

# ESTUDO DA ESTABILIDADE DA FASE ESTACIONÁRIA DE UMA COLUNA CONTENDO MATERIAL CROMATOGRÁFICO PARA TRATAMENTO EM REGIME CONTÍNUO DE UM EFLUENTE E/OU REJEITO CONTENDO Th-232.

Maria Claudia França da Cunha Felinto & Daniel Ortiz Martinz

Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares.  
Departamento de Engenharia Química e Ambiental.  
Travessa R 400. Cidade Universitária.C.E.P. 05508-970 São Paulo SP.  
E-mail mfelinto@net.ipen.br

## RESUMO

Este trabalho relata o comportamento de um novo material cromatográfico, AMBERCMPO I que vem sendo estudado para remoção de elementos actinídeos de rejeitos líquidos radioativos de alta atividade, dando-se ênfase ao comportamento do material cromatográfico para extração do  $\text{Th}^{4+}$  e o seu desempenho após vários ciclos de operação.

**Palavras - chave:** Cromatografia de extração, CMPO, Actinídeos

## I. INTRODUÇÃO

Técnicas de separação por estágios múltiplos são necessárias para separação, recuperação e descontaminação de elementos actinídeos. Dentre estas técnicas a separação por troca iônica é muito utilizada. Entretanto, trocadores catiônicos funcionam somente em soluções ácidas de concentração menores que 0,5M e os trocadores aniônicos em soluções de concentração maiores que 5,0M em  $\text{HNO}_3$  ou HCl. Os elementos actinídeos encontram-se geralmente presentes em soluções de ácido nítrico com concentrações moderadas (1-5M) e então os trocadores iônicos não podem ser utilizados diretamente para a separação destes. Por outro lado os compostos organofosforados bifuncionais são conhecidos como os melhores agentes extratores para remoção e concentração de actinídeos dos rejeitos líquidos radioativos de alta atividade (HLLW) varrendo um espectro de concentração ácida de moderado a alto. Estes compostos encontram-se subdivididos e duas destas famílias tem despertado maior atenção no que se refere a extração de elementos actinídeos e produtos de fissão (terras raras): os carbamoil metileno fosfonatos e os óxidos de di alquil (diaril) [dialquil] carbamoil metil fosfina [1-10]. Muito desses estudos são feitos em separação por múltiplos estágios, ou seja, empregando-se a técnica cromatografia de extração. Dentre outras vantagens, esta técnica combina a alta seletividade dos agentes extratores com a possibilidade de obtenção de números maiores de estágios de equilíbrio em relação as técnicas de extração líquido - líquido.

O principal objetivo deste trabalho é dar continuidade aos estudos de extração e recuperação de metais de transição **f** de rejeitos e efluentes que vem sendo desenvolvido no grupo de separação química do IPEN-CNEN -SP Neste trabalho estudou-se mais especificamente a recuperação de actinídeos e produtos de fissão de soluções ácidas, utilizando-se como agente extrator organofosforado bifuncional, o óxido de octil (fenil) N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO) suportado em leito polimérico macroporoso inerte, (Amberlite XAD#7)., Deu-se ênfase ao comportamento do material cromatográfico para extração do  $\text{Th}^{4+}$  e a sua performance após vários ciclos de operação.

## II. PARTE EXPERIMENTAL.

**Reagentes:** O material utilizado como suporte foi o Amberlite XAD#7 da Aldrich. O agente extrator utilizado foi o óxido de octil fenil -N, N- diisobutil carbamoilmetil fosfina, (CMPO), os demais reagentes tinham grau de pureza analítico e a água utilizada foi bidestilada.

**Equipamentos:** Espectrofotômetro de absorção uv/vis, modelo 380 Micronal. Sistema de detecção gama, modelo 576, com detector de NaI acoplado ao analisador multicanal Spectrum Master, modelo 920A, marca Ortec Inc. Co., EUA.

