

UTILIZAÇÃO DE DIBENZILSULFÓXIDO COMO AGENTE EXTRATOR NA PARTIÇÃO DE REJEITOS LÍQUIDOS RADIOATIVOS DE ALTA ATIVIDADE (HLLW).

Maria Cláudia F. Cunha Felinto, Terezinha A. Kuada, Mitiko Yamaura, Daniel O. Martinz & Afonso S. T. Lobão

CNEN/IPEN/MQ-MQQ
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Embora os compostos organofosforados contendo o grupo $P=O$ (óxidos de fosfina e TBP (fosfato de tri-n-butila)) venham sendo tradicionalmente utilizados como agentes extratores na separação de metais, os sulfóxidos orgânicos (R_2SO) contendo o grupo $S=O$ também demonstram grande potencial para este fim. Neste trabalho estudou-se o comportamento do dibenzilsulfóxido como agente extrator para U (VI), Th (IV), Ru (III) e Eu (III). Obteve-se dados da razão de distribuição D_{metal} em função da acidez livre e da concentração do agente extrator nas soluções.

INTRODUÇÃO

A completa remoção de toda a atividade residual devido aos actinídeos de meia vida longa e produtos de fissão é de grande importância para a segurança na disposição final dos rejeitos radioativos de alta atividade. Desta forma, encontram-se na literatura um grande número de experimentos em busca de dados sobre agentes extratores que tenham grande eficiência e seletividade para separação destes elementos.

Embora os compostos fosforados contendo o grupo $P=O$, isto é, óxidos de fosfina e TBP (fosfato de tri-n-butila), sejam usados na extração de metais, os sulfóxidos orgânicos (R_2SO) contendo o grupo $S=O$ também apresentam grande potencial para esse fim. Os sulfóxidos são moléculas piramidais com os átomos S e O contendo pares de elétrons desemparelhados com grande potencial para doação, e tem algumas vantagens sobre os compostos derivados organofosforados tais como boa estabilidade térmica e radiolítica, baixa toxicidade, fácil reposição, baixo preço, e uma excelente capacidade de extração.

Os sulfóxidos tem sido usados para extração de inúmeros íons metálicos incluindo as terras raras, produtos de fissão e materiais fisséis. [1-7]

A principal vantagem em relação ao TBP é que os produtos de degradação radiolítica são sulfetos e sulfonas, menos tóxicos e prejudiciais que os mono e dibutilfosfato que aumentam a extração dos produtos de fissão particularmente o Zr, Nb e Ru resultando em um decréscimo dos fatores de descontaminação total do processo.

Neste trabalho estudou-se o comportamento do dibenzilsulfóxido como agente extrator para U (VI), Th (IV), Ru (III) e Eu (III). Foram obtidos dados da razão de distribuição, D , em função da acidez livre e concentração do agente extrator. Calculou-se, também a porcentagem de extração para estes metais.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes. Foram utilizados os seguintes reagentes para desenvolvimento do trabalho

- Di-benzilsulfóxido DBSO da Aldrich, 98%
- Fosfato de tri - n- butila, TBP, Merck, 98%
- Metil isobutil cetona, MIBK, Aldrich, 98%.
- ácido (2-(2-hidroxi -3 , 6 disulfo - 1 naftalazo) benzeno arsônico) Thoron, Merck
- Dibenzoilmetano DBM
- Alizarina red S
- Tiouréia
- HNO_3 , Merck
- HCl, Merck
- Óxido de európio, Aldrich, 99.99%
- Cloreto de Rutênio(III) hidratado, Aldrich'99,99%
- Nitrato de urânio, estoque do IPEN, pureza nuclear.
- Nitrato de tório, estoque do IPEN, pureza nuclear

Instrumentos. Espectrofotômetro UV-Visível da micronal Modelo 380.

PROCEDIMENTO.

