

ESTUDO DO EFEITO SINERGÍSTICO NO SISTEMA DE CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO TBP/TOPO. APLICAÇÃO NA PARTIÇÃO DE ACTINÍDEOS NO REJEITO DE ALTA ATIVIDADE.

IPEN - DC
5644

H.T. Matsuda, *M.C.F. Felinto, M. Yamaura, T.A. Kuada

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN/CNEN)

Resumo

As operações de reprocessamento do combustível nuclear irradiado, produzem rejeitos líquidos de alta e média atividades, que são concentrados, tratados e estocados em depósitos geológicos. A remoção dos actinídeos residuais de alta radiotoxicidade e produtos de fissão de meia-vida longa reduz consideravelmente os problemas de disposição deste material, bem como a separação e purificação destes metais proporcionam uma novo avanço no estudo de novos materiais. Considerando-se tais aspectos, iniciou-se no IPEN, trabalhos de P & D em partição de actinídeos em rejeitos de alta atividade, optando-se pela técnica de cromatografia de extração, onde tem-se reunidos a alta seletividade do agente extrator, facilidades de operação em colunas e a opção de múltiplos estágios de separação. A partir de então tem-se investigado o comportamento de agentes extratores seletivos, impregnados em vários tipos de suportes (fase estacionária).

Neste trabalho apresentam-se os estudos do comportamento do TBP (fosfato de tri-N-butila) eficiente agente extrator para actinídeos, e a mistura TBP/TOPO (óxido de trioctil fosfina), adsorvido em um suporte sólido (biobeads SM#7) para a extração destes metais a partir de soluções nítricas.

Os materiais cromatográficos, PUREX.SPEC I 50% (TBP m/m em Biobeads) e ACTINEX.SPEC I 50% (0.2M TOPO/ 1.2M TBP em Isopar L m/m em Biobeads), foram preparados utilizando-se técnicas de evaporação.

Para caracterização do material cromatográfico utilizou-se espectroscopia de infravermelho para detecção das bandas de absorção características do íon urânio na região de $900-800\text{ cm}^{-1}$, e determinou-se a razão de distribuição e fatores de capacidade em várias concentrações de HNO_3 .

Os estudos realizados mostraram uma capacidade de retenção de $23071,95\mu\text{g U}/2\text{mL}$ de leito e 11 pratos teóricos para PUREX.SPEC I e de $41333,95\mu\text{g U}/2\text{mL}$ de leito e 25 pratos teóricos para ACTINEX.SPEC I. Os resultados mostraram que o material ACTINEX.SPEC I é duas vezes mais eficiente que o TBP sozinho (efeito sinérgico).

ESTUDO DO EFEITO SINERGÍSTICO NO SISTEMA DE CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO TBP/TOPO. APLICAÇÃO NA PARTIÇÃO DE ACTINÍDEOS NO REJEITO DE ALTA ATIVIDADE.

H.T.Matsuda.* M. C. F. C. Felinto, M. Yamaura & T. A. Kuada.
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

ABSTRACT

The extraction of U(VI) in extraction chromatography has been investigated on the basis of partition and infrared studies. The stationary phases were TBP for PUREX.SpecI and TBP/TOPO/ISOPAR L for ACTINEX.Spec I supported on Biobeads SM#7 and the mobile phase was nitric acid solutions.

INTRODUÇÃO

Nos processos de tratamento do combustível nuclear irradiado geram-se vários tipos de rejeitos, classificados nas seguintes categorias: rejeitos de alta atividade (HLW), rejeitos de média atividade (ILW) e rejeitos de baixa atividade (LLW) /1/.

O crescente interesse em relação a proteção do meio ambiente e na economia de energia fizeram com que uma nova avaliação nos processos de separação U/Pu, bem como no tratamento do rejeito fossem retomados surgindo assim dois novos conceitos no campo da energia nuclear que são partição e transmutação. A partição tem como objetivo separar os elementos transurânicos (TRU's) e produtos de fissão (PF) de meia vida longa dos rejeitos de média e alta atividade, visando a diminuição do volume e minimização dos problemas econômicos e de segurança, durante a estocagem e/ou disposição. A transmutação tem como objetivo transformar esses elementos de meia vida longa em elementos de meia vida curta ou estáveis por interações com nêutrons deste material em reatores nucleares próprios.

