

SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE PLUTÔNIO POR CROMATOGRAFIA DE
TROCA IÔNICABERTHA FLOH DE ARAUJO, HARRO TAMURA MATSUDA, ETSUKO IKEDA
DE CARVALHO E IZILDA DA CRUZ DE ARAUJOCOMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresenta-se um estudo para separação de plutônio, ao nível de traços, de soluções de urânio pela técnica de troca iônica. Os estudos sobre o comportamento do plutônio em resina aniônica forte, AG-X8, mostraram uma retenção superior a 99,5% a partir de soluções nítricas e uma recuperação de 92%, usando HNO_3 , a temperatura de 60°C , como eluente. Verificou-se que o urânio não interfere na sorção de Pu quando a relação U/Pu é pequena (da ordem de 25). Para uma relação U/Pu elevada (cerca de 10.000), há interferência do U, diminuindo a retenção de Pu para 59%. Obtiveram-se os melhores resultados usando-se resina AG-X4. Devido a contaminação de urânio presente no eluído, propõe-se um esquema de separação com recirculação dos efluentes em sistema de três colunas.

31º Congresso Brasileiro de Química, 21-25 de outubro,
1991. Recife, PE

see português

PLUTONIUM REMOVAL BY ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

BERTHA FLOH DE ARAUJO, HARKO TAMURA MATSUDA, ETSUKO IKEDA
DE CARVALHO E IZILDA DA CRUZ DE ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

A study for plutonium recovery at trace level from uranium solutions by ion exchange technique is presented. Plutonium retention > 99,5% onto strong anionic resin, AG-X8, from nitric acid solutions and a 92% recovery using 0,4M HNO₃ at 60°C as eluent, were obtained. Uranium interference on the plutonium sorption from mixed U-Pu nitrate solutions with low U/Pu ratio (~25) was not verified. However, for high U/Pu ratio solutions (~ 10000), uranium interferes on the plutonium retention onto resin, decreasing to 59%. Selecting the loaded conditions and using AG-X4 resin, 99% plutonium retention was achieved. The plutonium product is still contaminated with U and other purification cycle is recommended. A scheme for U-Pu first cycle separation is proposed.

TRABALHO APRESENTADO NO XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA - ABQ
EM RECIFE - PERNAMBUCO , PERÍODO 21 a 25 DE OUTUBRO/1991.
APRESENTADOR: DRA. HARKO TAMURA MATSUDA

ya'

PTC dez 91

ja

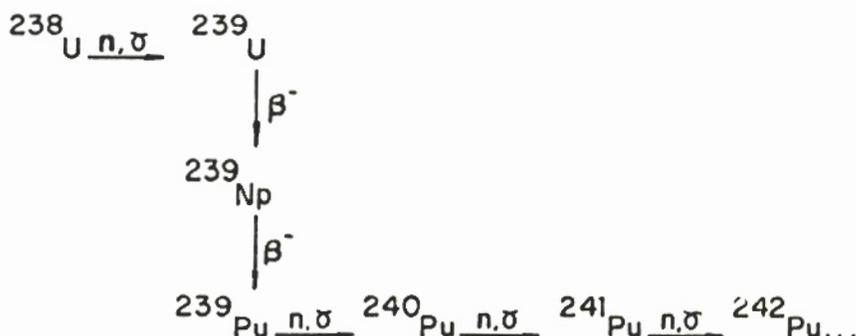
SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE PLUTÔNIO POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

BERTHA FLOH DE ARAUJO, HARKO TAMURA MATSUDA, ETSUKO IKEDA DE CARVALHO
E IZILDA DA CRUZ DE ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

1 - INTRODUÇÃO

O plutônio-239 forma-se por irradiação de urânio-238 em reatores nucleares, segundo a reação:



e os demais isótopos por reações sucessivas de captura neutrônica.

A separação do plutônio da sua matriz, o urânio, dos demais produtos de irradiação e dos produtos de fissão é feita por diversas técnicas, após um período de desativação. Dentre as técnicas de separação, a técnica de extração por solventes é, atualmente, a mais utilizada nos processos de tratamento de combustível de urânio irradiado. Destaca-se entre esses, o processo em que se utiliza o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator e, conhecido como Processo Purex (1,2,3).

