

SIMULAÇÃO MATEMÁTICA DAS COLUNAS DE TROCA IÔNICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MOLIBDÊNIO-99 *repareta*

M. A. Gonçalves¹, A. R. L. Nery², M. Yamaura³, M. C. F. C. Felinto⁴

- 1- Divisão de Tecnologia Química e Ambiental (MQT) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 – 05508-900 – São Paulo – SP- Brazil
Telefone: (011)816-9339 – Fax: (011)8169325 – E-mail: maugusta@net.ipen.br
- 2- idem ao 1
- 3- idem ao 1, E-mail: myamaura@net.ipen.br
- 4- idem ao 1, E-mail: mfelinto@net.ipen.br

RESUMO – A obtenção do molibdênio-99 a partir de alvos de siliceto de urânio com baixo teor de enriquecimento envolve operações de dissolução do alvo irradiado, seguida por operações de purificação em colunas de troca iônica. Neste trabalho estudam-se os parâmetros necessários ao desenvolvimento dos modelos cinéticos que descrevem as curvas de “breakthrough” e de eluição da coluna preenchida com a resina AG1X8. Determinaram-se as curvas de equilíbrio de adsorção para o molibdênio em meio KOH nas temperaturas 20°C, 40°C e 60°C e as isotermas de equilíbrio foram ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Para a resolução das equações diferenciais parciais que descrevem a curva de “breakthrough”, determinou-se o coeficiente de transporte de massa do íon na resina graficamente e para o desenvolvimento do modelo da curva de eluição levou-se em conta as taxas de adsorção e dessorção do íon molibdato na coluna.

PALAVRAS-CHAVE: modelagem matemática, produção de radioisótopos, medicina nuclear

ABSTRACT – Molybdenum -99 production from low enriched uranium silicide targets implicate on irradiated target dissolution operations followed by the ion exchange column purification operations. In this work it was studied the parameters needed to the development of the kinetic models that describe the breakthrough and elution curves of the column filled up with AG1X8. Adsorption equilibrium curves for molybdenum in KOH medium on 20°C, 40°C and 60°C temperatures were determined and equilibrium isotherms were fitted by Langmuir and Freundlich models. To solve the partial equations that describe the breakthrough curves, the mass transport coefficient of the ion was obtained graphically and the adsorption and dessorption rate coefficients were taken into account for the elution curves modeling.

1. INTRODUÇÃO

O molibdênio-99 é o radioisótopo mais usado na medicina nuclear. A técnica para sua obtenção a partir da fissão do urânio com alto teor de enriquecimento em urânio-235 (HEU- High Enrichment Uranium) já está dominada, e se constitui atualmente no principal meio para sua obtenção. No entanto, as recentes disposições da Agência

Internacional de Energia Atômica que restringem o uso do HEU para evitar problemas de proliferação do urânio-235 e do plutônio, levaram ao desenvolvimento de novos tipos de alvo, que mantenham o mesmo rendimento em molibdênio-99, sem mudar a geometria de irradiação e sem introduzir grandes mudanças nas operações de processamento químico para sua purificação. Desta forma, os laboratórios que efetuam estes

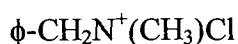
estudos adotaram alvos com baixo teor de enriquecimento em urânio-235 (LEU – Low Enrichment Uranium) de U_3Si_2 e de urânio metálico para substituir os alvos HEU (High Enrichment Uranium) de UAl_x e UO_2 , respectivamente, como pode ser observado nos trabalhos de Vandegrift et al. (1989) e de Hutter et al.(1994).

Este trabalho baseia-se no conjunto de operações químicas por troca iônica visando a obtenção do molibdênio-99 para fins médicos, a partir de alvos LEU. O fluxograma adotado para o tratamento químico do alvo irradiado, baseado no estudo de Sameh et al.(1993), engloba a dissolução alcalina, as operações de separação por troca iônica visando a purificação do molibdênio e a recuperação do urânio contido no alvo. Estudam-se aqui os parâmetros necessários ao desenvolvimento dos modelos cinéticos que descrevem as curvas de “breakthrough” e de eluição da coluna preenchida com a resina AG1X8, que se constitui na primeira etapa da purificação da solução proveniente da dissolução do alvo. No entanto, a metodologia pode ser aplicada a todas as colunas de purificação por troca iônica, desde que os parâmetros de equilíbrio no meio em questão sejam determinados previamente.

Esta modelagem possibilita um ganho de flexibilidade do processo, pois os parâmetros tais como as dimensões da coluna e as condições do processo encontram-se inter-relacionadas matematicamente, minimizando o número de experimentos e consequentemente o manuseio de material radioativo.

