

DETERMINAÇÃO DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO PLUTÔNIO EM SOLUÇÕES DO PROCESSO PUREX POR ESPECTROMETRIA ALFA

MITIKO YAMAURA, HARKO TAMURA MATSUDA e
BERTHA FLOH DE ARAUJO

Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 - Pinheiros 05508-900 - São Paulo

RESUMO

O plutônio encontra-se em solução nítrica, simultaneamente, em quatro estados de oxidação, o Pu(III), Pu(IV), Pu(V) e Pu(VI) dada a pequena diferença entre os potenciais de oxi-redução.

No processo Purex, onde se utiliza o TBP como agente extrator, a identificação da valência do plutônio é muito importante, visto que os coeficientes de distribuição diferem com o estado de oxidação. O Pu(IV) é o que apresenta maior distribuição no TBP, seguido de Pu(VI) e, finalmente, o Pu(III).

Neste trabalho apresenta-se um método de determinação dos estados de oxidação de baixo teor de plutônio em soluções nítricas. Baseia-se em extrações seletivas e sucessivas de Pu(IV) com TTA/xileno. Separa-se o Pu(IV) originalmente presente na amostra, deixando o Pu(III) e o Pu(VI) na fase aquosa residual. Oxida-se o Pu(III) a Pu(IV) e faz-se a segunda extração com TTA/xileno. O Pu(VI) é obtido por diferença entre o Pu total e o Pu(III+IV).

A medida final é feita por espectrometria alfa, após a reversão de Pu com HNO_3 .

ABSTRACT

DETERMINATION OF PLUTONIUM OXIDATION STATES IN PUREX PROCESS SOLUTIONS BY ALPHA SPECTROMETRY

Plutonium can exist in nitric acid solution in four oxidation states, Pu(III), Pu(IV), Pu(V) and Pu(VI) due to the very close redox potentials.

In the Purex Process where TBP is used as extractant, the distribution coefficient depends on the oxidation state of plutonium as follow: Pu(IV), Pu(VI), Pu(III).

This work describes a method for determining plutonium valence, at trace levels in nitric acid solutions. It is based on selective and consecutive extractions of Pu(IV) by TTA/xylol. Pu(IV) originally present is first extracted from sample. In the residual aqueous phase, Pu(III) is oxidized to Pu(IV) and a second extraction is made. Finally, Pu(VI) is determined by the difference between total Pu and Pu(III+IV) concentrations.

The plutonium concentrations were measured in 8 M back extraction nitric acid solution by alpha spectrometry.

INTRODUÇÃO

O plutônio encontra-se em solução nítrica, simultaneamente, em quatro estados de oxidação, o Pu(III), Pu(IV), Pu(V) e Pu(VI) dada a pequena diferença entre os potenciais de oxidação-redução [1]. Esta característica do plutônio de apresentar multiplicidade de estados de oxidação com propriedades variadas, é utilizada, normalmente, em todos os processos de separação, quer em escala industrial, quer em micro escala para finalidade analítica.

Assim, no processo Purex, onde se utiliza o TBP como agente extrator, a identificação da valência do plutônio é muito importante, visto que os coeficientes de distribuição diferem com o estado de oxidação. O Pu(IV) é o que apresenta maior distribuição no TBP, seguido de Pu(VI) e, finalmente, o Pu(III).

No desenvolvimento de método para a determinação da valência, é importante manter inalterada a distribuição dos estados de oxidação durante a análise e assegurar o equilíbrio redox durante o processo de separação.

Vários pesquisadores [2,3,4] desenvolveram métodos espectrofotométricos diretos para a determinação dos estados de oxidação de plutônio. São métodos rápidos que não envolvem separações químicas, porém de aplicação em soluções contendo macroquantidades de plutônio.

As técnicas como extração por solvente, troca iônica, cromatografia de extração, coprecipitação e adsorção foram estudadas para a separação dos estados de oxidação de Pu ao nível de traços.

Gehmecker, Trautmann e Herrmann [5] separaram as espécies tri, tetra e hexavalente de Pu por cromatografia de extração, usando dois agentes extratores organofosforados, fosfato de tri-n-butila(TBP) e ácido di-2-etilhexilfosfórico como fase estacionária, fixada em um suporte inerte. Observaram que ocorre uma redução parcial dos íons de Pu durante a separação cromatográfica. Prosseguindo os estudos, os autores [6] estudaram também a separação de Pu^{+3} , Pu^{+4} , PuO_2^{2+} , usando trocadores catiônicos inorgânicos e orgânicos. Verificaram que a técnica de troca iônica, especialmente os trocadores orgânicos apresentam propriedades redutoras, provocando mudança dos estados de oxidação durante a separação.

Dentre as técnicas de separação, a de extração por solventes e a coprecipitação são mais eficientes e confiáveis [7].

Saito e Choppin [8] propuseram um esquema de separação dos actínídeos nos seus diferentes estados de oxidação, usando dibenzoilmetano (DBM) como extractante, a partir de soluções de pH neutro. Verificaram que o método é eficiente para a separação de actínídeos tri, tetra, penta e hexavalentes, sendo que para o plutónio, o processo só apresenta alto rendimento, em amostras de concentrações extremamente baixas, semelhantes às amostras ambientais.