Por sua vez, a técnica de troca iônica é, também, muito aplica

da nas fases finais de purificação de plutônio ou na recuperação de plutônio presente em baixa concentração em efluentes diversos gerados durante o processo de tratamento do urânio irradiado. Nesses casos, utilizam-se, normalmente, resinas aniônicas fortes^(4,5,6,7), baseando-se na grande estabilidade e afinidade dos complexos de Pu-IV, especialmente, do tipo $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^-$ por esse tipo de trocador iônico. Este complexo forma-se em meio $\text{HNO}_3 \geq 7\text{M}$.

Trabalhos mais recentes^(8,9) indicam o uso conjugado de técnicas cromatográficas, como a aplicação de colunas de resina aniônica forte e de fase reversa. Esses estudos direcionam-se, principalmente, na remoção de plutônio de rejeitos de alta atividade, a fim de minimizar os problemas de tratamento e disposição desses rejeitos.

Neste trabalho, apresenta-se um estudo sobre o comportamento de plutônio, ao nível de traços, em resina aniônica forte, na presença de urânio, visando a aplicação da técnica na recuperação de Pu de soluções onde a relação U/Pu é extremamente elevada.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Realizaram-se os estudos de retenção de plutônio e separação U/Pu utilizando-se resinas aniônicas fortes AG1-X8, 50-100 mesh e AG1-X4, 50-100 mesh e colunas cromatográficas de vidro com diâmetro interno de 7 e 4mm por 30cm de comprimento e alimentador com capacidade de 250mL.

As soluções de nitrato de urânio foram preparadas por dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro e as soluções de plutônio por dissolução de oxicarbonato de plutônio. Para os estudos de separação U-Pu prepararam-se soluções contendo a mistura dos dois elementos de tal forma a se obter concentrações de $\sim 200\text{g U/L} - 20\text{mg Pu/l}$ e $\sim 2\text{g U/L} - 80\text{mg Pu/L}$, mantendo-se a relação U/Pu de 10.000 e 25, respectivamente

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Comportamento do Plutônio ao Nível de Traços e de Urânio em Resina Aniônica Forte

Verificou-se, inicialmente, o comportamento de retenção, lavagem e eluição do plutônio em resina aniônica AG1-X8, 50-100 mesh acondicionada na forma NO_3^- . Realizaram-se esses experimentos usando uma coluna cromatográfica de 7mm de diâmetro interno, 3mL de resina e percolando-se 100mL de uma solução de nitrato de plutônio (244mg Pu/L, HNO_3 7M). Como solução de lavagem usou-se HNO_3 7M e como eluente solução de HNO_3 0,4M. A Figura 1 mostra a curva de "breakthrough", onde se observa o ponto de B.T. em 40mL, correspondente a 3,25mg Pu/mL de resina. A curva de eluição da Figura 2 mostra a formação de cauda, indicando que não há eluição total do Pu, à temperatura ambiente ($\sim 28^\circ\text{C}$). Observou-se, porém que com 10 volumes de coluna (V.C.) elui-se cerca de 75% do plutônio e que não há arraste de plutônio durante a lavagem feita com 5 V.C. de HNO_3 7M.

Baseados nesses dados, efetuaram-se experimentos, variando-se a concentração de plutônio da solução de alimentação até atingir $\sim 20\text{mg Pu/L}$. As condições experimentais encontram-se na Tabela 1.

Desses experimentos observou-se que a retenção de plutônio é superior a 99,5% até a concentração estudada.

Em relação ao urânio, verificou-se o seu comportamento no meio em que a retenção de plutônio é eficiente, isto é, em meio HNO_3 7M, segundo as mesmas condições experimentais do plutônio, partindo-se de uma solução de nitrato de urânio, 2g U/L. Os resultados mostraram que a retenção de urânio é baixa ($< 5\%$), conseguindo-se sua eluição mediante lavagem com HNO_3 7M.

3.2. Separação U-Pu

Nesses estudos consideraram-se soluções contendo a mistura de dois elementos em concentrações tais que se obtenha relação U/Pu = 25 (baixa) e outra muito elevada, de 10.000.