2. ESTUDOS REALIZADOS

Para a primeira etapa da purificação do molibdênio-99, a solução proveniente da dissolução alcalina é percolada numa coluna contendo a resina AG1X8, que retém quantitativamente o molibdênio. Esta resina pode ser esquematizada como:

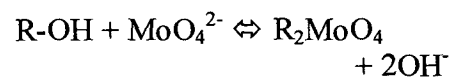


Após o tratamento preliminar, a resina passa para a forma:



Os alvos de siliceto de urânio, ainda não estando disponíveis para irradiação, os experimentos foram realizados utilizando-se soluções simuladas, obtidas dissolvendo-se o óxido de molibdênio MoO_3 em meio KOH e adicionando-se o traçador ^{99}Mo . O primeiro problema a ser resolvido foi a identificação das espécies químicas presentes na solução. O composto MoO_3 é ácido e sua dissolução fornece uma série complicada de oxiânions como o $Mo_2O_7^{2-}$ e o $Mo_7O_{24}^{6-}$, entre outros. Entretanto, em meio fortemente alcalino, como é o caso dos experimentos efetuados neste trabalho, a única espécie presente é o MoO_4^{2-} .

O íon MoO_4^{2-} é retido na resina de acordo com a reação:



1.1. Experimentos em “Batch”

Realizaram-se estudos em “batch” com os seguintes objetivos:

- verificar o tempo de contactação necessário para que o sistema atinja o equilíbrio,

- estudar o coeficiente de distribuição e a porcentagem de retenção do molibdênio na resina AG1X8 nos meios KOH, HNO_3 , HNO_3-NaNO_3 e suas respectivas dependências da concentração do meio e da temperatura (no fluxograma de processo proposto, estes 3 meios correspondem às etapas de carga e de eluição da coluna) e,

- determinar as isotermas de equilíbrio de adsorção do molibdênio nos meios e nas condições acima mencionadas.

O controle analítico foi realizado por espectrometria gama por meio do pico de 140 KeV do par $^{99}Mo-^{99m}Tc$, em um detector do

Tabela 1: Constantes de Langmuir para o molibdênio a 40 °C

[KOH] (N)	K_1 (mg/mg)	K_2 (mL/mg)
0,1	0,14	1,96
0,5	0,052	3,50
1,0	0,083	2,25
2,0	0,10	1,12
3,0	0,14	1,17

Observa-se na Tabela 1 que os valores de K_1 , que representam a capacidade limite de saturação da resina concordam com os valores experimentais apresentados na Figura 1.

Tabela 2: Constantes de Freundlich para o molibdênio a 40 °C

[KOH] (N)	K	n
0,1	0,18	5,59
0,5	0,70	1,43
1,0	0,73	1,37
2,0	0,78	1,29
3,0	0,85	1,17

- quanto ao efeito da temperatura sobre os dados de equilíbrio, este diminui à medida que a temperatura e a concentração da solução aumentam, como pode ser observado na Figura 2.

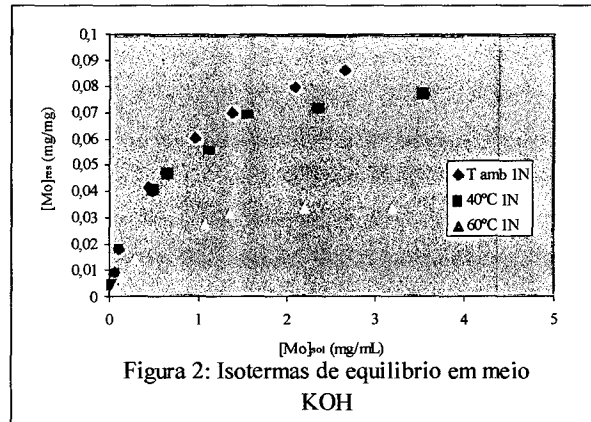


Figura 2: Isotermas de equilíbrio em meio KOH

- o modelo da isoterma de Freundlich (Equação 3) pode ser adotado para interpretar as isotermas de equilíbrio para os sistemas cujas concentrações na alimentação não ultrapassam 3,0 g/L, sendo que o desvio deste modelo em relação aos dados experimentais aumenta com o aumento da concentração do íon molibdato na alimentação.

$$m = Kc^{1/n} \quad (3)$$

onde

m => massa do material adsorvido por massa do material adsorvedor,
 K, n => constantes

Observa-se na Tabela 2 os valores de K e n para a temperatura de 40 °C.

