

RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS AO NÍVEL DE  
TRAÇOS DE REJEITOS SÓLIDOS

Etsuko I. de Carvalho, Mitiko Yamaura, Harko T. Matsuda,  
José Adroaldo de Araujo, Bertha Floh de Araujo.  
Departamento de Engenharia Química  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN/CNEN-SP

RESUMO

Apresenta-se um procedimento para a recuperação e concentração de elementos transurânicos de rejeitos sólidos de baixa atividade. O método consiste de uma lixiviação ácida seguida de filtração e ajuste do estado de oxidação, para posterior fixação em coluna de alumina, em meio  $\text{HNO}_3$  - HF.

Os resultados mostraram a viabilidade do processo, indicando - se ao controle ambiental e a minimização de rejeitos.

ABSTRACT

A procedure for recovery transuranium elements from lab scale solid waste is presented. As a first step acid leaching is used. For the concentration step, valence state adjustment is required in order to get the best condition for the sorption on chromatographic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  column in  $\text{HNO}_3$  - HF medium.

The process is safe, reliable and useful for environmental and waste treatment applications.

## INTRODUÇÃO

O controle de emissores alfa em rejeitos provenientes de laboratórios que manuseiam materiais irradiados é de grande importância, especialmente, do ponto de vista de minimização destes nuclídeos nos processos de tratamento e disposição final dos rejeitos. Esta tendência visa a redução dos riscos de contaminação ambiental e a recuperação de emissores alfa para reutilização em novos experimentos.

Normalmente, os rejeitos sólidos provenientes de laboratórios constituem-se de pequenas peças, materiais de laboratório e materiais absorventes utilizados na manutenção e limpeza. Há diversas técnicas, descritas na literatura, cuja finalidade é a recuperação de traços e o seu controle. Dentre as mais aplicadas, a lixiviação ácida é a mais indicada à solubilização dos nuclídeos. Para a concentração dispõe-se de métodos por troca iônica<sup>(1)</sup>, extração com solventes orgânicos<sup>(2)</sup> e adsorção em sólidos<sup>(3,4)</sup>.

Neste trabalho apresenta-se um procedimento para a recuperação e concentração de plutônio, presente em papéis de filtros ou outros tipos de papéis absorventes. O método baseia-se na lixiviação ácida, seguida de sorção em coluna de alumina em meio  $\text{HNO}_3$  - HF.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1 - Reagentes e Materiais

- óxido de alumínio cromatográfico, Merck.
- solução padrão de nitrato de plutônio-239, 30 $\mu\text{g}$  Pu/mL, ampola de 5mL. Amersham, Inglaterra.
- solução de sulfamato ferroso 1M. Dissolver a quente 0,547g de  $\text{Fe}^0$  e 2,844g de ácido sulfâmico com água destilada (isento de  $\text{O}_2$ ) e completar o volume a 10mL.
- nitrato de sódio p.A. Merck.
- hidrato de hidrazina p.A. Merck.
- tenoiltrifluoracetona (TTA) 0,5M/xileno. Dissolver 5,558g de TTA em 50mL de xileno.
- coluna cromatográfica de vidro de 22cm de comprimento por 0,6cm de diâmetro interno, provida de alimentador.

## 2 - Procedimento

### 2.1. Solubilização do plutônio

Realizaram-se estudos de solubilização, impregnando-se, em materiais absorventes (papel de filtro, papel yes, algodão), uma quantidade de cerca de 4µg de plutônio. Em seguida, esse material foi colocado em bequer e recoberto com 4mL de solução de lixiviação. Em todos os experimentos manteve-se constante a quantidade de hidrazina (0,2N), variando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  entre 0,2 e 1M. Verificou-se, também, o tempo de lixiviação.

### 2.2. Sorpção seletiva de plutônio em coluna de alumina

#### 2.2.1. preparação da coluna de alumina

A alumina foi previamente lavada com água e  $\text{HNO}_3$ , eliminando-se os finos. Em seguida, preparou-se a coluna com 0,8mL de alumina condicionada em  $\text{HNO}_3$  0,8M.

#### 2.2.2. Ajuste da solução de alimentação, retenção e eluição do Pu

A solução resultante da lixiviação foi filtrada, e, em seguida, ajustada às condições de retenção de Pu, segundo o procedimento desenvolvido por ARAUJO<sup>(4)</sup>. Este baseia-se no ajuste de valência do Pu a Pu-IV, mediante redução de todo Pu a Pu-III com solução de sulfamato ferroso (0,005M em  $\text{Fe}^{++}$ ), seguida de reoxidação a Pu-IV com nitrito de sódio (0,05M).