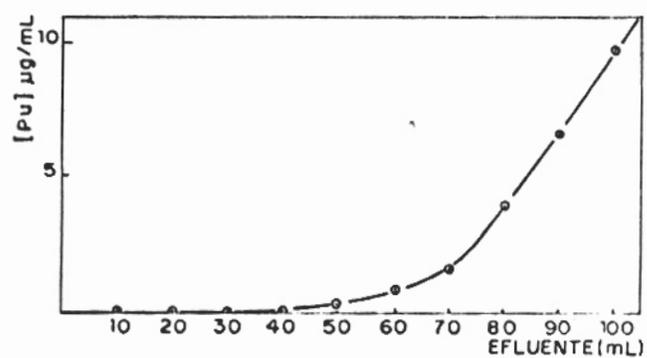


FIGURA 1 - CURVA DE "BREAKTHROUG" DE PLUTÔNIO

SOL. CARGA: V=100 mL, [Pu]=244 µg/mL,
[H⁺]=7 M

RESINA: AG1-X8, NO₃⁻, V=3 mL

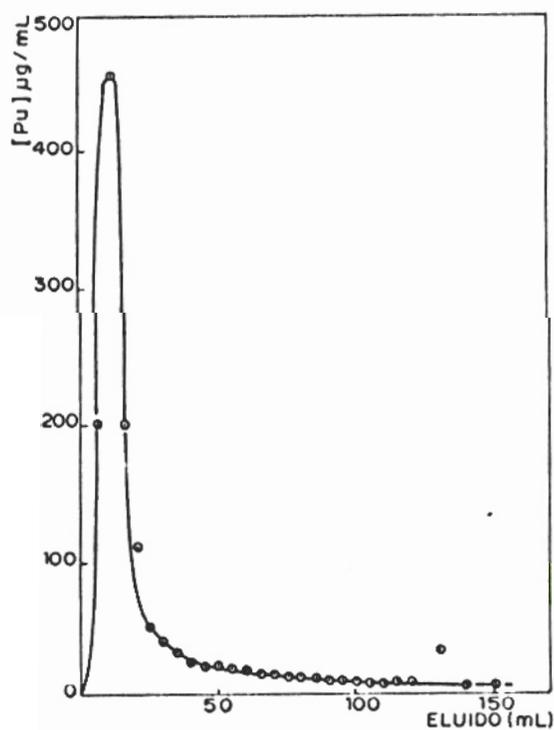


FIGURA 2 - CURVA DE ELUIÇÃO DE PLUTÔNIO

(ELUENTE: HNO₃ = 0,4 M)

3.2.1. Separação U-Pu, U/Pu = 25

Realizaram-se estudos segundo as condições experimentais da Tabela 1, partindo-se de uma solução 79,8mg Pu/L e 2,2g U/L. Nesses experimentos utilizou-se um volume maior de solução de lavagem (12 V.C. de HNO_3 7M) a fim de eluir o máximo possível o urânio, e diminuir a sua contaminação no plutônio.

Os resultados mostraram que para U/Pu = 25, o urânio não interfere na sorpção de Pu, obtendo-se uma retenção superior a 99,5% de Pu com um comportamento similar à da solução pura de plutônio. A retenção de urânio foi da ordem de 3 a 4%. O produto plutônio obtido por eluição com HNO_3 0,4M apresentou contaminação em urânio, mas com uma relação U/Pu = 0,3.

3.2.2. Separação U-Pu, U/Pu = 10.000

Nesses experimentos partiram-se de solução de alimentação contendo 190 a 220g U/L e 20 a 25mg Pu/L de tal forma a manter sempre a relação U/Pu \sim 10.000.

Os estudos realizados, nas mesmas condições dos experimentos efetuados para relação U/Pu \sim 25, mostraram que há interferência de urânio na sorpção de Pu, obtendo-se apenas 59% de retenção de Pu, mantendo-se entretanto a mesma porcentagem (3-4%) em relação ao urânio.

Variaram-se, então, alguns parâmetros a fim de se obter uma eficiência maior na retenção de Pu. As condições experimentais encontram-se na Tabela 2.