Soluções Orgânicas. Prepararam-se soluções 0,01M, 0,05M, 0,1M, 0,15M em difenilsulfóxido e 1,0M em TBP diluídos em metil isobutil cetona.

Determinação da Razão de Distribuição dos Metais[8]. Antes dos experimentos de distribuição a fase orgânica foi pré-equilibrada, contactando-se com três vezes o seu volume com soluções de ácido nítrico e ácido clorídrico. Todas as razões de distribuição dos metais estudados foram determinadas contactando-se uma alíquota desta fase orgânica pré-equilibrada com soluções de HNO₃ contendo os metais U, Th e Eu e HCl contendo Ru, os ácidos em diversas concentrações, num misturador vortex por 15 minutos até se estabelecer o equilíbrio. Após completa separação das fases foram removidas alíquotas da fase aquosa para análise. As medidas foram feitas a 22°C

A razão de distribuição (D) dos íons metálicos foram definidas como:

$$D = \frac{[M^{n+}]_{or}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (1)$$

onde $[M^{n+}]_{or}$ é a concentração do metal na fase orgânica e $[M^{n+}]_{aq}$ é a concentração do metal na fase aquosa depois do equilíbrio

A percentagem de extração, %E, é dada pela equação abaixo:

$$\%E = \frac{[M^{n+}]_{or}}{[M^{n+}]_{aq}} \times 100 \quad (2)$$

onde $[M^{n+}]_{or}$ é a concentração do metal na fase orgânica e $[M^{n+}]_{aq}$ é a concentração do metal na fase aquosa de alimentação.

Os métodos analíticos para determinação da concentração dos metais estão descritos abaixo.

Método do Dibenzoilmetano, DBM [9]. O dibenzoilmetano é um agente cromóforo que complexa o íon urânio, produzindo uma coloração amarela intensa. Emprega-se esse reagente a 1% em um solvente constituído de partes (volumes) iguais de etanol e piridina. O método cobre um intervalo de concentrações que vai desde 20 até 130µg de U-VI/10 mL.

Procedimento Analítico. Consiste em pipetar uma alíquota da solução de UO₂²⁺ ([H⁺]= 3,0M) e ajustar o pH até 2-3. Em seguida, toma-se uma segunda alíquota e transfere-se a um balão de 10 mL, adicionando-se 2mL de DBM e completando-se o restante do volume com etanol p.a. Espera-se 30 minutos (o complexo é estável até 45 minutos depois de preparado) e faz-se a leitura no Espectrofotômetro em comprimento de onda $\lambda=410\text{nm}$.

Método do Thoron [9] O método espectrofotométrico para determinação de tório utilizando Thoron, ácido (2-(2-

hidroxi -3, 6 disulfo - 1 naftalazo) benzeno arsônico) é aplicado na determinação de microquantidades de tório, em soluções aquosas e orgânicas. O tório forma um complexo vermelho com o Thoron, também conhecido comercialmente como Thorin, Thorolon, Narftarsone ou APANS.

O método cobre um intervalo de análise desde 20 até 250µg de Th/25mL. Os reagentes necessários são Thoron, Ácido Clorídrico e Nitrato de Tório.

Procedimento Analítico. Pipetam-se alíquotas contendo de 20 a 250µg de tório para um balão volumétrico de 25mL. Adicionam-se 10 gotas de HCl concentrado para que se atinja o pH de análise (0,5-1,5) e 1,5mL de solução aquosa de Thoron a 0,2%. Completa-se o volume com água destilada, agita-se a mistura e espera-se 5 minutos para a leitura da absorbância em comprimento de onda $\lambda=545\text{nm}$.

Método da Alizarina-Red S [9]. A Alizarina-Red S é um agente cromóforo utilizado na determinação de lantanídeos, com os quais desenvolve um complexo avermelhado. É empregado em uma solução aquosa a 0,1%, abrangendo um intervalo de concentrações de 10 a 120µg de lantanídeo/10mL, restringindo-se, para o ítrio, de 8 a 80µg Y/10mL. Os demais reagentes necessários são fenolftaleína (225mg/L), HNO₃ 0,04M, NaOH 2M e buffer HAc 2N/ NaAc 2N (pH≈4,7).