Estas técnicas fazem parte dos conceitos CURE /2/ e OMEGA /2/, que tem como objetivo principal o tratamento de rejeitos HLW, em desenvolvimento nos Estados Unidos e Japão, respectivamente.

Considerando-se estes aspectos, o Departamento de Engenharia Química - Supervisão de Química Quente do IPEN iniciou os seus trabalhos de P & D em partição de TRU's e PF de rejeitos líquidos de alta atividade.

Neste trabalho fez-se uso da técnica de cromatografia de extração para concentração e recuperação de urânio dos efluentes provenientes dos ciclos do processo PUREX e dos rejeitos de alta atividade. Esta técnica, dentre outras vantagens, combina a alta seletividade dos agentes extratores com a possibilidade de obtenção de números de estágios maiores em relação as técnicas de extração líquido-líquido.

PARTE EXPERIMENTAL.

Reagentes:

O material utilizado como suporte foi o Biobeads SM#7 da Bio-Rad.
O fosfato de tri-n-butila (TBP) da Merck
O óxido de trioctil- fosfina (TOPO) da Aldrich
A Isoparafina (ISOPAR-L) foi da Connoco.
Reagentes de grau de pureza analítico e água bidestilada.

Equipamentos:

Espectrofotômetro de absorção molecular na região do visível, modelo 363 Micronal

Espectrofotômetro de infra-vermelho modelo BOMEM

Fixação da fase estacionária no material de suporte/ Preparação das resinas de extração cromatográficas. A técnica utilizada foi a de evaporação do solvente descrita por Guersini/3/ utilizando-se a roto-evaporador com temperatura controlada para homogeneização do material cromatográfico e secagem mais rápida do mesmo. O controle da secagem do material foi feito por pesagens sucessivas até peso constante. O material cromatográfico PUREX.Spec I foi obtido impregnando-se o suporte biobeads SM#7 com TBP puro na razão de 50% em peso e o material ACTINEX foi obtido impregnando-se a solução 0,2M TOPO/ 1,2M TBP/ isopar L na razão de 50% em peso.

Determinação do máximo de retenção de fase estacionária para cada tipo de material suporte. Este parâmetro foi determinado com o objetivo de se empregar colunas com a quantidade máxima de agente extrator retido nos poros do suporte.

A quantidade máxima de fase estacionária que cada material suporte pode reter foi determinada adicionando-se volumes conhecidos do agente extrator a um grama do suporte, previamente umedecido com metanol, e após adição do agente extrator, deixando-se evaporar o solvente até obtenção de peso constante.

O volume de fase estacionária adicionado, de difícil secagem, acima do qual o material suporte apresentava alteração na granulometria e no aspecto, foi considerado como sendo o limite máximo de retenção de fase orgânica.

As lavagens com ácido diluído e água mostraram que, os materiais cromatográficos não apresentaram perdas do agente extrator comprovadas por pesagem.

Caracterização do suporte por espectroscopia de infravermelho. Analisou-se a impregnação do agente extrator no suporte via espectroscopia de infravermelho, Figura 1

Os espectros foram registrados utilizando-se janelas de CsI e Nujol como agente emulsificante para preparar as amostras.

Determinação da capacidade de saturação da coluna A capacidade de saturação das colunas foi determinada a partir da curva de "breakthrough", e pelo método da eluição.

Nas figuras 2a e 2b, apresentam-se as curvas de "breakthrough" para os materiais cromatográficos estudados PUREX.Spec I e ACTINEX.Spec I, respectivamente. As frações de urânio no efluente coletado foram analisadas pelo método espectrofotométrico utilizando-se dibenzoilmetano como cromóforo. As curvas de eluição de urânio para os materiais cromatográficos apresentam-se nas figuras 3a e 3b.

Determinação do número de pratos teóricos (N) e altura equivalente dos pratos (HETP) O número de pratos teóricos foi determinado através das curvas de eluição e é dado pela equação:

$$N = 8 \left[\frac{V_{\max}}{\gamma} \right]^2$$

Onde: V_{\max} é o volume no pico da curva de eluição

γ é a largura do pico de eluição em 0,368 da altura.