Estudos realizados, variando-se a vazão, mostraram que quanto menor a vazão, maior é a eficiência de retenção, atingindo-se 78% para a vazão de 0,5mL/min. e 93% para a de 0,2mL/min. Em seguida, substituindo-se a resina AG1-X8 por a de AG1-X4, para uma vazão de 0,2mL/min, obteve-se uma retenção de 98%. Por outro lado, a utilização de coluna cromatográfica de diâmetro interno de 4mm, aumentou a eficiência, atingindo-se uma retenção superior a 99%. Verificou-se que usando a coluna de 4mm ϕ_1 , pode-se aumentar a vazão para 0,3mL/min., com a mesma eficiência de retenção de Pu.

Já, a variação da concentração de HNO_3 de 7 a 10M e a da tempe

TABELA 1 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE PU EM RESINA ANIÔNICA FORTE

RESINA ANIÔNICA		SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO				SOLUÇÃO DE LAVAGEM			ELUENTE		
TIPO	VOLUME (mL)	[Pu] (mg/L)	[H ⁺] (M)	VOLUME (mL)	VAZÃO (mL/min)	HNO ₃ (M)	VOLUME (mL)	VAZÃO (mL/min)	HNO ₃ (M)	VOLUME (mL)	VAZÃO (mL/min)
AG1 - X8	3	150	7	50	1	7	15	1	0,4	30	0,6
AG1 - X8	3	80	7	100	1	7	15	1	0,4	30	0,6
AG1 - X8	3	20	7	100	1	7	15	1	0,4	30	0,6

TABELA 2 - ESTUDOS DA RETENÇÃO DE PLUTÔNIO NA PRESENÇA DE URÂNIO, U/Pu = 10.000

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS					
COLUNA CROMAT	RESINA	HNO ₃	VAZÃO	TEMPERATURA	RETENÇÃO
Ø _i (mm)	(TIPO)	(M)	(mL/min)	(°C)	DE Pu (%)
7	AG1-X8, NO ₃ ⁻	7	1	AMBIENTE (28 - 30)	59,2
7	AG1-X8, NO ₃ ⁻	7	0,5	AMBIENTE (28 - 30)	78,5
7	AG1-X8, NO ₃ ⁻	7	0,2	AMBIENTE (28 - 30)	93,1
7	AG1-X4, NO ₃ ⁻	7	0,2	AMBIENTE (28 - 30)	98,2
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	7	0,2	AMBIENTE (28 - 30)	99,5
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	7	0,3	AMBIENTE (28 - 30)	99,6
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	7	0,5	AMBIENTE (28 - 30)	99,3
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	8	0,3	AMBIENTE (28 - 30)	99,4
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	9	0,3	AMBIENTE (28 - 30)	99,5
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	10	0,3	AMBIENTE (28 - 30)	99,4
4	AG1-X4, NO ₃ ⁻	7	0,3	60	99,6

ratura para 60°C não alteraram a eficiência de retenção de Pu. Entretanto, a influência da temperatura foi mais pronunciada na fase de eluição com HNO₃ 0,4M, passando de 75% (à temperatura ambiente) para 92% à 60°C. Quanto à fase de lavagem da coluna, confirmaram-se os dados obtidos nos experimentos anteriores.

A solução de nitrato de plutônio recuperado apresenta ainda urânio, numa relação U/Pu \sim 20, indicando a necessidade de outros ciclos de purificação.

CONCLUSÃO

Os estudos, até então realizados, mostraram a viabilidade de recuperação de traços de plutônio a partir de soluções de urânio, utilizando colunas de resina aniônica forte, tipo AG1-X4, 50-100 mesh, mesmo quando a relação U/Pu é extremamente elevada. Há entretanto, necessidade de realizar outros ciclos de purificação, pois, com o primeiro ciclo de separação, o plutônio apresenta ainda urânio, numa relação aproximada U/Pu = 20. Com os dados obtidos, propõe-se para a 1ª fase de separação, a utilização de 3 colunas cromatográficas em série, segundo o esquema apresentado na Figura 3. Os estudos indicaram que o procedimento aplica-se, com eficiência, à recuperação de plutônio de combustíveis de baixo "burn-up", à recuperação de plutônio de refugados da fabricação de combustíveis tipo MOX, assim como, à recuperação de plutônio de efluentes de soluções de processo do tratamento de combustíveis irradiados.