Procedimento Analítico. Pipetam-se alíquotas contendo de 10 a 120µg de lantanídeo para um balão volumétrico de 10mL. Adiciona-se uma gota de fenolftaleína e solução de NaOH até que o indicador mude para rosa. Junta-se, em seguida, HNO₃ suficiente para que a coloração desapareça e o meio torne-se incolor. Adiciona-se, então, 0,5mL de solução tampão HAc/ NaAc e 2mL de Alizarina-Red S. Completa-se o volume com água destilada, agita-se o balão e mede-se a absorbância da solução em $\lambda=530\text{nm}$. O complexo mantém-se estável até 30 minutos depois de preparado.

Método da Tiouréia [9]. A Tiouréia forma com o íon rutênio um complexo de coloração azulada. A cinética de complexação é muito lenta, levando-se cerca de 48 horas para que o processo se desenvolva completamente. Pode-se, entretanto, acelerar-se a coordenação deste metal por aquecimento a 80°C em banho termostatizado. Os reagentes necessários para o método (que cobre um intervalo de 4 a 24 ppm de Ru³⁺) são a tiouréia a 10%, solução de HCl_{conc} em etanol absoluto (1:1) e solução de HCl 6N em etanol absoluto (1:1).

Procedimento Analítico. Pipeta-se uma alíquota contendo de 40 a 240µg de Ru³⁺ em um frasco de vidro (10-20mL). Adicionam-se, em seguida, 4mL de solução de HCl_{conc} em etanol e 0,6mL de Tiouréia, aquecendo-se a amostra em banho termostatizado a 80°C durante 10 minutos. Retira-se, o conjunto do banho, deixa-se esfriar e transfere-se quantitativamente a amostra para um balão volumétrico de 10mL. Completa-se o volume com solução de HCl 6N em etanol absoluto e mede-se a absorbância em $\lambda=620\text{nm}$.

A reprodutibilidade em duplicatas ficou na faixa de 5%.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Efeito do Tempo de Equilíbrio na Extração. A variação do tempo de equilíbrio (5 minutos) na extração dos metais U(VI), Th (IV), Ru(III) e Eu(III) com o sistema X M DBSO + 1M TBP em MIBK em 1M de HNO₃ ou 1M HCl foi anteriormente estudado. A Fig 1 mostra o crescimento do coeficiente de extração do urânio até 5 min, depois este coeficiente torna-se constante com o tempo. Qualquer aumento no tempo de equilíbrio não altera a distribuição dos íons metálicos.

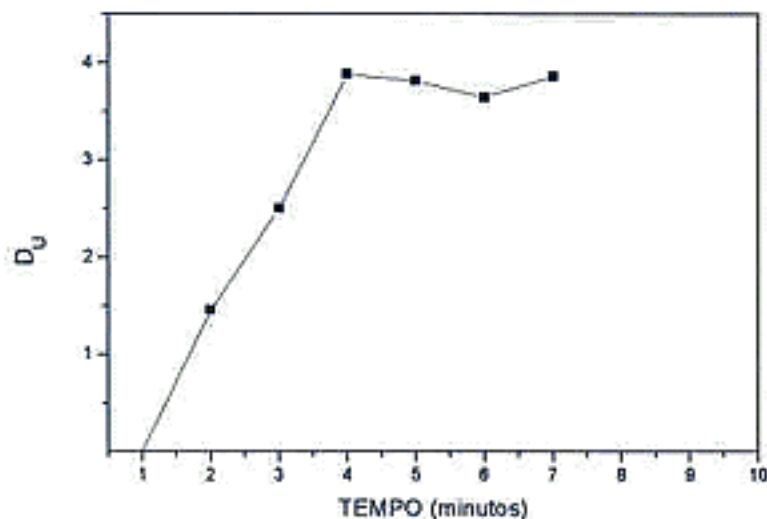


Figura 1 Influência do Tempo de Contactação na Extração do Urânio de Soluções de Ácido Nítrico Usando 0,05M DBSO + 1M TBP em MIBK.