A altura equivalente dos pratos teóricos é dada pela equação:

$$\text{HETP} = \frac{L}{N}$$

Onde:

L é a altura do leito e

N é o número de pratos teóricos.

Resultados e Discussão

Seleção do material suporte Uma grande variedade de materiais de suportes orgânicos e inorgânicos são empregados para extração cromatográfica [3]. Numa comparação com a capacidade de absorção de vários tipos de suportes (vidros porosos, polietilenos, copolímeros, etc.), os suportes macroporosos demonstraram ter excelente capacidade para adsorver vários agentes extratores. O suporte biobeads SM#7, reteve três vezes mais a quantidade de TBP que a alumina. Além disto, a Biobeads SM#7 mostrou ser mais estável perante soluções ácidas do que os demais suportes por nós estudados. Os testes de capacidade para os dois materiais cromatográficos PUREX.SpecI e ACTINEX.SpecI, mostraram que a capacidade de retenção máxima destes materiais foram 1,25mL de TBP

para 1 grama de Biobeads e 2 mL da solução 1,2M TBP/ 0,2M TOPO/ISOPAR L por grama de biobeads, respectivamente.

Espectros de infravermelho. Na figura 1 apresentam-se os espectros de infravermelho dos materiais estudados. Segundo dados da literatura /4-5/ bandas de estiramento P=O e P-O-C estreitas e de alta intensidade aparecem nas regiões de 1270 e 1025 cm^{-1} , respectivamente, tanto para o TBP quanto para o TBP-suporte. Neste trabalho estas bandas apareceram na região de 1263,8 e 1028,3 cm^{-1} para o TBP e 1269 e 1028,4 cm^{-1} para o TBP/biobeads. Para o sistema TBP/Biobeads/ UO_2^{2+} elas encontram-se nas regiões de 1267,9 e 1035,4 cm^{-1} . O estiramento P-O-C apresenta um deslocamento de 7,1 cm^{-1} . Uma banda na região de 940-850 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo UO_2^{2+} também foi encontrada.

Curvas de eluição e “breakthrough”. Nas figuras 2 e 3 apresentam-se as curvas de eluição e “breakthrough” do material em questão. Observou-se que o material cromatográfico ACTINEX.SpecI apresenta maior retenção do urânio que o PUREX.SpecI embora necessite de um estudo mais detalhado no que se refere ao eluente a ser utilizado. O material cromatográfico PUREX.SpecI apresentou excelente comportamento para extração de urânio, tanto nas curvas de retenção quanto nas de eluição. Os estudos sobre a influência da concentração de ácido nítrico na eluição deste material estão sendo feitos antes dos testes com outros actinídeos. Na tabela 1 estão os resultados da quantidade de urânio extraído e eluído, do número de pratos teóricos e da altura equivalente .

Tabela 1 Quantidade de urânio extraído e eluído, e o número de pratos teóricos dos materiais estudados.

Material cromatográfico	U eluído	U extraído.	HETP	N
PUREX.SpecI	22850.0	23071,9	0.92	11
ACTINEX.SpecI	39060.5	41333.9	0.4	25

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) J. A. FREEMAN & C. KELLER, "Handbook of the Physics and Chemistry of Actinides, Amsterdam, Elsevier, 1991.
- 2) J.RYDBERG; C.MUSIKAS & G.R. CHOPPIN, "Principles and Practices of Solvent Extraction", New York, Marcel Dekker, 1992.
- 3) T. BRAUN & G. GHERSINI, 'Extraction Chromatography", J. of Chromatography, vol 2 Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1975.
- 4) K. NAKAMOTO,"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, John Wiley and Son, 1986.
- 5)T. KIMURA., J.Radioanal Nucl. Chem. **141**, 295, (1990).
141,307,(1990).

Figura 1-a) Espectro de Infravermelho do suporte Biobeads

Figura 1-b) Espectro de Infravermelho do agente extrator, TBP.