**Controle Analítico.** Mediu-se a concentração de urânio,

tório, európio e rutênio por espectrofotometria de absorção no visível, utilizando-se, respectivamente, os métodos do dibenzoil metano (DBM), Toron, Alizarina-Red S e Tiouréia, substâncias estas que atuam como agentes cromóforos, em um espectrofotômetro da marca Micronal B380 [11]. Os resultados de atividade do amerício foram obtidos via espectrometria gama com um sistema de detecção gama, modelo 576, acoplado ao analisador multicanal Spectrum Master, modelo 920A, marca Ortec Inc. Co

**Fixação da fase estacionária no material de suporte** A técnica utilizada foi a de evaporação do solvente descrita no Guersini [12] utilizando-se a roto - evaporação 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 obtenção de peso constante. O material cromatográfico AMBERCMPO I foi obtido impregnando-se o suporte Amberlite XAD#7, previamente tratado, com o agente extrator (0,2M CMPO + 1,2M TBP EM ISOPAR L) na razão em peso de 50%

**Determinação do máximo de retenção de fase estacionária.** 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 massas conhecidas do agente extrator a um grama do suporte, previamente umedecido com metanol, e após adição da solução contendo o 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 de suporte apresentava alteração na granulometria e no aspecto, foi considerado como sendo o limite máximo de retenção de fase orgânica.

**Determinação da razão de distribuição em peso,  $D_w$ .** Determinou-se a razão de distribuição em peso,  $D_w$ , contactando-se um volume conhecido de uma solução de ácido nítrico, contendo os metais U, Th, Eu, e Am com uma quantidade de resina de peso previamente determinado. A contactação da resina com a fase aquosa foi realizada utilizando-se um agitador mecânico com velocidade constante de 8 rpm, durante 15 minutos. Após o equilíbrio, separou-se a fase aquosa e determinou-se a concentração final do metal.

A razão de distribuição em peso de uma resina é calculado segundo a equação abaixo.

$$D_w = \left( \frac{A_o - A_s}{W} \right) \left( \frac{V}{A_s} \right)$$

onde:  $A_o$  e  $A_s$  são as atividades antes e depois do

equilíbrio da fase aquosa, respectivamente,  $W$  é a massa da resina em gramas e  $V$  é o volume da fase aquosa contactada.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

#### Influência da concentração de $HNO_3$ na extração em batch dos metais empregando-se o material cromatográfico AMBERCMPO I.

Foram pesadas uma série de amostras (de cerca de 0,1000g) desse material, contactando-as com 1,0mL das soluções de amerício, urânio, tório e európio. O intervalo de acidez estudado cobriu a faixa de  $[HNO_3] = 0,01M$  até  $[HNO_3] = 10M$ , sendo utilizadas como alimentação soluções de amerício ( 20942 contagens/ 500s), urânio (0,2 g/L) , tório ( 0,4 g/L) e európio ( 0,23 g/L). Os sistemas foram agitados e deixados em repouso até que se atingisse o equilíbrio. Então, foram retiradas alíquotas de 0,5 mL e submetidas à análise (Figura 1).

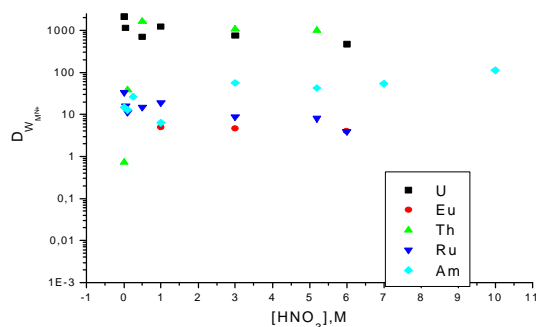


Figura 1. Razão de Distribuição dos Metais em Função da Concentração de  $[HNO_3]$ .

#### Estudo do tempo de formação dos complexos metálicos de urânio, tório, európio e rutênio no material cromatográfico AMBERCMPO I.

A figura 2 e a tabela 1, mostram o comportamento de extração dos sistema AMBERCMPO I em função do tempo de contactação para os metais urânio, tório, európio e rutênio. Observa-se que a formação dos complexos metálicos com esse material cromatográfico mostrou-se praticamente independente do tempo de agitação para os metais , tório, európio e rutênio. As espécies extraídas ( $M^{n+}/(CMPO)_m$ ) requerem, portanto, um pequeno intervalo para contactação (~1min), além de serem bastante estáveis. Para o urânio o tempo de contactação para formação do complexo foi de 20 min.