Bertrand e Choppin [9] descreveram uma técnica de separação de actínídeos nos seus estados de oxidação IV, V e VI, por extração com TTA/xileno, em função do pH da solução. A viabilidade desse método foi demonstrada usando solução de Th(IV), Np(V) e U(VI).

Schramke e colaboradores [10] desenvolveram dois procedimentos para a separação dos estados de oxidação de Pu por extração com TTA/xileno. No primeiro, há separação das espécies reduzidas de Pu(III+IV) e das espécies oxidadas (V + VI), enquanto que no segundo há diferenciação entre os Pu(III), Pu(IV), Pu(V) e Pu(VI). O método não é preciso para determinação de Pu(V) e Pu(VI), devido a redução de Pu(VI) a Pu(V) durante a extração, se a solução não for mantida em meio oxidante forte.

Kobashi e Choppin [11] apresentaram um método de separação de Pu(V) e Pu(VI), usando diversas técnicas de coprecipitação com LaF₃, extração com TTA, e adsorção em sílica gel e em CaCO₃.

Nitsche, Lee e Gatti [12] desenvolveram um método de determinação quantitativa de Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) e polímeros de Pu(IV) ao nível de traços combinando as técnicas de extração por solventes e de co-precipitação. Os autores estudaram o TTA, a Hexona e o HDEHP como agentes extratores e o fluoreto de lantânio como o co-precipitador.

Savage e Drummond [13] realizaram determinações da valência de Pu por extração seletiva e consecutiva com TTA. Em cada fase de extração ajustou-se o Pu ao estado tetravalente extraível, pela adição de um redutor ou um oxidante. O método mostrou-se adequado para análise de microquantidades de íons de Pu(III), (IV) e (VI) de soluções de rejeito de alta atividade provenientes do processo de tratamento do elemento combustível irradiado. O procedimento de extração é simples e facilmente adaptável em caixa de luvas ou em células com proteção biológica.

Neste trabalho apresenta-se um método de determinação dos estados de oxidação de Pu ao nível de traços por extrações sucessivas de Pu(IV) com TTA/xileno. O método visa a determinação de Pu em soluções nítricas provenientes do tratamento químico de combustível irradiado.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

- Sistema de detecção alfa constituído de espectrômetro alfa, com detector de barreira de superfície, modelo 576, marca ORTEC.
- Evaporador temporizado, marca TECTROL.

Reagentes e Materiais

- Solução padrão de nitrato de plutônio-239 de 1,6 ug/mL e acidez 1M. Procedência: The Radiochemical Centre, Amersham, England.
- Agentes redutores e oxidante:
 - sulfamato ferroso 0,1 M,
 - cloridrato de hidroxilamina 2,5 M,
 - nitrito de sódio 2,5 M.
- Agente extrator:
 - Tenoiltrifluoracetona(TTA) 0,5 M/xileno.
- Solução nítrica de urânio irradiado.
- Pratos de aç inoxidável de 25mm de diâmetro interno e 3 mm de profundidade para preparação de fontes alfa.

PROCEDIMENTO

Extração de Plutônio com TTA 0,5 M/xileno

Plutônio Total

Pipeta-se 1 mL da amostra em um frasco de 5 mL. Adiciona-se 50 uL de cloridrato de hidroxilamina e 100 uL de sulfamato ferroso. Após 10 minutos de repouso, adiciona-se 200 uL de nitrito de sódio para levar todo o Pu(III) a Pu(IV). Ajusta-se a acidez para 1 M. Em seguida, realiza-se a extração com 1 mL de TTA 0,5 M/xileno, agitando-se a mistura por 15 minutos. Separa-se 0,5 mL da fase orgânica carregada de Pu e realiza-se a reversão contactando com 0,5 mL de ácido nítrico 8 M, durante 5 minutos de

agitação. O Pu da solução de reversão é analisado por espectrometria alfa, após a preparação da fonte alfa por evaporação.

Na Figura 1, tem-se o esquema de separação do plutônio total.