1.2. Experimentos na Coluna

Para o desenvolvimento dos modelos descrevendo as etapas de carga, lavagem e eluição da coluna, adotaram-se as hipóteses correntemente assumidas para as operações de troca iônica em leito fixo: reator tubular, partículas esféricas e características físicas e geométricas do leito constantes.

Para a modelagem matemática da curva de "breakthrough", adotou-se a seguinte expressão baseada no balanço do íon molibdato na fase líquida, desprezando-se a dispersão axial:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -v \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{ka}{\varepsilon} (X - X^*) \quad (4)$$

com a condição inicial:

$$X = X_{inicial} \quad \text{para } t = 0 \quad 0 \leq z \leq Z$$

e a condição de contorno:

$$X = X_{alim} \quad \text{para } t > 0 \quad z = 0$$

onde z é a distância do ponto considerado à entrada do leito), ε a porosidade do leito e t o tempo de alimentação, X é a concentração de Mo na fase líquida e X^* é a concentração de Mo quando o equilíbrio é atingido. O parâmetro k_l é o coeficiente de transporte de massa na fase líquida, e se constitui, assim como os dados de equilíbrio, em um dos parâmetros mais importantes para a modelagem matemática da coluna de troca iônica.

Para estabelecer o modelo para a curva de eluição, assumiu-se também a hipótese do reator tubular, mas levando-se em conta a dispersão axial e os coeficientes de adsorção K_{ad} e de dessorção K_{de} do íon molibdato (Carrère et al., 1996) na coluna. Estas constantes são ligadas aos parâmetros de equilíbrio pela relação:

$$K_2 = K_{ad} / K_{de} \quad (5)$$

sendo K_2 a constante de Langmuir. O termo de dessorção depende da concentração do íon adsorvido na resina q , enquanto o termo de adsorção é uma função da concentração do íon na fase líquida c e da concentração das posições vazias na coluna ($q_{max} - q$).

Considera-se que após a carga e a lavagem, a concentração do íon na resina é superior à concentração máxima permitida em condições de equilíbrio. Portanto, o início da eluição ocorre em condições de não-equilíbrio e apenas o termo de dessorção está presente. A lei cinética é dada pela seguinte equação:

$$\text{Se } q(t) > q_{m\acute{a}x}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_{de}q(t) \quad (6)$$

O balanço global na fase sólida é dado pela equação (7), sendo h a altura do leito.

$$h \frac{\partial q}{\partial t} = \int_0^h \{K_{ad}c(z,t)[q_{max} - q(t)] - K_{de}q(t)\} dz \quad (7)$$

O balanço diferencial de massa na fase líquida é dado por:

Para $q(t) > q_{m\acute{a}x}$:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1+\varepsilon}{\varepsilon} \{K_{ad}c[q_{max} - q(t)] - K_{de}q(t)\} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (8)$$

sendo D_a o coeficiente de dispersão axial.

Para $q(t) > q_{m\acute{a}x}$:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_{de}q(t) = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (9)$$

Com as condições de contorno:

$$\text{Para } z = 0, \quad (10)$$

$$D_a \frac{\partial c}{\partial z} = -v[c_{a\ lim} - c_{cal}]$$

$$\text{Para } z = h, \quad (11)$$

$$D_a \frac{\partial c}{\partial z} = 0$$

E as condições iniciais:

$$c(0, t) = c_{alim},$$

$$c(z, 0) = 0$$

$$q(0) = q_e$$

sendo q_e a concentração do íon na resina, após as etapas de carga e lavagem.

Experimentos Realizados: Os experimentos de carga, lavagem e eluição

foram realizados em uma coluna de 4 mm de diâmetro interno, com encamisamento e preenchida com a resina AG1X8 até a altura de 15,2 cm.

A etapa de carga do molibdênio na coluna foi efetuada a 40°C, com uma concentração em molibdênio de 5 g/L em meio KOH 3 N (sendo a coluna previamente acondicionada no mesmo meio), com uma vazão de 112,5 mL/h. Percolou-se na coluna 28 mL da solução de alimentação, sendo que a lavagem foi realizada com 25 mL da mesma solução de KOH 3 N. A eluição foi efetuada percolando-se 30 mL de uma solução de HNO₃ 3 M na mesma vazão que a etapa de carga da coluna. As características físico-químicas da resina e os parâmetros que descrevem o leito de troca iônica encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Características da Resina e do Leito de Troca Iônica

Raio dos grãos	0,2655 mm
Diâmetro interno do leito	4 mm
Altura do leito	15,2 cm
Fração de vazios	0,45
Densidade do leito	0,44 g/cm ³ leito seco
Área superficial específica	101,7 cm ² /cm ³
Capacidade de troca	3,2 meq/g resina seca

Em todas as etapas (carga, lavagem e eluição) recolheram-se amostras de 1 mL do efluente na saída da coluna, as quais foram analisadas por espectrometria gama para verificar a variação da concentração de molibdênio em função do volume de efluente.