O Pu-IV é complexado pela adição de HF (0,09M). Percolou-se esta solução com uma vazão de 0,6mL  $\text{min}^{-1}$ . O plutônio retido na coluna foi eluído com solução de  $\text{HNO}_3$  3M -  $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Fe}$  0,005M.

## 3 - Controle analítico do plutônio: espectrometria alfa

Fez-se uma separação prévia do plutônio por extração com TTA 0,5M/xileno. Após a sua reversão com  $\text{HNO}_3$  8M, foram preparadas fontes para medição pela técnica de evedoração. Esta técnica consiste em se colocar uma alíquota da solução sobre um disco de aço inoxidável e evaporar até a secura, lentamente com uma lâmpada de infravermelho. Em seguida, calcina-se a 500 - 600°C e determina-se o plutônio por espectrometria alfa. Utilizou-se, nas medidas, um espectrômetro alfa constituído de um detector de superfície, analisador multicanal modelo 6240 (1024 canais), da Ortec Incorporated Company, USA.

#### 4 - Aplicação ao tratamento e recuperação de plutônio de rejeitos sólidos de baixa atividade

Neste experimento utilizou-se uma coluna cromatográfica de 30cm de comprimento por 1cm de diâmetro interno contendo 4mL de alumina. Trataram-se 233g de rejeito sólido (papel yes) com a solução de lixiviação ( $\text{HNO}_3$  0,5M -  $\text{N}_2\text{H}_5$  0,2M), deixando-se a mistura em repouso, durante um dia. Após este período, filtrou-se a solução e, em seguida, lavou-se o resíduo com 200mL de  $\text{HNO}_3$  0,5M. A solução resultante (1200mL) apresentou a seguinte composição:

$$[ \text{H}^+ ] = 0,4\text{M}$$

$$[ \text{U} ] = 9,6\text{g/L}$$

$$[ \text{Pu} ] = 0,27\mu\text{g/mL}$$

Fez-se o ajuste da solução em  $[ \text{H}^+ ] = 0,8\text{M}$  e do plutônio a Pu-IV, seguida de complexação com HF. Percolou-se a solução resultante na coluna de alumina com uma vazão de  $0,6\text{mL min}^{-1}$ . Após a lavagem da coluna, o plutônio foi recuperado usando-se como eluente a mistura constituída por  $\text{HNO}_3$  3M -  $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Fe}$  0,005M.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 1 - Solubilização de plutônio de rejeito sólido

Os resultados obtidos, variando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  (0,2M; 0,5M; 1,0M) para uma concentração fixa de hidrazina (0,2M), e tempos de lixiviação de 1,2,3,4,5,7 e 24 horas, encontram-se na Tabela I. Pelos dados verifica-se que há solubilização total do plutônio impregnado no papel absorvedor, a partir de 1 hora de lixiviação, tanto em meio  $\text{HNO}_3$  mais diluído quanto no mais concentrado (1M). A escolha da concentração do ácido, dependerá da quantidade de Pu a ser lixiviado, a fim de se evitar problemas de hidrólise. Como medida de segurança, recomenda-se o  $\text{HNO}_3$  0,5M.

Tabela I: Influência da concentração de  $\text{HNO}_3$  e o tempo de lixiviação na solubilização do plutônio  
 (  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,2\text{M}$ ;  $\text{Pu} = 3,98\mu\text{g}$  )

Tempo de lixiviação ( h )	Pu ( $\mu\text{g}$ )		
	$\text{HNO}_3$ 0,2M	$\text{HNO}_3$ 0,5M	$\text{HNO}_3$ 1,0M
1	3,99	4,24	4,26
2	4,06	4,02	4,43
3	4,21	4,35	4,36
5	4,21	4,74	4,34
7	3,81	4,09	3,84
24	3,74	3,91	4,09

## 2 - Sorção em coluna cromatográfica de alumina

Os experimentos realizados, para determinação da capacidade da coluna, mostraram que uma coluna com 0,8mL de alumina retém 353 $\mu\text{g}$  de plutônio. Nas condições experimentais, verificou-se que com essa massa não se atinge o ponto de break-through, indicando que a coluna representa uma capacidade de retenção superior à massa de 353 $\mu\text{g}$ . Não se prosseguiu até a saturação da coluna, pois foge à finalidade proposta.

Na fase posterior de lavagem, estudaram-se diversas soluções de composições diferentes. Os dados encontram-se na Tabela II.