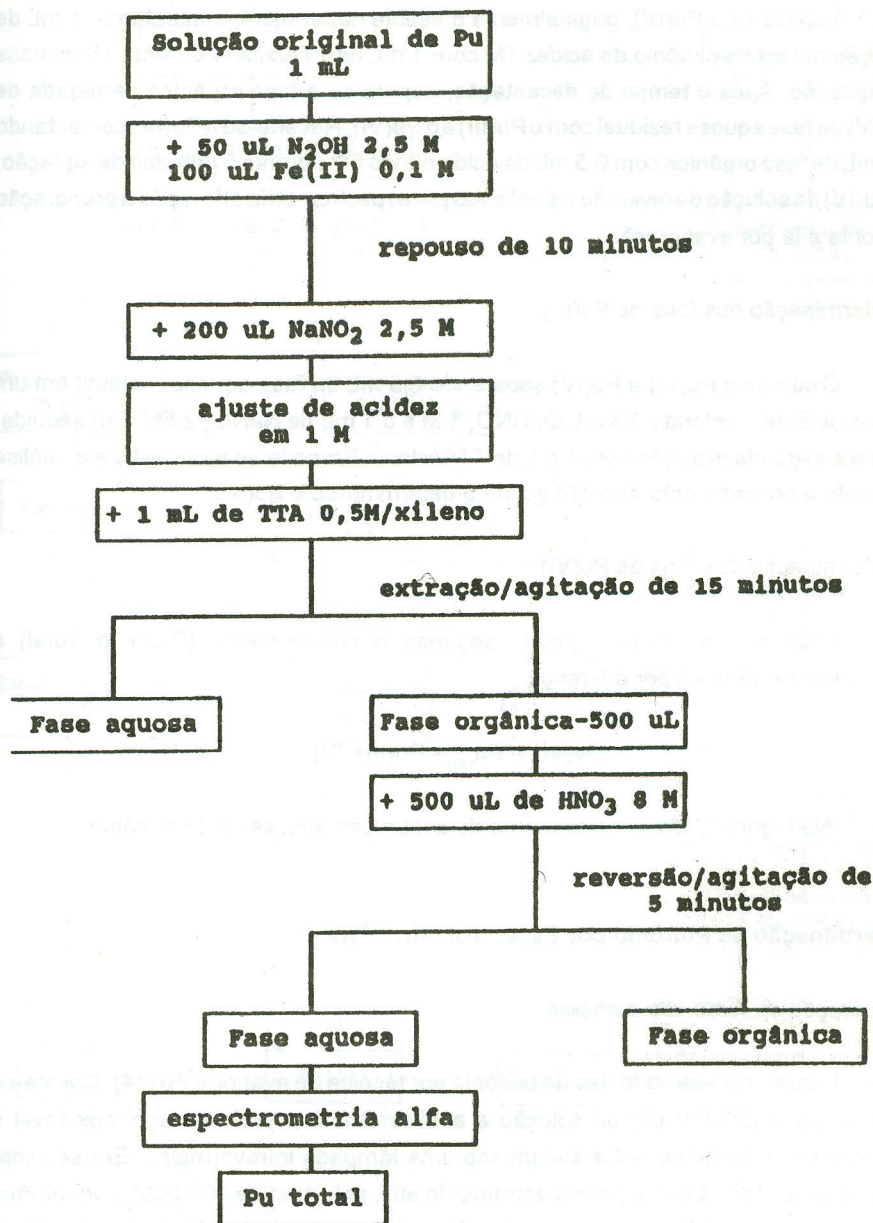


FIG. 1 - Extração de Pu Total com TTA 0,5 M/xileno

Extração Seletiva e Sucessiva de Pu(IV)

- Determinação dos íons de Pu(IV)

Separa-se o Pu(IV), originalmente presente na amostra, contactando 1 mL de solução nítrica de plutônio de acidez 1M com 1 mL de TTA/xileno durante 15 minutos de agitação. Após o tempo de decantação, separa-se a fase orgânica carregada de Pu(IV) da fase aquosa residual com o Pu(III) e o Pu(VI). Reverte-se o Pu(IV) contactando 0.5 mL de fase orgânica com 0,5 mL de ácido nítrico 8M durante 5 minutos de agitação. O Pu(IV) da solução de reversão é analisado por espectrometria alfa, após a preparação da fonte alfa por evaporação.

- Determinação dos íons de Pu(III)

Oxida-se o Pu(III) a Pu(IV) separando 0,5 mL da fase aquosa residual em um frasco de 5 mL contendo 0,5 mL de HNO₃ 1 M e 0,1 mL de NaNO₂ 2.5M. Em seguida, faz-se a segunda extração com 1 mL de TTA/xileno. Proceda-se a reversão e a análise segundo o procedimento descrito acima e determina-se o Pu(III).

- Determinação dos íons de Pu(VI)

Analisa-se o plutônio total segundo o procedimento (Plutônio Total) e determina-se o Pu(VI) por diferença:

$$\text{Pu(VI)} = \text{Pu}_{\text{total}} - \text{Pu(III+ IV)}$$

Na Figura 2, tem-se o esquema de separação sucessiva de plutônio.

Determinação de Plutônio por Espectrometria Alfa

Preparação de fonte alfa e análise

Prepararam-se as fontes de plutônio por técnica de evaporação [14]. Coloca-se uma alíquota (20-100 uL) da solução a analisar sobre o prato de aço inoxidável e evapora-se, lentamente, até a secura sob uma lâmpada infravermelho. Em seguida, calcina-se a fonte as de Pu por espectrometria alfa, pela medida 400-500°C por 30-50s usando um evaporador temporizado. Analisaram-se as fonte da intensidade dos picos de 5,11 e 5,16 Mev.