**Estudo da estabilidade da fase estacionária de uma coluna contendo material cromatográfico para tratamento em regime contínuo de um efluente/ rejeito contendo Th-232.** A resina AMBERCMPO I foi empacotada em uma coluna de borossilicato de volume de

Tabela 1. Tempo de Formação dos Complexos de Urânio, Tório, Európio e Rutênio no Material Cromatográfico AMBERCMPO I.

tempo (min)	Dw (urânio)	Dw (tório)	Dw (rutênio)	Dw (európio)
1	31,53	30,395	16,339	21,49
5	71,87	31,238	13,879	22,98
10	134,27	25,435	26,78	28,78
20	570,63	30,37	15,88	24,06
30	234,7	29,623	10,538	27,3

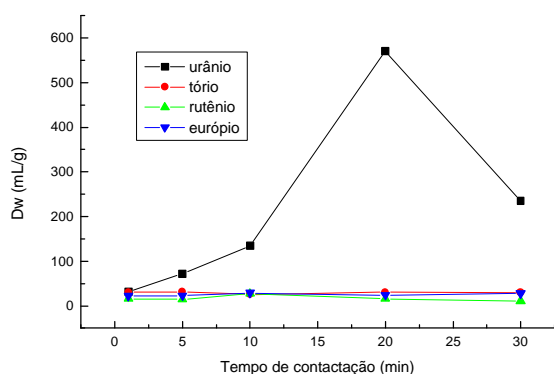


Figura 2. Razão de Distribuição dos Metais em Função do Tempo de Contactação.

leito padrão igual a 2mL(dimensões do leito: L=7,4cm; Ø=5,5 mm; L/Ø = 13). A coluna pré - condicionada com HNO<sub>3</sub> 5,15M, foi alimentada com uma solução de nitrato de tório, ca 800µg/mL, a uma vazão de 1mL/min até que se atingisse a saturação do leito. O Th-232 alojado nos poros e interstícios da resina, mas não complexado, foi eliminado mediante lavagem (rinse) com HNO<sub>3</sub> 5,15M. A eluição da coluna foi feita com HNO<sub>3</sub> 0,01M para, em seguida, percolarem-se 250 FCV de H<sub>2</sub>O destilada (300 mL). As operações de pré - condicionamento, carga e "rinse" foram,então, repetidas até que se totalizassem 1000 FCV de percolação em água, ou seja, cinco ciclos de operação da coluna. Construíram-se, em seguida, as curvas de quebra (em função do volume de solução de Th<sup>4+</sup>) e de eluição do sistema, figuras 3 e 4 respectivamente. São apresentados, também, os balanços globais de massa, as

perdas de extrator em função da capacidade de retenção do metal e os números de estágios de equilíbrio de cada ciclo (Tabelas2-4).

Na tabela 2 quantifica-se a perda de capacidade do material cromatográfico AMBERCMPO I, (expressa em µg Th<sup>4+</sup>/ mL leite) associada ao fenômeno de dessorção da fase estacionária impregnada no suporte.

As curvas de breakthrough do material AMBERCMPO I, apresentaram um comportamento sigmoidal de extração em função do volume, modelado segundo uma função de Boltzman

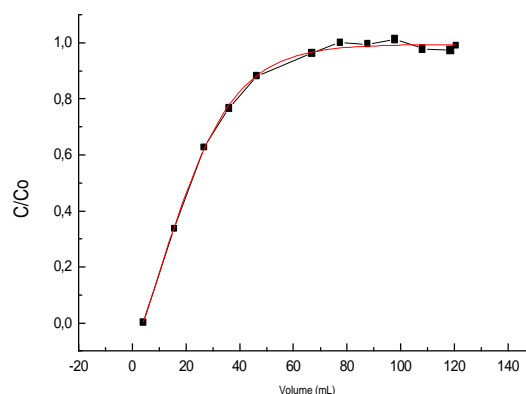


Figura 3 Curva de 'Breakthrough' para o Th<sup>4+</sup> Utilizando o Material Cromatográfico AMBERCMPO I.

( $y = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + e^{(x-x_0)^d})$ ). Observa-se uma antecipação progressiva na inflexão destas curvas à medida em que a coluna é operada mais vezes (0 a 1000 FCV). A quebra na curva pode ser entendida como a velocidade de aparecimento do metal na fase móvel coletada na saída da coluna, e sua antecipação, segundo Guersini [12] está relacionada à maior lentidão na cinética de extração do metal e à perda de capacidade, ocasionada pela lavagem da fase estacionária. Para AMBERCMPO I, em virtude da alta concentração da alimentação, em relação a quantidade de agente extrator na resina, a quebra foi quase imediata. O comportamento de eluição diferenciado do material AMBERCMPO I caracterizou-se por uma distribuição de massa regular e foi ajustada segundo uma distribuição de Lorentz ( $y = y_0 \cdot (2A/\pi) \cdot (w/(4(x-x_c)^2 + w^2))$ ), Figura 4 linha vermelha). Os picos de eluição apresentaram uma redução gradual, acompanhada de pequenos deslocamentos em seu posicionamento na abscissa (Vmr, tabela 4).

