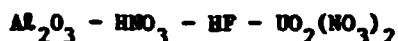


SORÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS EM TROCADORES INORGÂNICOS

PARTE I - SEPARAÇÃO DO NEPTÚNIO NO SISTEMA



Christina Aparecida L.G. de Oliveira, Mitiko Yamaura, Harko Tamura
Matsuda, Bertha Floh de Araujo

Departamento de Engenharia Química

Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN/CNEN-SP

SUMÁRIO

Estudou-se a separação do neptúnio, ao nível de traços, no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Verificou-se, pela variação da valência, que o neptúnio é retido na coluna de alumina sob a forma reduzida de Np(IV). Nas condições utilizadas, o íon urânio não é retido, possibilitando a sua separação. A eluição do neptúnio é obtida por reoxidação à Np(V) utilizando-se o íon nitrito. Este procedimento aplica-se à obtenção de traçadores de ^{239}Np para acompanhamentos analíticos e de processos, assim como, à recuperação de neptúnio de efluentes radioativos e a purificação do urânio no 3º ciclo do reprocessamento do combustível nuclear.

ABSTRACT

The neptunium separation, in tracer level, in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ system has been studied. By the valence variation, it was verified, that neptunium is retained in the alumina column as Np(IV). In the fixed experimental conditions, the uranyl ion is not retained, making possible its separation from neptunium. The neptunium elution was obtained by its reoxidation to Np(V), using the nitrite ion. This procedure is useful for analytical and process R&D, using as a tracer for neptunium the gamma-emitter ^{239}Np . In the recovery of neptunium from LAW and the 3rd uranium purification cycle of spent fuel treatment this procedure can be also used.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho é um prosseguimento dos estudos realizados no IPEN/CNEN-SP sobre a sorção do tório e terras raras (1) e do plutônio (2) em coluna cromatográfica de alumina.

O procedimento aplicado baseia-se na formação de um complexo do actinídeo de interesse com o íon fluoreto, que sob esta forma é retido em alumina.

A estabilidade dos actinídeos em solução decresce na sequência: $M(IV) > M(III) \geq M(VI) > M(V)$. Em outras palavras, os actinídeos tetravalentes formam complexos mais estáveis que os demais (3). No caso do Np(IV), formam-se as seguintes espécies em soluções contendo o íon fluoreto: NpF^{3+} , NpF_2^{2+} , NpF_3^+ e NpF_4 , sendo que o primeiro apresenta a maior constante de estabilidade (3).

Como o plutônio, o neptúncio aparece em solução sob vários estados de valência, principalmente como Np(V). Portanto, para a sua fixação em alumina é necessário levá-lo a Np(IV) por meio de um agente redutor e, depois, complexá-lo com o íon fluoreto.

Nesta primeira parte do estudo, determinaram-se as melhores condições para a separação do neptúncio de soluções de nitrato de urânio, utilizando o ^{237}Np , ao nível de traços.

Este procedimento pode ser aplicado à separação do neptúncio de efluentes de baixa atividade e na purificação das soluções de urânio no 3º ciclo do tratamento do combustível nuclear irradiado.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Equipamentos e reagentes

- coluna cromatográfica de vidro, 6mm de diâmetro interno por 220mm de comprimento
- espectrômetro alfa com detector de barreira de superfície, câmara de vácuo e analisador multicanal
- solução de ^{237}Np : 2000 $\mu\text{g/mL}$ em HNO_3 1M
procedência: Amersham/Searle Co, Illinois, USA.
- solução estoque de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
procedência: IPEN/CNEN-SP
concentração: 242,39g U/L
acidez livre: 1,6M

- alumina cromatográfica (Al_2O_3)
procedência: E. Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental
- sulfamato ferroso [$Fe(NH_2.SO_3)_2$]
preparação: reação entre o ferro metálico e o ácido sulfúrico,
à quente
concentração: 1M.

2. Métodos analíticos

Fez-se o controle analítico dos experimentos por espectrometria alfa do ^{237}Np , medindo-se sua energia de decaimento no pico de 4780 KeV (4).

Determinou-se a acidez livre por titulação potenciométrica (5).

3. Técnica experimental

Utilizou-se o seguinte procedimento no estudo do comportamento de sorção do neptúnio em alumina:

- a) preparação da coluna cromatográfica de alumina: lavou-se uma determinada quantidade de alumina com vários volumes de HNO_3 (na mesma concentração da solução influente) para a retirada dos finos; em seguida, condicionou-se a alumina preenchendo-se a coluna até uma altura correspondente ao volume de 1mL.
- b) sorção de neptúnio: prepararam-se as soluções influentes de neptúnio de modo a obter a melhor retenção do neptúnio; variaram-se as concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico e do agente redutor; percolaram-se as soluções com vazão de cerca de 1mL/min.cm².
- c) lavagem da coluna: variaram-se as concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico e do agente redutor; utilizaram-se de 3 a 5mL de solução, com vazão de aproximadamente 1mL/min.cm².
- d) eluição do neptúnio: fez-se a eluição percolando-se uma solução de HNO_3 3 a 5M - $NaNO_2$ 0,005M; variou-se o volume do eluente de 10 a 30mL, com uma vazão aproximada de 1mL/min.cm².