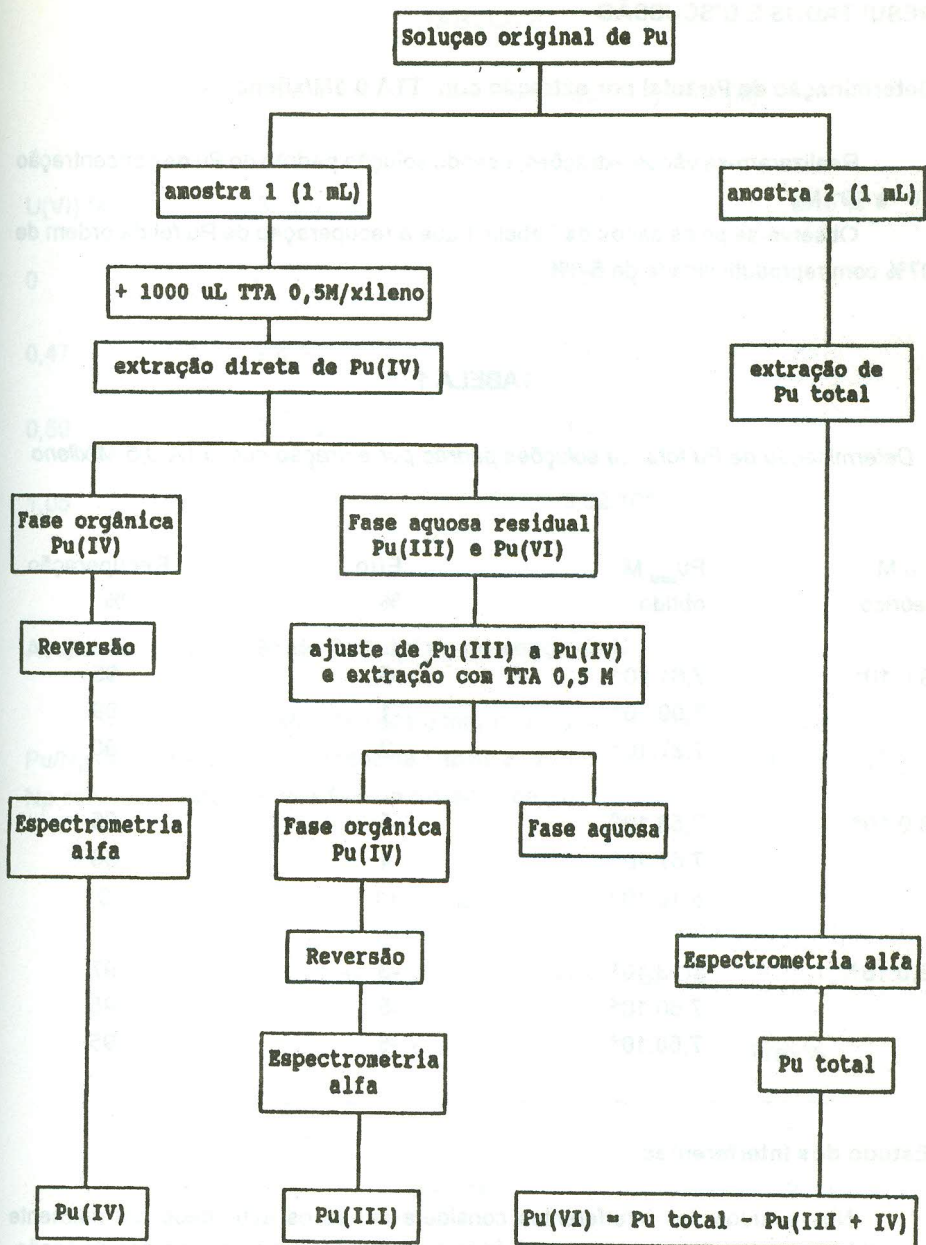


FIG. 2 - Extração Seletiva e Sucessiva de Pu(IV)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação de Pu total por extração com TTA 0,5M/xileno

Realizaram-se várias extrações, usando solução padrão de Pu de concentração 10^{-8} a 10^{-4} M.

Observa-se pelos dados da Tabela 1 que a recuperação de Pu foi da ordem de 97% com reprodutibilidade de 5-6%.

TABELA 1

Determinação de Pu total de soluções padrão por extração com TTA 0,5 M/xileno

Pu M teórico	Pu _{total} M obtido	Erro %	Recuperação %
$8,0 \cdot 10^{-4}$	$7,61 \cdot 10^{-4}$	-5	95
	$7,90 \cdot 10^{-4}$	-1	99
	$7,87 \cdot 10^{-4}$	-2	98
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$7,58 \cdot 10^{-6}$	-5	95
	$7,67 \cdot 10^{-6}$	-4	96
	$8,10 \cdot 10^{-6}$	+1	101
$8,0 \cdot 10^{-8}$	$7,73 \cdot 10^{-8}$	-3	97
	$7,60 \cdot 10^{-8}$	-5	95
	$7,58 \cdot 10^{-8}$	-5	95

Estudo dos interferentes

Nos estudos dos interferentes consideraram-se os actínídeos normalmente presentes nas soluções de processo, tais como o U, Np, Am e os produtos de fissão.

Extração de Pu total na presença de Urânio e Amerício

Realizaram-se extrações de Pu total na presença de U e Am. Observa-se pela Tabela 2, que até a concentração estudada, o U e o Am não interferem na determinação de Pu.

TABELA 2

Extração de Pu total na presença de U(VI) e Am(III)

U(VI) M	Am(III) M	Pu M	Erro %
0	0	$3,37 \cdot 10^{-6}$	-
0,47	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	+3
0,59	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,42 \cdot 10^{-6}$	+1
1,05	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	-1

Avaliação da extração de Pu total na presença de Np

Realizaram-se extrações de Pu total na presença de Np, variando-se a relação Pu/Np de 0,04 a 0,2. Pelos dados da Tabela 3, observa-se que até a concentração de Np estudada, este não interfere na extração de Pu.