O tratamento matemático das curvas de quebra e de eluição (Figuras 5-6) foi feito mediante um ajuste não-linear dos pontos experimentais, de acordo com o método de Levenberg - Marquardt para minimização do parâmetro Chi quadrado.

Os balanços globais de massa para o material cromatográfico AMBERCMPO I estão na tabela 3. A eficiência de eluição desta coluna, mantém-se em torno dos

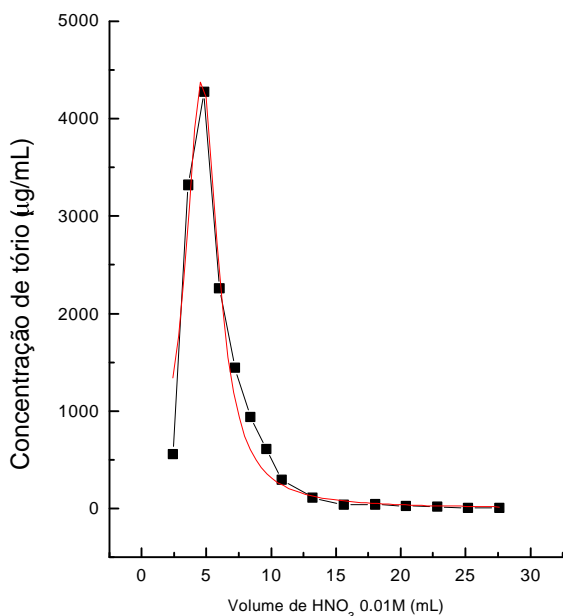


Figura 4. Curvas de Eluição para o Th<sup>4+</sup> Utilizando o Material Cromatográfico AMBERCMPO I.

Tabela 2. Capacidade da coluna após cada ciclo de operação

Volume de H <sub>2</sub> O percolado	Capacidade (µg/ mL leito)	%Perdas
0 FCV	855	0
250 FCV	843	1,40
500 FCV	684	20,0
750 FCV	594	30,5
1000 FCV	616	28,1

\* FCV = Volume Livre da Coluna.

80%, provavelmente devido ao fenômeno de arraste do TBP suportado na matriz polimérica, o que aumenta a concentração de CMPO em termos relativos a este extrator na fase estacionária. O complexo Th<sup>4+</sup>/ CMPO retarda a reversão de fase do metal, demonstrando que os íons encontram-se mais fortemente adsorvidos na superfície do material cromatográfico em razão do comportamento bifuncional da molécula de CMPO. Experimentalmente observar um deslocamento no aparecimento do volume do pico de retenção (tabela 4) à medida em que se aumenta o número de ciclos de operação da coluna e que, segundo Horwitz et al [5-6], não deve apresentar um desvio superior a 10% para este material. Nos testes realizados essa variação não excedeu os 2%.

A idéia da menor resistência ao transporte de massa oferecida pela coluna AMBERCMPO I é reforçada pela quebra mais acentuada de suas curvas de "breakthrough", significando maiores taxas de extração.

Tabela 3: Desempenho da Coluna AMBERCMPO I em termos percentuais e absolutos de retenção e eluição.

Volume de água percolado	Massa retida (µg)	% Retenção em função do 1º ciclo.	Massa eluída (µg)	% Eluição em função da massa retida.
0 FCV	17164	100	16915	98,6%
250 FCV	16860	98,23	13890	82,4%
500 FCV	13688	79,75	11081	81,0%
750 FCV	11888	69,26	11492	97,0%
1000 FCV	12311	71,73	10192	82,8%

O comportamento do sistema AMBERCMPO I do ponto de vista da resolução da coluna e do transporte de massa foi avaliado com base nos dados da tabela 4. A resolução de uma coluna é diretamente relacionada ao número de pratos teóricos contidos em seu leito, ou seja, a eficiência de separação é tanto maior quanto maior é o número de estágios de equilíbrio. O sistema AMBERCMPO I apresentou uma tendência já prevista por Horwitz et al [5-6], ou seja, as estimativas do número de pratos teóricos mostram que nas primeiras lavagens da coluna (até 500 FCV) a eficiência decresce, enquanto que lavagens adicionais promovem uma melhoria em sua resolução (o nº de pratos teóricos se estabiliza). Calculou-se o nº de pratos teóricos para o sistema AMBERCMPO I através das curvas de eluição.