Para o Rutênio, metal de cinética de extração lenta utilizou-se o tempo de 30 minutos para obtenção do equilíbrio.

Dependência das Concentrações de Ácido Nítrico e DBSO na Distribuição Desses Metais.

A extração do urânio. Foi investigada a dependência da razão de distribuição do Urânio (0,2g/L), D_U , com a variação da concentração do ácido nítrico (0,01 a 6,0M) com

X M DBSO + 1M TBP em MIBK utilizando-se 5 minutos de contactação, tempo necessário para se obter o equilíbrio de extração. Utilizou-se uma relação entre fase orgânica e aquosa de 1:2 (o:a).

Os resultados na Fig 2 mostram um aumento na razão de distribuição (D) do urânio com o aumento da concentração de ácido nítrico. Um valor máximo de extração (100%), foi encontrado a 3M de HNO₃. O aumento da concentração do ácido para 6M fez com que os valores da % de extração diminuíssem para 95,67%. A curva apresenta um valor mínimo de D na concentração de HNO₃ 0,1M, esse mesmo efeito é notado variando-se a concentração do agente extrator na faixa de 0,01 a 0,15M.

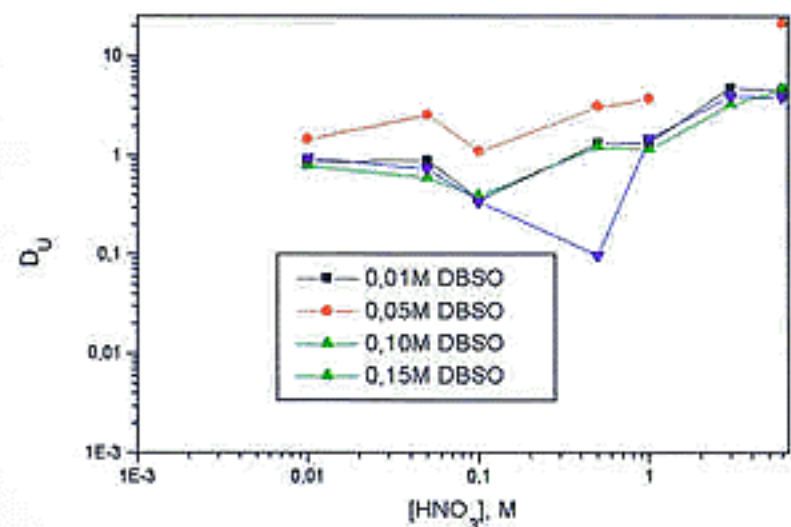


Figura 2. Extração do Urânio (0,2g/L) com X M DBSO + 1M TBP em MIBK como uma Função da Concentração de HNO₃.

Nas concentrações de HNO₃ acima de 3M o decréscimo nas razões de distribuição pode ser atribuído à forte competição entre o íon urânio e o ácido nítrico pelo agente extrator ou à formação de um complexo de urânio com menor capacidade de extração. Com o aumento da concentração do ácido existe um decréscimo de DBSO livre que leva a uma forte competição entre o metal e o ácido pelo agente extrator.