TABELA 3

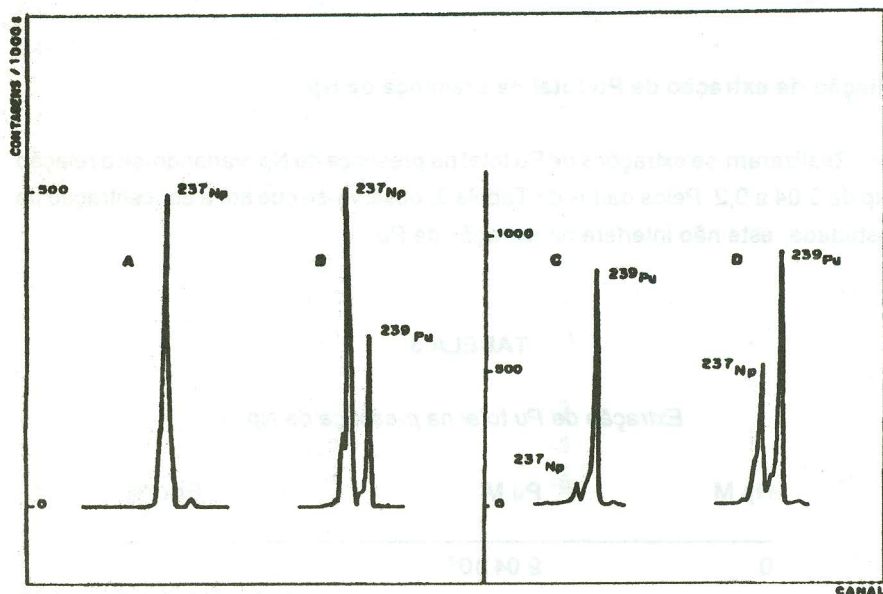
Extração de Pu total na presença de Np

Np M	Pu M	Erro %
0	$9,04 \cdot 10^{-7}$	-
$4,22 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-7}$	-2
$6,75 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-7}$	-4
0	$3,49 \cdot 10^{-7}$	-
$8,44 \cdot 10^{-6}$	$3,42 \cdot 10^{-7}$	-2
$8,44 \cdot 10^{-6}$	$3,42 \cdot 10^{-7}$	-2

Avaliação do espectro de Pu(IV) na presença de Np

O Neptúnio quando presente em solução no seu estado pentavalente, não interfere na determinação de plutônio, devido a sua distribuição muito baixa no TTA. Entretanto, a espécie tetravalente, tem um comportamento similar ao Pu(IV), acompanhando este tanto na fase de extração quanto na de reversão com HNO_3 8M. Visto que a determinação final é feita por espectrometria alfa, e o ^{237}Np é também um emissor alfa (4,78 MeV), verificou-se a interferência do ^{237}Np na análise de Pu. Assim prepararam-se fontes alfa com soluções Pu/Np de concentração conhecida e avaliou-se o espectro obtido para estimar a massa interferente de Np na leitura alfa de Pu.

Pelos espectros alfa da Figura 3 observa-se que o Np começa a influenciar no espectro de Pu, quando o Pu atinge uma massa de $2,1 \times 10^{-2}$ ug. Para massas maiores, há uma sobreposição de espectros, refletindo na precisão de análise do plutônio.



A - Pu = $4,8 \times 10^{-4}$ ug - Np = 1,59 ug

B - Pu = $7,4 \times 10^{-3}$ ug - Np = 1,50 ug

C - Pu = $2,1 \times 10^{-2}$ ug - Np = 0,178 ug

D - Pu = $2,7 \times 10^{-2}$ ug - Np = 1,54 ug

FIG. 3 - Espectro alfa de Pu e Np

TABELA 2*Extração de Pu total na presença de U(VI) e Am(III)*

U(VI) M	Am(III) M	Pu M	Erro %
0	0	$3,37 \cdot 10^{-6}$	-
0,47	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	+3
0,59	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,42 \cdot 10^{-6}$	+1
1,05	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	-1

Avaliação da extração de Pu total na presença de Np

Realizaram-se extrações de Pu total na presença de Np, variando-se a relação Pu/Np de 0,04 a 0,2. Pelos dados da Tabela 3, observa-se que até a concentração de Np estudada, este não interfere na extração de Pu.

