W-OH
1200-900	P-O
1500-1200	P=O
1400-1390	NH_4^+
3300-3030	NH_4^+
3700-3100	OH

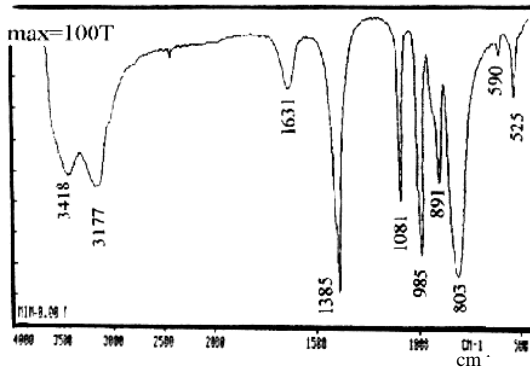


Figura 2. Espectro no Infravermelho do Fosfotungstato de Amônio.

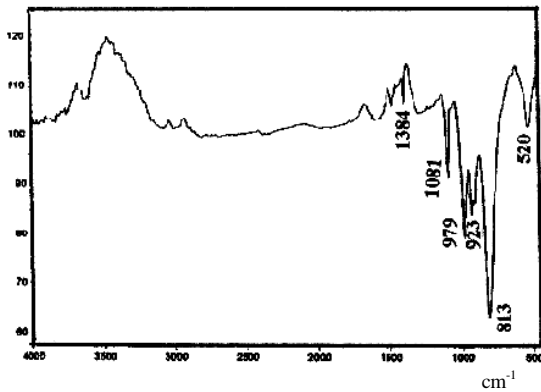


Figura 3. Espectro no Infravermelho do Trocador R-PWA.

Na análise de infravermelho da Fig. 3 verificou-se que o precipitado agregado e retido na resina apresenta estrutura molecular diferente daquele precipitado sem o suporte, fosfotungstato de amônio. Supõe-se que o precipitado no retículo da resina esteja ionicamente ligado à resina, apresentando um número menor de íons NH_4^+ trocável, razão pela qual, o trocador sintetizado apresenta menor eficiência de troca pelo Cs^+ em relação aos microcristais de fosfotungstato de amônio.

Coefficiente de Distribuição Cs^+ e Capacidade da Coluna R-PWA. A Fig. 4 mostra a influência da concentração de ácido no coeficiente de distribuição do Cs^+ no sistema R-PWA/ HNO_3 . O K_d do Cs^+ diminui com o aumento da concentração de HNO_3 . O Cs^+ apresenta menor afinidade pelo trocador em acidez alta.

Visto que as soluções de rejeito de alta atividade proveniente do processo Purex apresentam concentrações altas em ácido nítrico, realizaram-se estudos de capacidade da coluna contendo o trocador R-PWA para o Cs^+ em HNO_3 4 mol/L.

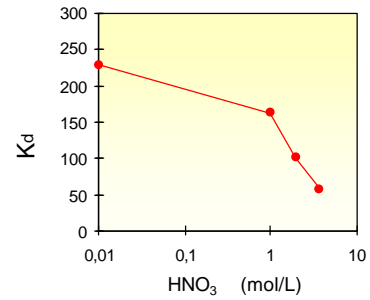


Figura 4. Efeito da Concentração de HNO_3 na Distribuição do Cs^+ no Trocador R-PWA.

A Fig. 5 e a Tabela 3 mostram a curva de quebra e a capacidade da coluna, respectivamente, para uma solução de 0,49 mg Cs^+ /mL em HNO_3 4 mol/L. Utilizando NH_4NO_3 8 mol/L como eluente, obteve-se uma recuperação de 99,6% de Cs^+ (Fig. 6).

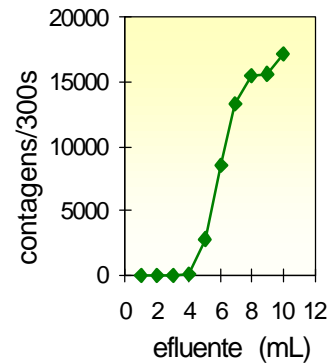


Figura 5. Curva de Quebra do Cs na Coluna de R-PWA. Solução: 0,49 mg Cs^+ /mL em HNO_3 4 mol/L. Coluna: 0,97 g de R-PWA.

TABELA 3. Capacidade de Quebra da Coluna com R-PWA para o Cs^+ em HNO_3 4 mol/L.

quebra (%)	meq Cs^+ /g R-PWA
0.4	0.015
11	0.019
53	0.025

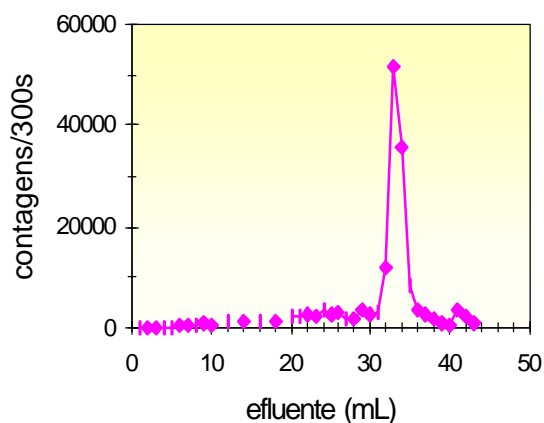


Figura 6. Curva de Eluição do Cs da Coluna com R-PWA. Eluente: NH_4NO_3 8 mol/L. Coluna: 0,97 g de R-PWA.