DADOS EXPERIMENTAIS

1. Retenção do neptúnio no sistema $Al_2O_3 - HNO_3 - HF$

1.1. Sorpção do neptúnio

Verificou-se, inicialmente, o comportamento do neptúnio em alumina em meio $HNO_3 - HF$. Este experimento desenvolveu-se por percolação de 10mL de solução de ^{237}Np em HNO_3 0,8M - HF 0,05M. Houve retenção de somente 19,5% do neptúnio alimentado.

Adicionou-se, então, $FeSO_4$ 0,005M à solução influente e fez-se a percolação, obtendo-se uma retenção de 32,2%.

Mudou-se o agente redutor para o sulfamato ferroso na concentração de 0,005M e diminuiu-se a concentração do HNO_3 para 0,5M. Foi obtida uma retenção de 99,7% do neptúnio.

1.2. Lavagem da coluna

Inicialmente, lavou-se a coluna com uma solução HNO_3 0,5M - 0,05M, isto é nas mesmas condições da solução de alimentação. Houve uma perda de cerca de 85% do neptúnio influente.

Retirando-se o HF e reduzindo-se a acidez para 0,1M, chegou-se a uma perda de 77,6% em Np.

Entretanto, mantendo-se a solução inicial HNO_3 0,5M - HF 0,05M e adicionando-se sulfamato ferroso 0,005M, obteve-se uma perda de neptúnio inferior a 1%.

1.3. Eluição do neptúnio

A eluição procedeu variando-se o volume da solução HNO_3 3M - $NaNO_2$ 0,005M de 10 a 30mL. Nestas condições obteve-se uma eluição de 93% do Np retido.

Aumentando-se a concentração do HNO_3 para 5M, chegou-se a 95% de eluição.

2. Retenção do neptúnio no sistema $Al_2O_3 - HNO_3 - HF - UO_2(NO_3)_2$

2.1. Sorpção do neptúnio

Preparou-se uma solução influente do neptúnio em HNO_3 0,5M - HF 0,05M - $Fe(NH_2SO_3)_2$ 0,005M contendo 45g U/L.

O urânio não foi retido na coluna, mas houve a retenção de somente 87% do neptúnio.

Para melhorar a sua sorpção aumentou-se a concentração do HF

para 0,3M. Obteve-se uma retenção de 99,5% do neptúneo.

2.2. Lavagem da coluna

Lavou-se a coluna com 3mL de solução de HNO_3 0,5M - HF 0,3M - $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 0,005M, observando-se uma perda de somente 0,5% do neptúneo.

2.3. Eluição do neptúneo

Fez-se a eluição com 25mL de solução de HNO_3 5M - NaNO_2 0,005M, obtendo-se uma eluição de 93,4% do neptúneo.

CONCLUSÃO

Nos experimentos de retenção do neptúneo verificou-se a necessidade da utilização de um agente fortemente redutor, como o sulfamato ferroso, para levá-lo totalmente ao estado de valência IV. Obteve-se uma retenção de praticamente 100% do neptúneo influente.

Na lavagem da coluna, devido à elevada perda do neptúneo, concluiu-se que estava ocorrendo uma reoxidação, a qual se dá em meio nítrico. Decidiu-se, portanto, manter os mesmos reagentes presentes na solução influente de neptúneo.

Para a eluição do neptúneo da coluna utilizou-se o íon nitrito como agente oxidante. Este leva o neptúneo ao estado de valência V, forma não retida na coluna. O aumento da acidez do eluente mostrou uma maior eficiência na eluição.

Nos estudos em presença de urânio verificou-se que a concentração do ácido fluorídrico precisava ser aumentada, devido à menor retenção do neptúneo. Isto não alterou o comportamento do urânio. O aumento do ácido fluorídrico para 0,3M reteve cerca de 100% do neptúneo.

Nas Tabelas I, II e III encontram-se as condições e resultados obtidos nos experimentos de sorção, lavagem e eluição, respectivamente. A coluna utilizada, contendo um volume de alumina correspondente a 1mL, possui uma alta capacidade, pois até uma massa de 1mg de neptúneo, observou-se retenção total. Como o objetivo é a retenção de traços de neptúneo, não se determinou a sua capacidade total (curva de "break-through").