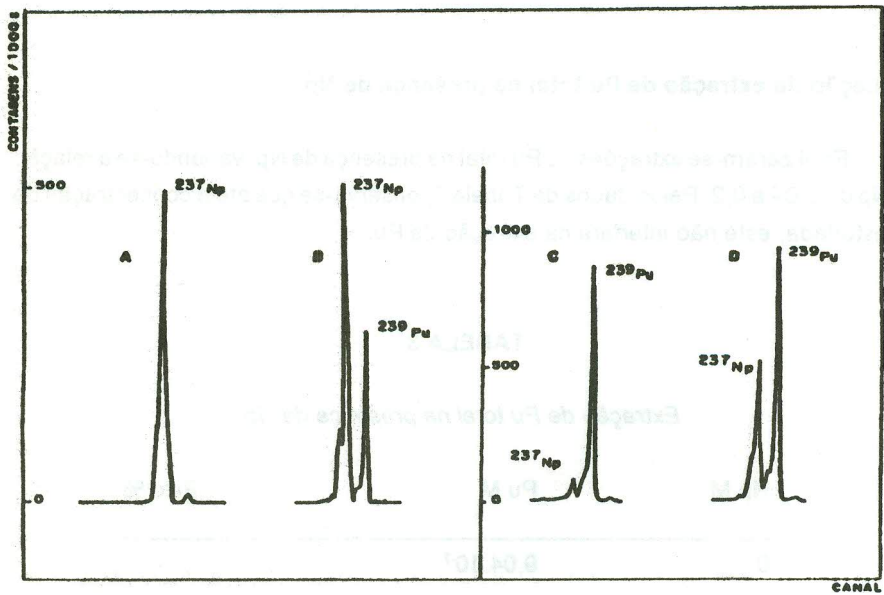
TABELA 3*Extração de Pu total na presença de Np*

Np M	Pu M	Erro %
0	$9,04 \cdot 10^{-7}$	-
$4,22 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-7}$	-2
$6,75 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-7}$	-4
0	$3,49 \cdot 10^{-7}$	-
$8,44 \cdot 10^{-6}$	$3,42 \cdot 10^{-7}$	-2
$8,44 \cdot 10^{-6}$	$3,42 \cdot 10^{-7}$	-2

Avaliação do espectro de Pu(IV) na presença de Np

O Neptúnio quando presente em solução no seu estado pentavalente, não interfere na determinação de plutônio, devido a sua distribuição muito baixa no TTA. Entretanto, a espécie tetravalente, tem um comportamento similar ao Pu(IV), acompanhando este tanto na fase de extração quanto na de reversão com HNO_3 8M. Visto que a determinação final é feita por espectrometria alfa, e o ^{237}Np é também um emissor alfa (4,78 MeV), verificou-se a interferência do ^{237}Np na análise de Pu. Assim prepararam-se fontes alfa com soluções Pu/Np de concentração conhecida e avaliou-se o espectro obtido para estimar a massa interferente de Np na leitura alfa de Pu.

Pelos espectros alfa da Figura 3 observa-se que o Np começa a influenciar no espectro de Pu, quando o Pu atinge uma massa de $2,1 \times 10^{-2}$ ug. Para massas maiores, há uma sobreposição de espectros, refletindo na precisão de análise do plutônio.



- A - Pu = $4,8 \times 10^{-4}$ ug - Np = 1,59 ug
- B - Pu = $7,4 \times 10^{-3}$ ug - Np = 1,50 ug
- C - Pu = $2,1 \times 10^{-2}$ ug - Np = 0,178 ug
- D - Pu = $2,7 \times 10^{-2}$ ug - Np = 1,54 ug

FIG. 3 - Espectro alfa de Pu e Np

Produtos de fissão

A interferência de alguns produtos de fissão foi verificada, adicionando-se uma solução de urânio irradiado com atividade de 18,5 KBq a uma solução de Pu.

Observa-se pelos dados da Tabela 4, que a presença dos produtos de fissão não interfere na determinação de Pu.

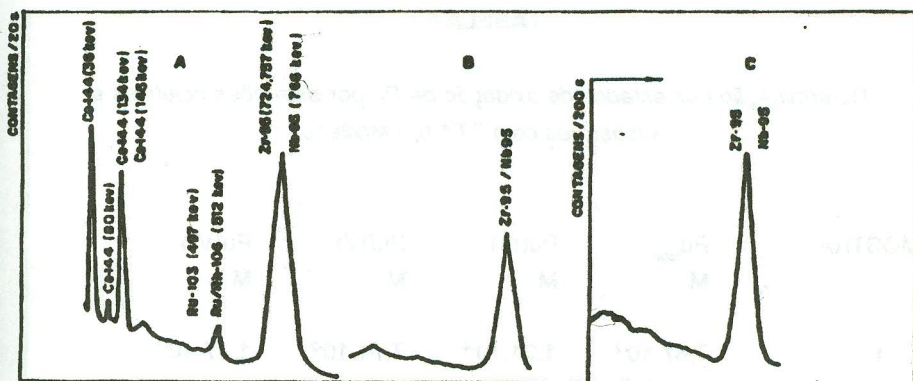
Observa-se, entretanto, pelos espectros da Figura 4, que o Zr acompanha o Pu na fase de extração, obtendo-se uma descontaminação parcial na fase de reversão com HNO₃ 8M. A atividade gama de zircônio não interfere no entanto, na análise de plutônio.

Os estudos realizados (Tabela 5) variando-se a concentração de Zr e produtos de fissão representados por terras raras, mostraram que até a concentração estudada, não há interferência na análise de plutônio.

TABELA 4

Extração de Pu total na presença de produtos de fissão

U KBq	Pu M	Erro %
0	$1,74 \cdot 10^{-7}$	-
18,5	$1,84 \cdot 10^{-7}$	+6
18,5	$1,71 \cdot 10^{-7}$	-2



A - solução de alimentação: U=1 M, atividade=18,5KBq Escala = 5 K.

B - Fase orgânica após a extração. Escala=5 K.

C - Fase aquosa de reversão. Escala=500.