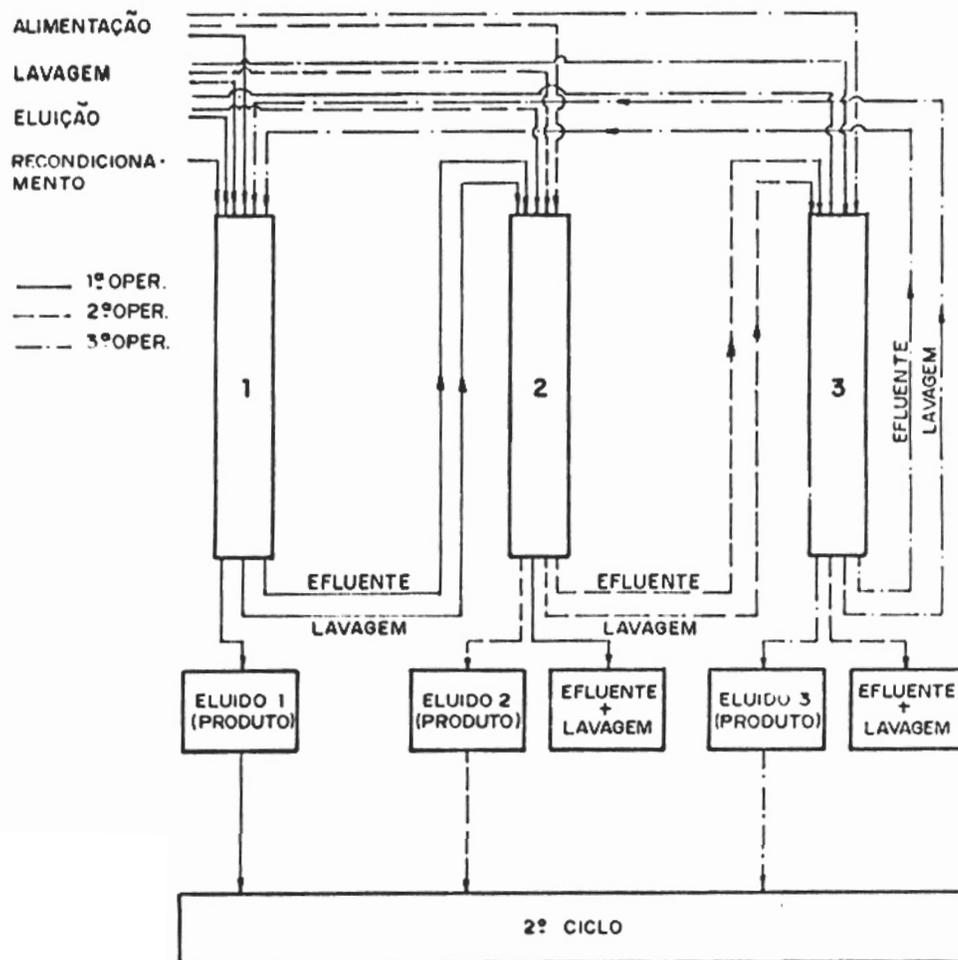


FIGURA 3 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO URÂNIO - PLUTÔNIO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - IRISH, E.R. et al. 1954. TID-7534.
- 2 - NAVRATIL, J.D. et al. 1978. RFP-2675.
- 3 - BLEYL, H.J. et al. 1990. Kerntechnik 55, 21-26.
- 4 - VALENTINI, G. et al. 1968. EUR 2840f.
- 5 - WHEELWRIGHT, E.J. 1962. HW-75309.
- 6 - BROOKSBANK, R.E. et al. 1964. ORNL-3566.
- 7 - CARACCILO, V.P. 1961. DP-624.
- 8 - MUSCATELLO, A.C. et al. 1986. RFP-3936.
- 9 - MUSCATELLO, A.C. et al. 1988. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 128(6). 463-477.