Figura 1-c) Espectro de Infravermelho do suporte Biobeads impregnado com o TBP

Figura 1-d) Espectro de Infravermelho do sistema Biobeads/ TBP/ UO_2^{2+} .

Figura 2-1) Curva de "Breakthrough" para o sistema PUREX>Spec I.

Alimentação: nitrato de urânio $615\mu\text{g}/\text{mL}$ $[\text{H}^+] = 3\text{M}$.

Vazão $2.0\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$.

Volume do leito 2mL .

Figura 2-2) Curva de "Breakthrough" para o sistema ACTINEX.Spec I

Alimentação: nitrato de urânio $615\mu\text{g}/\text{mL}$ $[\text{H}^+] = 3\text{M}$.

Vazão $2.0\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$.

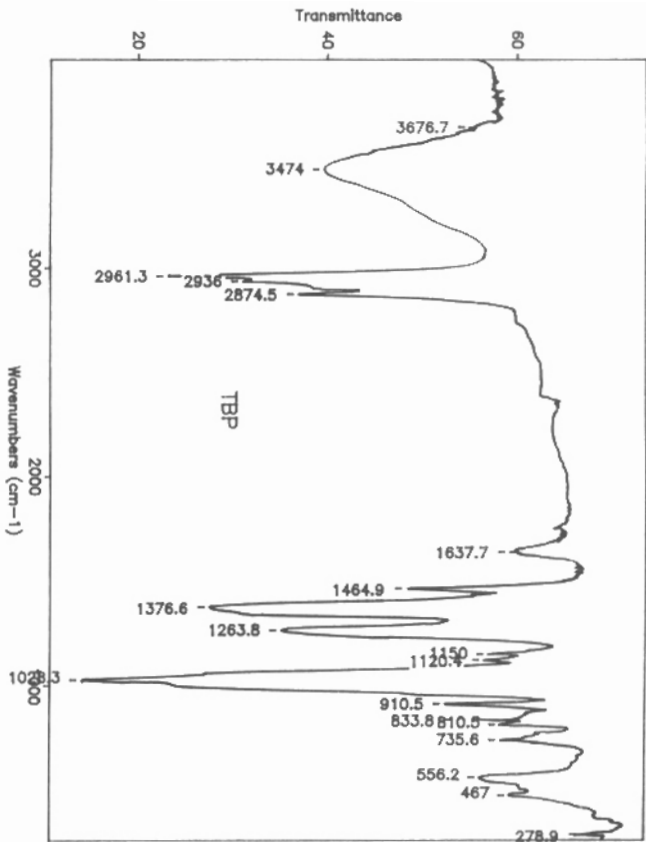
Volume do leito 2mL .