FIG. 4 - Espectro gama das soluções de alimentação, fase orgânica e fase aquosa de reversão da extração de Pu com TTA 0,5M/xileno na presença de urânio irradiado. Detector utilizado: NaI(Tl).

TABELA 5*Extração de Pu total na presença de Zr e Terras Raras (TR)*

Zr M	TR M	Pu M	Erro %
0	0	$9,54 \cdot 10^{-7}$	-
$9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$9,33 \cdot 10^{-7}$	-2
$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9,08 \cdot 10^{-7}$	-5

Extração seletiva e sucessiva de Pu com o TTA para a determinação dos estados de oxidação

Realizaram-se as determinações de Pu(III), Pu(IV) e Pu(VI), em solução de nitrato de plutônio, provenientes dos estudos de processo Purex, segundo o procedimento descrito, no item (Extração seletiva e sucessiva de Pu(IV)). Os resultados encontram-se na Tabela 6.

TABELA 6*Determinação dos estados de oxidação de Pu por extrações seletivas e sucessivas com TTA 0,5 M/xileno*

AMOSTRA	Pu _{total} M	Pu(III) M	Pu(IV) M	Pu(VI) M
1	$7,87 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$7,71 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$
2	$4,48 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$4,12 \cdot 10^{-7}$	$8,90 \cdot 10^{-9}$
3	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$

Amostra 1: solução estoque de nitrato de plutônio proveniente da dissolução de PuO₂.
Amostra 2 e 3: solução de nitrato de plutônio após a partição U/Pu.

Produtos de fissão

A interferência de alguns produtos de fissão foi verificada, adicionando-se uma solução de urânio irradiado com atividade de 18,5 KBq a uma solução de Pu.

Observa-se pelos dados da Tabela 4, que a presença dos produtos de fissão não interfere na determinação de Pu.

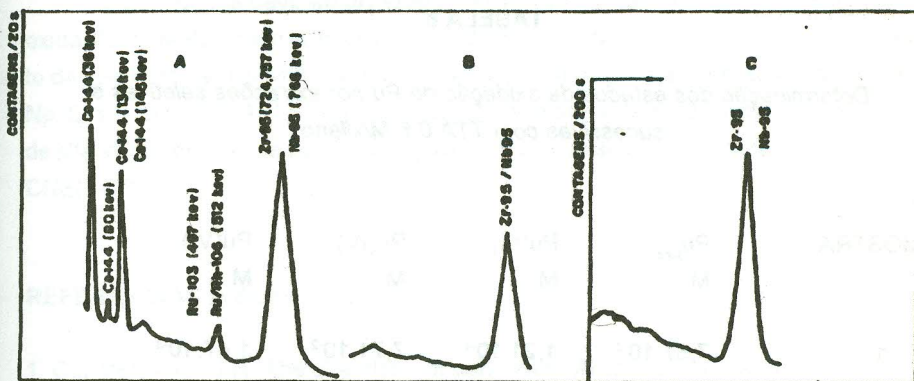
Observa-se, entretanto, pelos espectros da Figura 4, que o Zr acompanha o Pu na fase de extração, obtendo-se uma descontaminação parcial na fase de reversão com HNO₃ 8M. A atividade gama de zircônio não interfere no entanto, na análise de plutônio.

Os estudos realizados (Tabela 5) variando-se a concentração de Zr e produtos de fissão representados por terras raras, mostraram que até a concentração estudada, não há interferência na análise de plutônio.

TABELA 4

Extração de Pu total na presença de produtos de fissão

U KBq	Pu M	Erro %
0	$1,74 \cdot 10^{-7}$	-
18,5	$1,84 \cdot 10^{-7}$	+6
18,5	$1,71 \cdot 10^{-7}$	-2



A - solução de alimentação: U=1 M, atividade=18,5kBq Escala = 5 K.

B - Fase orgânica após a extração. Escala=5 K.

C - Fase aquosa de reversão. Escala=500.

FIG. 4 - Espectro gama das soluções de alimentação, fase orgânica e fase aquosa de reversão da extração de Pu com TTA 0,5M/xileno na presença de urânio irradiado.

Detector utilizado: NaI(Tl).

TABELA 5

Extração de Pu total na presença de Zr e Terras Raras (TR)

Zr M	TR M	Pu M	Erro %
0	0	$9,54 \cdot 10^{-7}$	-
$9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$9,33 \cdot 10^{-7}$	-2
$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9,08 \cdot 10^{-7}$	-5

Extração seletiva e sucessiva de Pu com o TTA para a determinação dos estados de oxidação

Realizaram-se as determinações de Pu(III), Pu(IV) e Pu(VI), em solução de nitrato de plutônio, provenientes dos estudos de processo Purex, segundo o procedimento descrito, no item (Extração seletiva e sucessiva de Pu(IV)). Os resultados encontram-se na Tabela 6.

TABELA 6

Determinação dos estados de oxidação de Pu por extrações seletivas e sucessivas com TTA 0,5 M/xileno

AMOSTRA	Pu _{total} M	Pu(III) M	Pu(IV) M	Pu(VI) M
1	$7,87 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$7,71 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$
2	$4,48 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$4,12 \cdot 10^{-7}$	$8,90 \cdot 10^{-9}$
3	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$

Amostra 1: solução estoque de nitrato de plutônio proveniente da dissolução de PuO₂.
Amostra 2 e 3: solução de nitrato de plutônio após a partição U/Pu.