Calcularam-se o fator de descontaminação (F.D.), a porcentagem de retenção (ZR) e a porcentagem de eluição (ZE) segundo as expres

sões:

$$F.D. = \frac{C_{\text{influyente}}}{C_{\text{efluente}} + C_{\text{lavagem}}}$$

$$ZR = \frac{C_{\text{influyente}} - (C_{\text{efluente}} + C_{\text{lavagem}})}{C_{\text{influyente}}} \times 100$$

$$ZE = \frac{C_{\text{eluído}}}{C_{\text{influyente}} - (C_{\text{efluente}} + C_{\text{lavagem}})} \times 100$$

onde C é a concentração do neptúnio na solução em µg/mL.
Na Tabela IV estão os valores calculados.

Tabela I - Sorpção do neptúnio em coluna cromatográfica de alumina

Número do Experimento	²³⁷ Np influente (µg)	UO ₂ (NO ₃) ₂ (g/L)	HNO ₃ (M)	HF (M)	Sulfato Ferroso (M)	Sulfamato Ferroso (M)	²³⁷ Np Retido (%)
1	30,0	-	0,8	0,05	-	-	19,5
2	31,2	-	0,8	0,05	0,005	-	32,2
3	57,6	-	0,5	0,05	-	0,005	99,7
4	123,0	-	0,5	0,05	-	0,005	99,2
5	81,1	-	0,5	0,05	-	0,005	98,5
6	89,8	-	0,5	0,05	-	0,005	98,8
7	103,3	-	0,5	0,05	-	0,005	99,5
8	82,5	45,0	0,5	0,05	-	0,005	87,1
9	92,4	45,0	0,5	0,30	-	0,005	39,5

Tabela II - Lavagem da coluna

Número do Experimento	HNO ₃ (M)	HF (M)	Sulfamato Ferroso (M)	Volume de Lavagem (m/L)	²³⁷ Np no Efluente (µg)	% Perda de Np
1	0,8	0,05	-	5,0	5,0	85,4
2	0,8	0,05	-	5,0	3,9	38,7
3	0,5	0,05	-	5,0	4,8	8,3
4	0,5	-	-	5,0	13,5	11,0
5	0,1	-	-	5,0	62,1	77,6
6	0,5	0,05	0,005	5,0	0,8	0,9
7	0,5	0,05	0,005	3,0	0	0
8	0,5	0,05	0,005	3,0	0,5	0,8
9	0,5	0,30	0,005	3,0	0,5	0,5

Tabela III - Eluição do neptúneo

Número do Experimento	HNO ₃ (M)	NaNO ₂ (M)	Volume do Eluente (mL)	²³⁷ Np na Coluna (µg)	²³⁷ Np no Eluído (µg)
1	3,0	0,005	20,0	0,8	0,2
2	3,0	0,005	20,0	6,2	1,3
3	3,0	0,005	10,0	52,6	13,3
4	3,0	0,005	30,0	108,5	101,1
5	3,0	0,005	12,0	17,8	4,8
6	5,0	0,005	15,0	87,8	83,5
7	3,0	0,005	30,0	102,8	45,0
8	3,0	0,005	25,0	63,6	46,3
9	5,0	0,005	25,0	91,4	85,3

Tabela IV - Eficiência da coluna de alumina

Número do Experimento	F. D.	% R	% E
1	1,0	2,7	25,0
2	1,3	19,7	21,0
3	11,6	91,4	25,3
4	8,5	88,2	93,2
5	1,3	22,0	27,0
6	48,5	97,9	95,1
7	230,0	99,6	43,8
8	4,4	77,1	72,8
9	91,5	98,9	93,4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid. Preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths. São Paulo, IEA, Jun. 1970 (Publicação IEA nº 217).
2. ARAUJO, J.A. Estudo da sorção de plutônio em coluna de alumina no sistema HNO_3 - HF. Aplicação à recuperação de plutônio de soluções do tratamento do combustível nuclear irradiado. São Paulo, IEA, 1977 (Tese de Doutorado)
3. KELLER, C. The Chemistry of the Transuranium Elements. Alemanha, 1971.
4. MERTZIG, W.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F.; ARAUJO, J.A. Uso da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras de ^{237}Np e sua determinação por espectrometria alfa. São Paulo, IPEN, Mai. 1981 (IPEN-PUB-25)
5. COHEN, V.H.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F.; ARAUJO, J.A. Determinação potenciométrica de urânio em soluções simuladas do processo Purex por acidimetria. IN: Anais Assoc. Brasil. Quím. 34/35 (1-4). 55-60, 1983 - 84.