Tabela II: Porcentagem de perda na fase de lavagem da coluna

Solução de lavagem	% de perda
$\text{HNO}_3$ 0,1M - HF 0,05M	0,41
$\text{HNO}_3$ 0,1M - HF 0,1M	0,81
$\text{HNO}_3$ 0,1M - HF 0,1M - $\text{NaNO}_2$ 0,4M	2,4
$\text{HNO}_3$ 0,1M - HF 0,05M - $\text{NaNO}_2$ 0,004M	0,34

Pelos dados da Tabela II, verifica-se que com a mistura  $\text{HNO}_3$  0,1M - HF 0,05M -  $\text{NaNO}_2$  0,004M, obtêm-se menor porcentagem de perda durante a lavagem da coluna. Entretanto, selecionou-se como solução de lavagem, a mistura  $\text{HNO}_3$  0,1M - HF 0,05M, pois, a adição de nitrito provoca a formação de bolhas, dificultando a operação da coluna.

O plutônio retido na coluna foi eluído com uma solução constituída de  $\text{HNO}_3$  3M -  $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Fe}$  0,005M, obtendo-se uma recuperação de 96%. A curva de eluição está ilustrada na Figura 1.

### 3 - Recuperação do plutônio de rejeito sólido

O tratamento do rejeito sólido de baixa atividade (233g de papel yes) resultante dos trabalhos desenvolvidos na MQR, segundo o procedimento proposto, mostrou uma recuperação do plutônio da ordem de 94% a partir de uma lixívia nítrica contendo 9,6g U/L e 0,27 $\mu\text{g}$  Pu/mL.

### CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostraram que o procedimento de lixiviação nítrica, seguida da complexação do Pu com HF e sorção seletiva em coluna cromatográfica de alumina é uma técnica eficaz. Esta pode ser usada em laboratórios que manuseiam transurânicos, com segurança e facilidade de operação, reduzindo-se os riscos de contaminação ambiental.

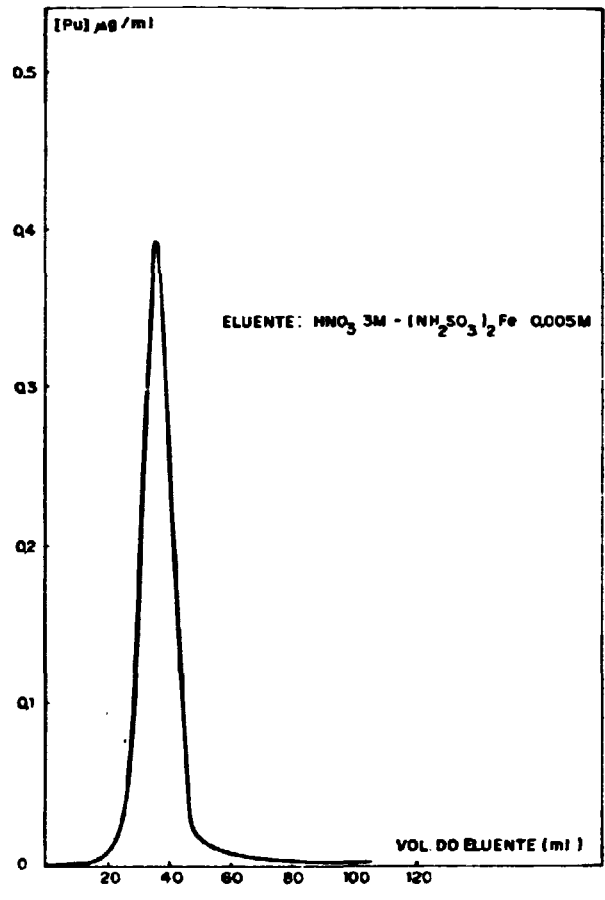


FIGURA 1 - CURVA DE ELUIÇÃO DO PLUTÔNIO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - YAMATO, A. An anion exchange method for the determination of  $^{241}\text{Am}$  and plutonium in environmental and biological samples. IN: Journal of Radioanalytical Chemistry, 75: 265-273, 1982.
- 2 - SINGH, N.P.; LIN SALATA, P.; GENTRY, R.; WRENN, M.E. Determination of plutonium in sediments by solvent extraction and  $\alpha$ -spectrometry. IN: Analytica Chimica Acta, 111: 265-274, 1979.
- 3 - RAO, M.S.; GAIKWAD, A.M.; RAO, V.K.; NATARAJAN, P.R. Studies on the adsorption of plutonium IV on alumina from aqueous nitric acid-oxalic acid solutions. IN: Radiochemical and Radioanalytical Letters, 56(5): 281-290 1982.
- 4 - ARAUJO, J.A. Estudo da sorção de plutônio em coluna de alumina no sistema  $\text{HNO}_3$  - HF. Aplicação à recuperação de plutônio de soluções do tratamento do combustível nuclear irradiado. IEA. 1977 ( Tese de Doutorado )