Pelos dados da Tabela 6, verifica-se a possibilidade de determinar o Pu(IV), Pu(III) e Pu(VI) pelo método proposto. Tanto o Pu(III) quanto o Pu(IV) foram determinados com uma reprodutibilidade da ordem de 6%

Entretanto, o Pu(III) pode estar afetado de um erro, pois, o nitrito utilizado para oxidá-lo a Pu(IV), atua também como redutor do Pu(VI) a Pu(IV). Não podemos desconsiderar, também, a possibilidade de uma possível alteração no sistema de equilíbrio redox de Pu, durante o ajuste de acidez de 1 M para a extração.

CONCLUSÃO

O método de extração seletiva e consecutiva para a determinação dos estados de valência de Pu demonstrou que pode ser aplicado para o controle de processo de tratamento de elemento combustível irradiado. O procedimento proposto permite que todas as operações sejam realizadas por controle remoto em células com proteção biológica ou em caixas de luvas devido a alta atividade gama dos produtos de fissão e a radiotoxicidade dos elementos transurânicos.

Neste trabalho, tanto os polímeros de Pu(IV) quanto os íons de Pu(V) não foram tratados, pois, foram considerados ausentes nas soluções de processo. Os polímeros apresentam baixa ocorrência em meio nítrico e os íons de Pu(V) apresentam alta instabilidade na acidez de processo. De qualquer maneira, caso eles estejam presentes, a interferência é mínima dada a baixa extractibilidade em TTA 0,5M/xileno.

Os trabalhos deverão prosseguir, tanto para a determinação dos estados de oxidação de plutônio em rejeitos líquidos de alta atividade, provenientes do tratamento de combustível irradiado, quanto para os demais transurânicos, especialmente, o Np. Esses estudos são fundamentais para os trabalhos de P&D em partição de rejeito de alta atividade, em fase de implantação na Supervisão de Química Quente do IPEN/CNEN-SP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CLEVELAND, J.H. The chemistry of plutonium. American Nuclear Society, 1979.
2. COLVIN, C.A. Quantitative determination of plutonium oxidation states in variable nitric acid solutions for control laboratories-spectrophotometric-RL-SA-33 (1965).
3. OCHSENFELD, W. and SCHMIEDER, H. Spectrophotometric determination of plutonium valencies in nitric acid solutions. Gesellschaft fuer Kernforschung m.b.H., Karlsruhe (Germany), jun. 1967. (EURFNR-386). Original KFK-610.

4. HAGAN, P.G. and MINER, F.J. Spectrophotometric determination of plutonium III, IV and VI in nitric acid solutions. Dow Chemical Co., Golden, Colorado, nov.1969.(RFP-1391).
5. GEHMECKER, H.; TRAUTMANN, N. and HERRMANN, G. Extraction of Pu^{3+} , Pu^{4+} and PuO_2^{2+} from various mineral acid solutions by tri-n-butylphosphate and di-(2-ethylhexyl)-orthophosphoric acid. *Radiochimica Acta* 40, 11-15, (1986).
6. GEHMECKER, H.; TRAUTMANN, N. and HERRMANN, G. Separation of plutonium oxidation states by ion exchange chromatography. *Radiochimica Acta* 40, 81-88, (1986).
7. FOTI, S.C. and FREILING, E.C. The determination of the oxidation states of tracer uranium, neptunium and plutonium in aqueous media. *Talanta* 11:385-92, (1964).
8. SAITO, A. and CHOPPIN, G.R. Separation of actinides in different oxidation states from neutral solutions by solvent extraction. *Anal. Chem.* 55, 2454-57, (1983).
9. BERTRAND, P.A. and CHOPPIN, G.R. Separation of actinides in different oxidation states by solvent extraction. *Radiochimica Acta* 31, 135-37, (1982).
10. SCHRAMKE, J.A.; DHANPAT, R.; FULTON, R.W. and CHOPPIN, G. R. Determination of aqueous plutonium oxidation states by solvent extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 130 no. 2, 333-46, (1989).
11. KOBASHI, A. and CHOPPIN, G. R. A study of techniques for separating plutonium in different oxidation states. *Radiochimica Acta* 43, 211-15, (1988).
12. NITSCHKE, H.; LEE, S.C. and GATTI, R.C. Determination of plutonium oxidation states at trace levels pertinent to nuclear waste disposal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* v. 124, no. 1, 171-85, (1988).
13. SAVAGE, D.J. and DRUMMOND, J.L. Determination of plutonium, americium, curium, and plutonium valency in raffinate solutions from irradiated plutonium fuels reprocessing. In: International Atomic Energy Agency. *Analytical Methods in the Nuclear fuel Cycle* p. 409-19. Vienna 1972.
14. TAMAURA, M.; GONÇALVES, M. A.; MATSUDA, H.T. and ARAÚJO, B.F. Técnicas de eletrodeposição e evaporação aplicadas a preparação de fontes de ^{239}Pu . Determinação por espectrometria alfa. XIX Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, out. 1989. (Pub.IPEN-318, 1990).