Influência da Concentração do Agente Extrator na Extração do Urânio. Foi investigado o efeito da concentração do agente extrator na separação do urânio, variando-se a concentração de DBSO de 0,01 a 0,15M. Observou-se que em concentrações acima de 0,15M de DBSO, mesmo utilizando-se um agente modificador, no caso o TBP, obteve-se dissolução total seguida de precipitação dos cristais de DBSO (solução supersaturada). Na Fig 3 tem-se os resultados do efeito da concentração do agente extrator na extração do urânio em acidez 6M. As curvas mostram um aumento na extração até 0,05M DBSO + 1M TBP em MIBK correspondendo a um valor de 95,67% de extração. Um decréscimo na extração do urânio é notado a partir de 0,1M de DBSO. Isto pode ser explicado no fato de que a extração do ácido aumenta com o aumento da concentração de DBSO e conseqüentemente abaixa a concentração ácida no meio, diminuindo o coeficiente de extração, D.

A Extração do Tório (Th). A dependência da razão de distribuição do tório (0,15g/L), D_{Th} , com a variação da concentração do ácido nítrico (0,1M a 5,15M) em 0,05M DBSO + 1M TBP em MIBK foi obtido contactando-se a fase aquosa com a fase orgânica durante 5 minutos, tempo estudado para obter-se o equilíbrio. A relação entre a fase orgânica e a aquosa foi de (1:4).

Na Fig 4 apresenta-se os resultados obtidos da razão de distribuição do Th com o aumento da concentração de ácido nítrico. O valor máximo de extração (100%) foi encontrado para concentração de ácido nítrico igual a 0,1M, com um decréscimo posterior chegando à 49,5% de

extração em 5,15M de HNO_3 . Como anteriormente discutido para o urânio, o mesmo ocorre para o tório na competição do HNO_3 pelo agente extrator, resultando em um decréscimo nos valores de D.

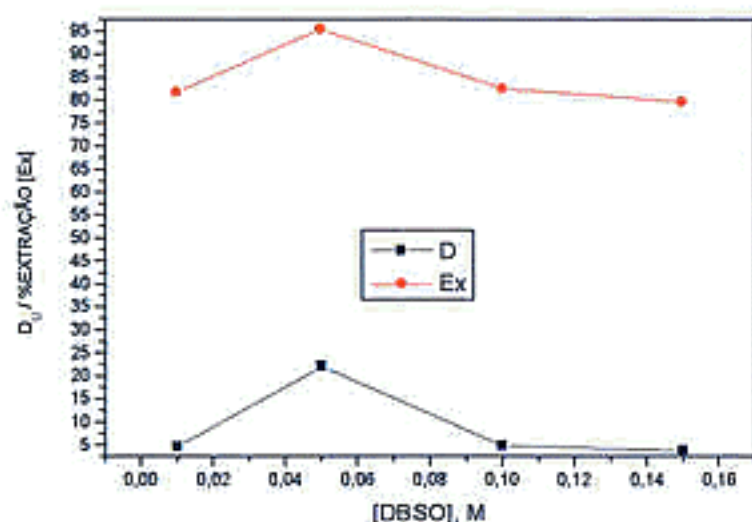


Figura 3 Efeito da Concentração de DBSO na Extração do urânio. $[\text{H}^+] = 6,0\text{M}$.

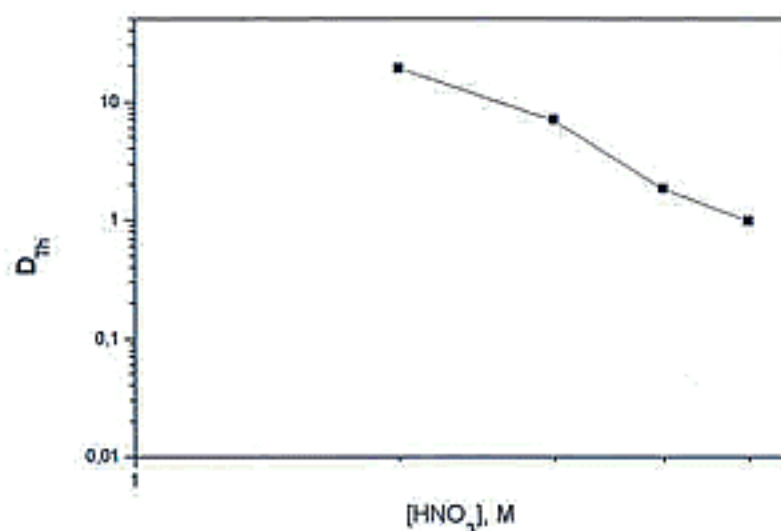


Figura 4. Extração do Tório (0,15g/L) com 0,05M DBSO + 1M TBP em MIBK como uma Função da Concentração de HNO_3 .