As estimativas das alturas teóricas dos estágios de equilíbrio, n, (tabelas 4) demonstram que, nas condições de operação ensaiadas, o leito de AMBERCMPO I apresentam entre 10 e 7 pratos teóricos (h=0,727 cm). O mecanismo básico de extração de tório se dá em cinco etapas, a começar pelo transporte convectivo (devido ao escoamento) do seio do fluido até a interface suporte/ fase móvel. Tem-se teoricamente nessa região, devido à estagnação do fluido, uma película de espessura microscópica (δ) em que ocorre uma grande variação no perfil de concentrações. Dessa maneira, origina-se um gradiente da forma  $(C_{\text{fluido}} - C_{\text{org}})/\delta$ , o que muda substancialmente o mecanismo de transporte de massa, aproximando-o de uma difusão. Ocorre, assim, a difusão do tório no filme líquido formado, a difusão através dos poros do material cromatográfico e, por fim, a difusão através da fase estacionária impregnada. Cabe esclarecer que, devido ao emprego do sólido poroso, a difusividade

A reação de formação do complexo Th<sup>4+</sup>/ CMPO encerra o mecanismo de extração. Takeshita et al demonstrou, para a retenção de cério em um copolímero de estireno-divinilbenzeno impregnado com DHDECMPO,

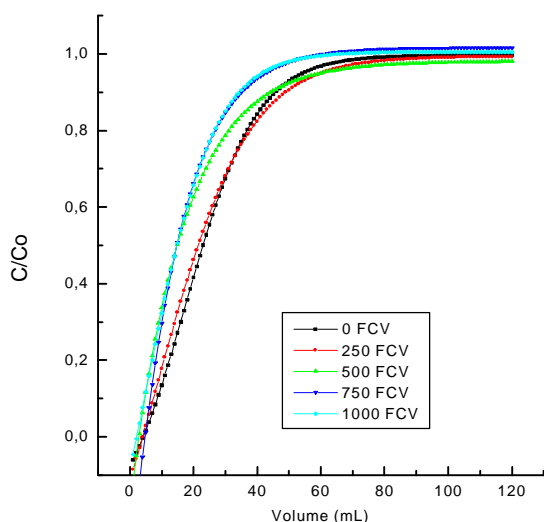


Figura 5. Curvas de " Breakthrough" simuladas para o Th na resina nova e após 250, 500, 750 e 1000 F.C.V. de "rinse".

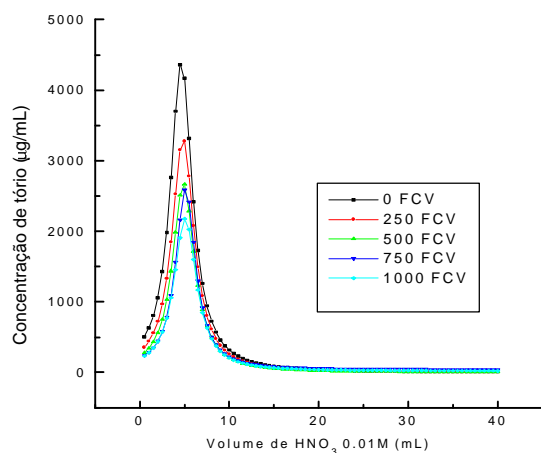


Figura 6. Curvas de eluição simuladas para o Th na resina nova, e após 250, 500, 750 e 1000 F.C.V de "rinse".

que a etapa determinante da taxa de extração é justamente a de formação do complexo.

Tabela 4 : Número de Pratos Teóricos, HETP e Vmr para a coluna AMBERCMPO I.