Análise dos dados. Para o estudo da curva de “breakthrough” dividiu-se a coluna em vários segmentos iguais. Para a resolução do sistema de equações diferenciais parciais resultante, optou-se por discretizar a variável espacial, obtendo-se assim um sistema de

equações diferenciais ordinárias que foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta, segundo o algoritmo apresentado por Ebert et al. (1989). O valor do coeficiente de transporte de massa foi estimado seguindo o procedimento gráfico descrito por Gonçalves et al. (1997).

A resolução do sistema de equações que caracteriza a curva de eluição foi obtido segundo o mesmo procedimento, isto é, reduzindo o sistema de equações diferenciais parciais em um sistema de equações diferenciais ordinárias por discretização da variável espacial. Neste caso, os parâmetros K_{ad} e K_{de} foram estimados por otimização por meio do algoritmo Flexiplex, que utiliza o método das tolerâncias flexíveis de Nelder-Mead (Press et al., 1995). Os resultados obtidos para estes parâmetros encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros Calculados

$k_1 a$	0,066 s ⁻¹
K_{ad}	0,002 cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹
K_{de}	0,00043 s ⁻¹
D_a	0,088 m ² .s ⁻¹

Introduzindo-se estes parâmetros nas equações, obtém-se os ajustes entre os pontos experimentais e os modelos propostos que podem ser observados nas Figuras 2 e 3, respectivamente para as curvas de “breakthrough” e de eluição.

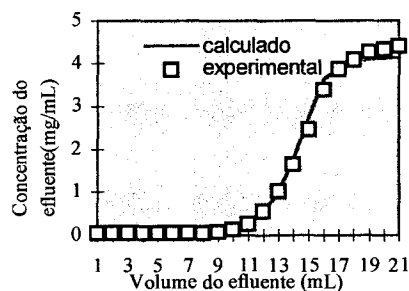


Figura 2. Curvas de “breakthrough” calculada e experimental para Mo em Resina AG1X8 a 40°C em meio KOH 3 M

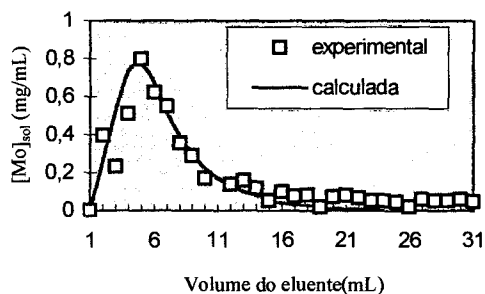


Figura 3. Curvas de eluição calculada e experimental para Mo em Resina AG1X8 a 40°C em meio HNO₃ 3 M

3. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o comportamento do molibdênio em uma coluna de troca iônica, foi estudado e interpretado matematicamente, tanto para os dados de equilíbrio quanto para as etapas de carga e de eluição da coluna.

O ajuste entre os dados experimentais e os resultados calculados a partir dos modelos propostos comprovaram a adequação destes modelos para descrever as operações de troca iônica.

Esta modelagem matemática pode ser aplicada às outras colunas que compõem o processo de purificação do molibdênio-99, desde que se determine previamente os dados de equilíbrio.

4. BIBLIOGRAFIA

CARRÈRE, H.; BASCOUL, A.; FLOQUET, P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. Whey proteins extraction by fluidized ion exchange chromatography: simplified modeling and economical optimisation. *The Chem. Eng. J.*, v. 64, p.307-317, 1996.

EBERT, K.; EDERER, H.; ISENHOUR, T. L. *Computer applications in chemistry*. New York: VCH Publishers, 1989.

GONÇALVES, M. A.; NERY, A. R. L.; FELINTO, M. C. C.; LOBÃO, A. S. T. Estudo dos parâmetros de adsorção do molibdênio em resina AG1X8 no processo de obtenção do molibdênio para fins médicos. *Anais do IV Encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, Poços de Caldas, Brasil, 1997.

HUTTER, J. C.; SRINIVASAN, B.; VICEK, M.; VANDEGRIFT, G. F. Production of Mo-99 using low-enriched uranium silicide. *ANL/CMT/CP-84245*, 1994.

PRESS, W. L.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANERY, B. P. *Numerical Recipes in Fortran*. New York: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1995.