Coefficiente de Distribuição dos Produtos de Fissão no Trocador R-PWA. Determinaram-se os valores de K_d de alguns núclídeos presentes no rejeito nuclear como o Mo, Ru, I, Cr e Sr, no sistema R-PWA/ HNO_3 . Estudaram-se as soluções de Sr $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L (marcado com ^{85}Sr) e demais soluções traçadoras de ^{106}Ru , ^{131}I , ^{90}Mo e ^{51}Cr com o trocador R-PWA, em meio HNO_3 , variando-se a concentração de 0,01 a 4 mol/L.

A Fig. 7 mostra uma diminuição no valor de K_d dos radionuclídeos Mo, Ru, I, Cr e Sr com o aumento da concentração de HNO_3 . Dos radionuclídeos estudados, o Cr e o Sr apresentaram K_d baixos em HNO_3 maior do que 3 mol/L, indicando que serão pouco retidos pela coluna de R-PWA das soluções de rejeito nuclear.

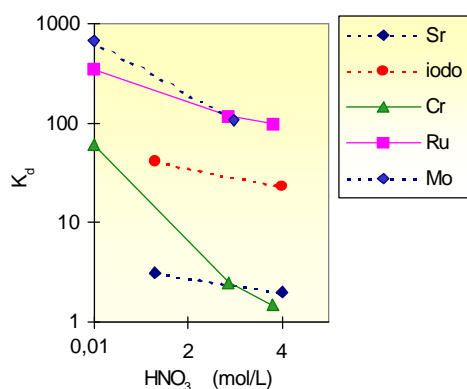


Figura 7. Influência da Concentração de Ácido Nítrico no K_d do Mo, Ru, I, Cr e Sr. Trocador: R-PWA.

Remoção de Césio da Solução Simulada de Rejeito Nuclear. Preparou-se uma solução contendo U(VI) $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, ^{239}Pu (III, IV, VI) $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, ^{237}Np (V) $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, ^{241}Am (III) $5 \cdot 10^{-9}$ mol/L e produtos de fissão Cs^+ $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L marcado com ^{137}Cs , Sr^{2+} $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L marcado com ^{89}Sr , Eu^{3+} $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L marcado com $^{152-154}\text{Eu}$, Ce^{3+}

10^{-3} mol/L marcado com ^{144}Ce , traçadores de ^{131}I e ^{51}Cr em HNO_3 4 mol/L. O urânio e os transurânicos foram previamente separados com colunas cromatográficas [6, 7] de fosfato de tri-n-butila impregnado no XAD7 e uma mistura de óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetil fosfina/fosfato de tri-n-butila impregnada no XAD7, respectivamente. O efluente proveniente da segunda coluna foi percolada na coluna de R-PWA para retenção de Cs. Após a lavagem da coluna com HNO_3 , recuperaram-se >90% de césio utilizando a solução de NH_4NO_3 8 mol/L.

IV. CONCLUSÃO

Os moléculas-íons dos heropolianions 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 NH_4NO_3 precipitam PWA no retículo da resina com estrutura molecular diferente e, conseqüentemente, com propriedades de troca iônica variáveis.

Dos experimentos realizados verificou-se que somente os íons fosfotungstato preparados com relação molar W/P igual a 9,6, digestão por 9 horas à temperatura de 103° a 105°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.

O trocador R-PWA 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 heteropoliácido em colunas cromatográficas.

REFERÊNCIAS

- [1] 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.
- [2] KREMLIAKOVA, N.Y.; NOVIKOV, A P.; MYASOEDOV, B.F. 6 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.
- [3] 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.
- [4] YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T. Separação de ^{137}Cs com o trocador fosfotungstato de amônio-amberlite IRA-900. In: CGEN VI, 27-31 out. 1996, Rio de Janeiro. *Anais*

do 6° Congresso Geral de Energia Nuclear. Rio de Janeiro: ABEN, 1996.

[5] 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.

[6] 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.

[7] YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T. Sequential separation of actinides and lanthanides by extraction chromatography using a CMPO-TBP/XAD7 column. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.241, n.2, p.277-280, 1999.

ABSTRACT

This work deals of ammonium phosphotungstate into the macroporous resin Amberlite IRA-900 for the recovery and concentration of radioactive cesium from nitric acid effluents. Inorganic exchanger synthesis and characterization were described. Capacity of APW-R column and distribution coefficient of Cs⁺ and fission products in nitric acid were verified.