Influência da Concentração do Agente Extrator na Extração do Tório. Na Fig 5, apresentamos o efeito da concentração do DBSO na razão de distribuição do Th em 3M de HNO_3 . A faixa de concentração de DBSO foi a mesma do urânio. Ambas as curvas mostram um acréscimo nos coeficientes de extração do Th com o aumento da concentração de DBSO. Atingiram o máximo na concentração de DBSO igual a 0,05M + 1M TBP em MIBK. Observou-se decréscimo dos valores de D e %E a partir de 0,1M DBSO, provavelmente devido ao mesmo fenômeno verificado na extração do urânio.

A Extração do Európio: Para o íon európio o sistema de extração 0,05M DBSO + 1M TBP em MIBK não se mostrou eficiente. Os valores das razões de distribuição D_{Eu} , juntamente com as percentagens de extração %E, foram muito baixos (Fig 6). Desenvolver-se-á posteriormente um estudo mais detalhado para este metal.

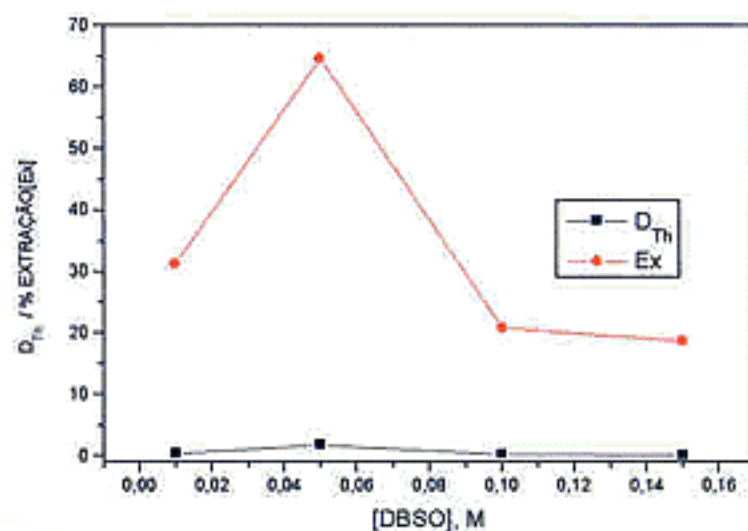


Figura 5. Efeito da concentração de DBSO na extração do tório $[\text{H}^+] = 3,0\text{M}$.