Figura 3-1) Curva de eluição do urânio no sistema PUREX.Spec I

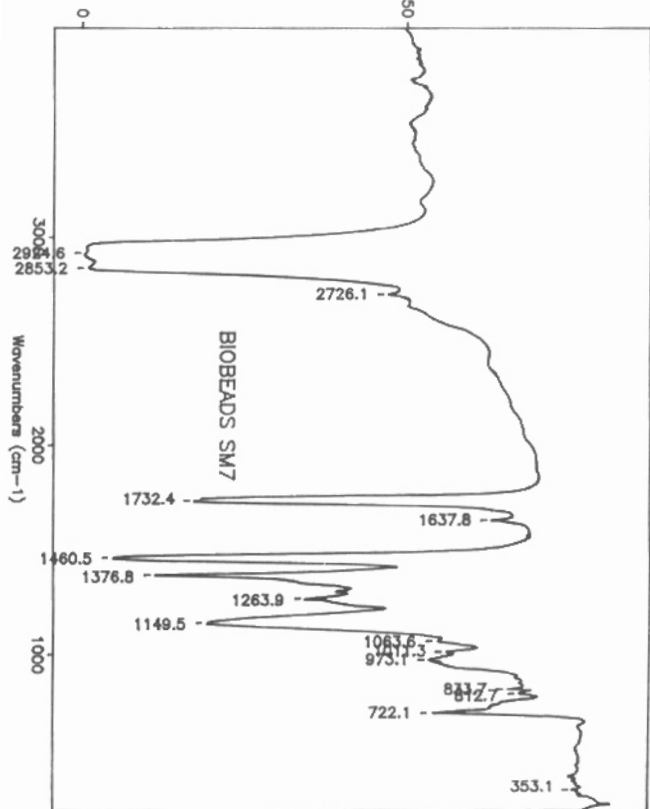
Eluente 0.01M HNO_3

Figura 3-2) Curva de eluição do urânio no sistema ACTINEX.Spec I

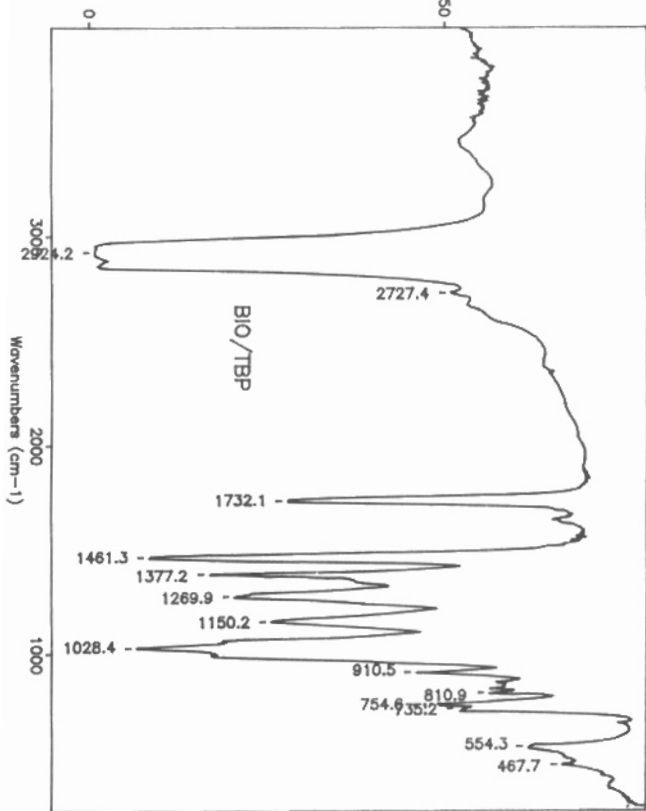