Volume de H <sub>2</sub> O (FCV)	Vmr (mL)	n	HETP (cm)	variação de Vmr (%)
0	4,79	10	0,728	0
250	4,66	7	0,979	2,78
500	4,76	10	0,761	0,730
750	4,83	10	0,709	0,900
1000	4,89	11	0,681	2,07

#### IV. CONCLUSÕES

O material cromatográfico AMBERCMPO I é uma resina efetiva para separação e preconcentração de elementos f. Os actínídeos e lantanídeos são eficientemente adsorvidos pela resina em uma larga faixa de concentração de HNO<sub>3</sub>. A perda de capacidade da resina em 30% após vários ciclos de operação foi atribuída a lavagem do TBP. Notou-se a necessidade de se estudar um eluente mais efetivo para melhores resultados de reversão. O tratamento matemático das curvas de " breakthrough" e eluição concordam com as equações  $y = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + e^{-(x-x_0)/dx})$ . ( $y = y_0 \cdot (2A/\pi) \cdot (w/(4(x-x_c)^2 + w^2))$ ), que são função de Boltzman e distribuição de Lorentz, respectivamente.

#### V REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AKATSU, J. & KIMURA, T. **Extraction chromatography in the DHDECMP(XAD#4) - HNO<sub>3</sub> system.**, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 140(1) ,195-203, 1990.
- [2] GOPALAKRISHNAN, V. et all, **Extraction and extraction chromatographic separation of minor actinides from sulphate bearing high level waste solutions using CMPO.** J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 191(2) ,279, 1995.
- [3] HORWITZ, E. P., MUSCATELLO, A. C., KALINA, D. G. & KAPLAN, L., **The Extraction of Selected Transplutonium(III) and Lanthanide(III) Ions by Dihexyl- N,N- diethylcarbamoymethylphosphonate from Aqueous Nitrate Media.**, Sep. Sci. Technol. 16(4), 417-437,1981.
- [4] HORWITZ, E. P., KALINA, D. G. & MUSCATELLO, A. C. , **The Extraction of Th(IV) and U(IV) by Dihexyl- N,N- diethylcarbamoymethylphosphonate from Aqueous Nitrate Media.**, Sep. Sci. Technol. 16(4), 403-416,1981.

[5] HORWITZ, E. P., CHIARIZIA, R., DIETZ, M. L. & DIAMOND, H. **Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography.**, Anal. Chim. Acta., 281, 361-372, 1993.

[6] HORWITZ, E. P., CHIARIZIA, R., DIETZ, M. L. & DIAMOND, H. **Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography.**, Anal. Chim. Acta., 266, 25-37, 1992.

[7] CHIARIZIA, R & HORWITZ, E. P., **Diluent effects in the extraction of Am (III) from nitric acid solutions by selected carbamoyl-phosphoryl extractants and related monofunctional compounds.**, Solv. Extr. Ion Exch.,10(1), 101-118 (1992).

[8] FELINTO, M. C. F. C. MARTINZ, D. O. & LOBÃO, A. S. T. **Separation and preconcentration of f-elements from acidic media by extraction chromatography using AMBERCMP I resin.** 3<sup>TH</sup> International Conference on f elements, Paris, 1997.

[9] TAKESHITA, K., KUMAGAI, M., TAKASHIMA, Y., KOGA, J & MATSUMOTO, S., **Extraction of cerium (III) by Solid Extractant impregnated with bidentate organophosphorus**, Proceedings of 3rd Inter. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Manangement, RECOD'91, Sendai, 1991.

[10] TAKESHITA, K., KUMAGAI, M., TAKASHIMA, Y., & MATSUMOTO, S., **Extraction of rare earth elements by using CMP-impregnated Solid Extractant.**, Proceedings of 3rd Inter. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Manangement, RECOD'91, Sendai, 1991.

[11] MARCZENKO, Z. **Separation and Spectrophotometric Determination of Elements**, John Wiley & Sons, New York, 1986.

[12] BRAUN T. & GHERSINI, G. **Extraction Chromatography**, J. of Chromatography, vol 2 Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1975.

[13] BENNETT, C.O. & MYERS, J.E.; **Fenômenos de Transporte**; McGraw-Hill, 1978.

## ABSTRACT

This work relates the behavior of a new chromatographic material, AMBERCMPO I, that has been studied to remove actinide elements from the High Level Liquid Waste. It gives emphasis to the behavior of chromatographic material to the extraction of Th<sup>4+</sup> and its performance after some operation cycle.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agencias CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro e ao IQ - Química da USP pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.