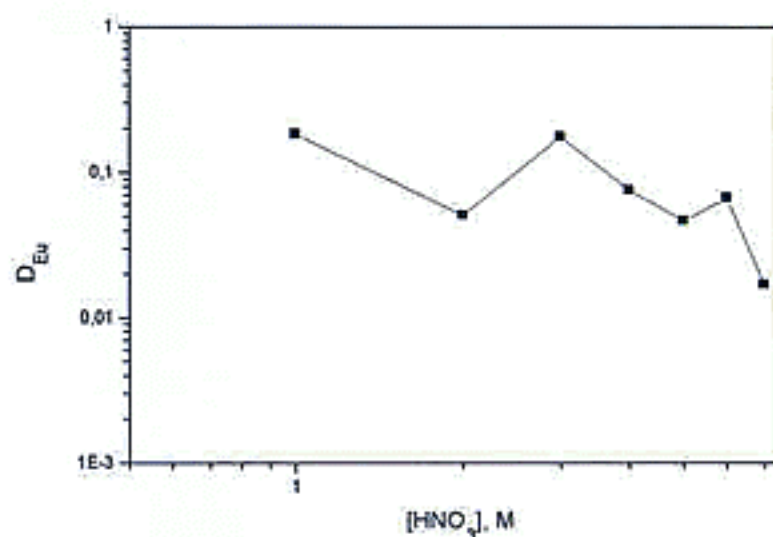


Figura 6. Extração do Európio (0,3g/L) com 0,05M DBSO + 1M TBP em MIBK como uma Função da Concentração de HNO_3 .

A Extração do Rutênio (Ru). A fig 7 mostra a dependência da razão de distribuição do rutênio (0,033g/L), D_{Ru} , em função da concentração do ácido clorídrico (0,01 a 6,0M) em (X M DBSO + 1M TBP em MIBK) Utilizou-se um tempo de contactação de 30 minutos, pois a reação de formação do complexo de extração do rutênio neste sistema tem cinética mais lenta que os demais metais. Os resultados mostraram que na concentração de 0,15M de DBSO, se obtiveram maiores valores da razão de distribuição. A máxima percentagem de extração, %E, foi de 91% em 0,1M de HCl, ocorrendo diminuição dos valores de D para acidez maior que 0,1M. Provavelmente como ocorre com a extração do U e Th, o ácido compete com o metal pelo agente extrator.

Influência da Concentração do Agente Extrator na Extração do Rutênio. Na fig 8 apresenta-se o efeito da concentração do DBSO na razão de distribuição do Ru em 0,1 e 6,0M de HCl. A faixa de concentração de DBSO foi a mesma que para os demais metais. As curvas mostram um aumento dos valores de D e %E para os experimentos feitos em concentração de HCl igual a 6,0M, até atingir a

concentração de 0,1M DBSO e decréscimo para a concentração 0,15M de DBSO, provavelmente devido ao aumento do DBSO livre. Para acidez 0,1M a curva atinge um mínimo em 0,05M DBSO e é crescente para as concentrações seguintes.

O DBSO mostrou-se um excelente agente extrator para o U e Th e os estudos utilizando-se sulfóxidos como solventes para recuperação de actinídeos serão aprofundados à medida em que as pesquisas sejam concluídas

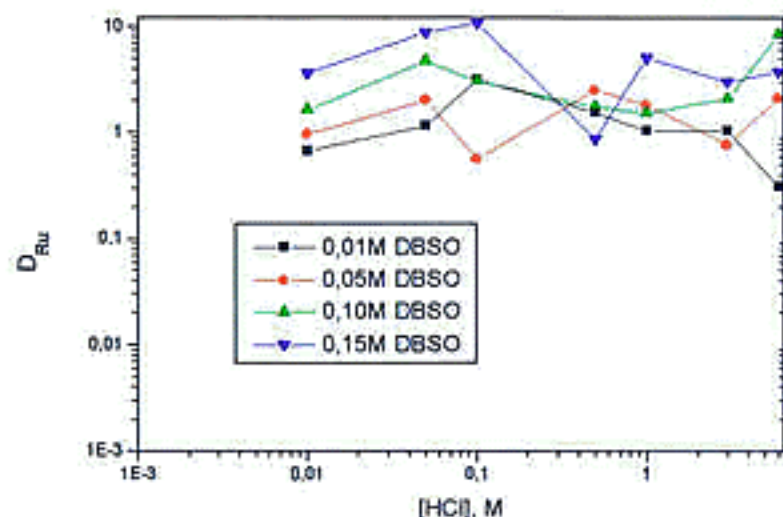


Figura 7. Extração do Rutênio (0,033g/L) com X M DBSO + 1M TBP em MIBK como uma Função da Concentração de HCl.