Eluente 0.01M HNO_3



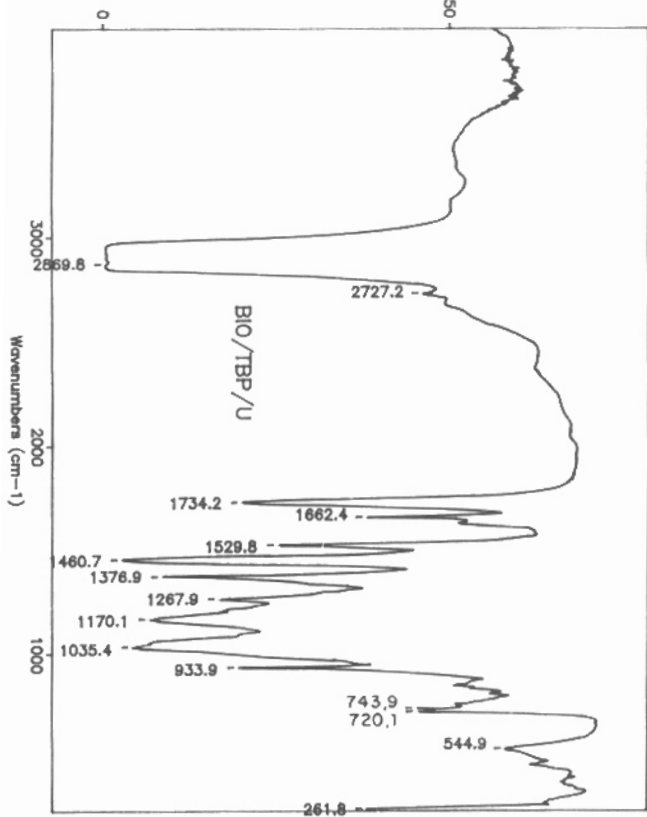
Transmittance



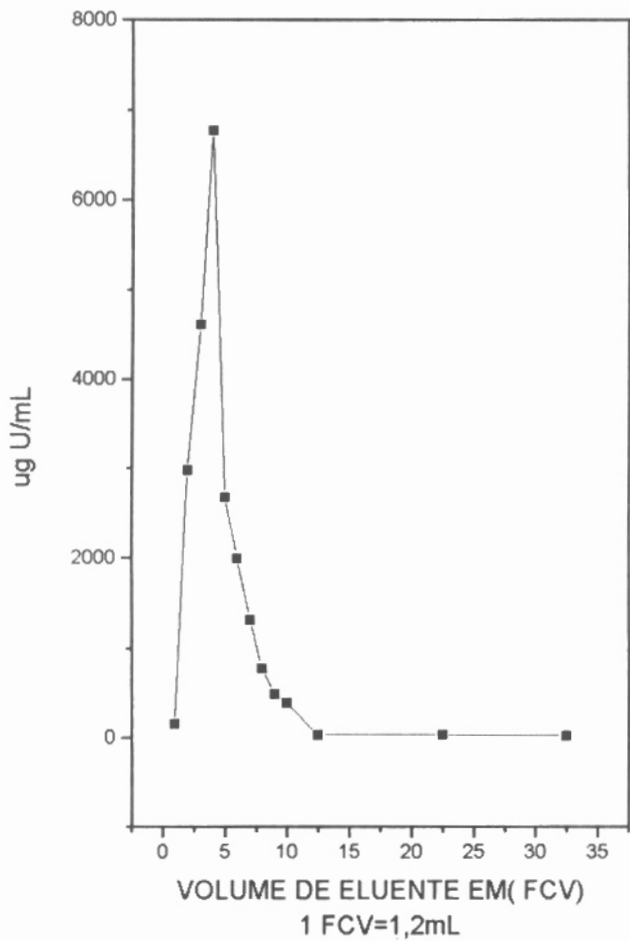
Transmittance



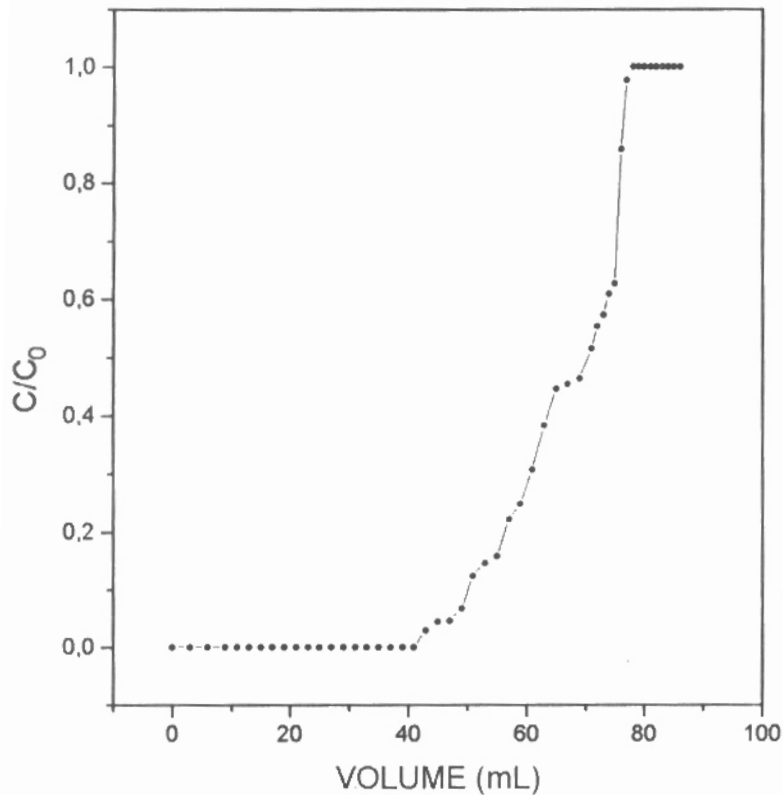
Transmittance



—■— B



BT ACTINEX.SPEC I



—•— B