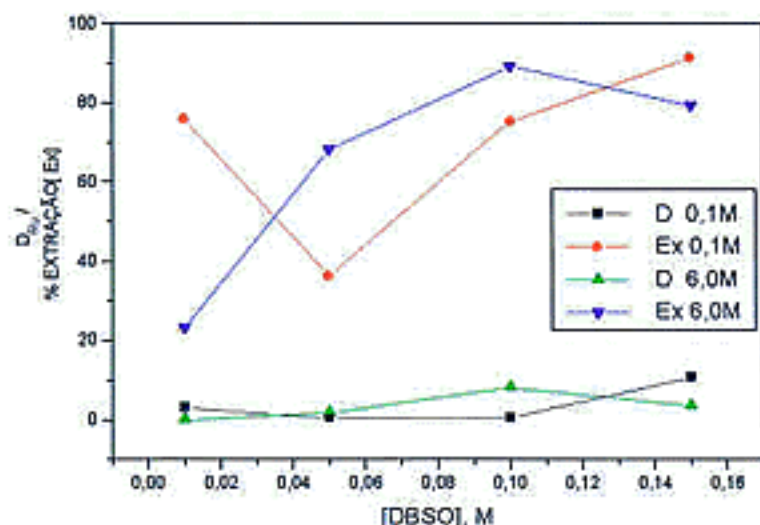


Figura 8 Efeito da Concentração de DBSO na Extração do Urânio. $[H^+] = 0,1M$ e $6,0M$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] SHUKLA, J. P. and KEDARI, C. S.; Formation of a Third Phase in the Extraction of Uranium (VI) and Plutonium (IV) Nitrates into Various Diluents by bis (2-ethyl-hexyl)sulphoxide; Radiochimica Acta 64 (1994), p 76 - 184;
- [2] SHUKLA, J. P. et al; Reversed - Phase Partition Chromatographic Separation of Minor Actinides with bis(2-ethyl-hexyl)sulphoxide from Acidic Nitrate Purex

Waste Solution; J. of Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 191(2) (1995), p 291 - 303;

[3] KHAN, M. H. et al; Solvent Extraction of Thorium From Nitric Acid Solution Using Di - N - Butylsulphoxide (DBSO) in Xilene; J. of Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 198(2) (1995), p 409 - 421;

[4] SHUKLA, J. P. and KEDARI, C. S.; Solvent Extration of Plutonium (IV) into Dodecane by bis(2-ethyl-hexyl)sulphoxide from Mixed Aqueous - Solutions; Radiochimica Acta 56 (1992), p 21 - 24;

[5] REDDY, M. L. P. et al; Radiochemical Extraction and Separation of Cadmium (II) and Mercury (II) with Bis - 2 ethylhexil Sulphoxide; Radiochimica Acta 69, 201 - 204 (1995);

[6] SANTHI, P. B. et al; Mixed Ligand Chelate Extraction of Lanthanides with Thenoyltrifluoroacetone and Bis - 2 ethylhexil Sulphoxide; Radiochimica Acta 64, 205 - 209 (1994);

[7] CHAOHONG, S. et al; Extaction of U(VI), Th(IV) and Some Fission Products From Nitric Acid Medium By Sulphoxides and Effect of γ - Irradiation on the Extraction; J. of Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 178(1) (1994),p 91 - 98;

[8] RYDBERG, J. et al, Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker, New York, 1992.

[[9] MARCZENTKO, Z., Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood, Chichester, 1996.

SUMMARY.

The extraction of Uranium (VI), Thorium (IV), and Europium (III) from nitric acid solution and ruthenium (III) from chlorine solution were studied using a combination of di-benzylsulfoxide (DBSO) with tri-n-butyl phosphate (TBP) in Methylisobutylketone (MIBK). They have been investigated as a function of acid and extractant concentration. The extraction were investigated by distribution ratio and extraction percent measurements. Uranium , thorium and ruthenium are extracted to a significant extent. Europium behavior is very poor.