SAMEH, A. A.; BERTRAM-BERG, A. HEU and LEU MTR fuel elements as target materials for the production of fission molybdenum. *ANL-RERTR/TM-19*, 1993.

VANDEGRIFT, G. F.; KWOK, J. D.; MARSHALL, S. L.; VISSERS, D. R.; MATOS, J. E. Continuous investigations for technology assesment of ⁹⁹Mo production from LEU targets. *IAEA-TECDOC-515*, 1989.

YAMAURA, M.; COHEN, V. H.; GONÇALVES, M. A.; CAMILO, R. L.; FELINTO, M. C. F. C.; LOBÃO, A. S. T. Utilização de resina AG1X8 no processo de purificação de molibdênio-99. *Anais do IV Encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, Poços de Caldas, Brasil, 1997.



Produção Bibliográfica

TECNOLOGIA NUCLEAR / USP - 1998

Relações Nominais

Anais	
	[290]
[autor 1]; [autor 2];...; [autor n]: [título do trabalho]; [título dos anais]; [ano de publicação]; [volume]; [fascículo]; [série]; [número de páginas]; [número da página inicial]; [nome do evento]; [cidade do evento]; [país do evento]; [idioma]; [ISSN]; [divulgação]; [URL]; [observação].	
Trabalho Completo - Qualis - Nacional/A	[86]

Ett, G. (Discente-Autor); Pessine, E. J. (Docente): Estudo da eletrodeposição dos íons de boro em sais fundidos.

; ANAIS; 1998; 1; 1; ; 152; 156; XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral; Águas de São Pedro - SP; BRASIL; Português; ; Impresso; ; .

Felinto, M. C. F. da C. (Docente): DISSOLUTION AND ION EXCHANGE OPERATIONS MATHEMATICAL MODELING IN A 99MO PRODUCTION PROCESS FOR MEDICAL PURPOSES; Proceedings; 1998; 1; ; 89; 97; 21 st RERTE Meeting; São Paulo; BRASIL; Inglês; ; Impresso; mfeolinto@net.ipen.br; .

Felinto, M. C. F. da C. (Docente): SIMULAÇÃO MATEMÁTICA DAS COLUNAS DE TROCA IÔNICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MOLIBDÊNIO-99; Anais; 1998; Único; ; 182; 185; XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química; Florianópolis; BRASIL; Português; ; Impresso; ; .

G. Schoer (Outro Participante); Rossi, J. L. (Docente): Caracterização das propriedades mecânicas de novos compósitos Al-NbC; Anais; 1998; 1; ; 89; 95; 53o Congresso Anual da ABM; Belo Horizonte; BRASIL; Português; ; Meio digital; jelrossi@net.ipen.br; 13 à 17 de setembro.

G. Schoer (Outro Participante); Rossi, J. L. (Docente): Comportamento ao desgaste de novos compósito Al-NbC; ANAIS; 1998; 1; ; ; 186; 189; 13 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT; Curitiba; BRASIL; Português; ; Meio digital; jelrossi@net.ipen.br; .

Garcia, P. H. L. (Discente-Autor); Costa, I. (Docente): Comparação do comportamento de proteção de duas tintas comerciais contendo partículas de zinco; Anais; 1998; 1; ; ; 162; 1673; 13 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Curitiba; BRASIL; Português; ; Meio digital; icosta@net.ipen.br; .

Leal Neto, R. M. (Outro Participante); Ferreira, P. I. (Docente): SINTESE POR COMBUSTÃO DE LIGAS DO SISTEMA Nb-Al; Anais; 1998; 1; ; ; 125; 128; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Curitiba; BRASIL; Português; ; Impresso; ; .

Machado, L. D. B. (Outro Participante); Miranda, L. F. de (Discente-Autor); Silva, L. G. de A. e (Docente): Estudo da Desidratação e Intumescimento de Hidrogéis a Base de Polivinilpirrolidona Preparados por Radiação.; Anais; 1998; 1; ; ; 97; 105; I Encontro de Engenharia de Materiais da Universidade ~Mackenzie; São Paulo; BRASIL; Português; ; Meio digital; ; .

Maiorino, J. R. (Docente); Concilio, R. (Discente-Autor): Feasibility Studies of the Production of Mo-99 by Capture in the IEA-R1 Research Reactor; Proceedings; 1998; 1; 1; 1; 187; 195; XXI International Meeting Research and Test Reactor on Reduced Enrichment; São Paulo; BRASIL; Inglês; ; Impresso; ; .

Maiorino, J. R. (Docente); Moreira, J. M. L. (Docente): Studies for a multipurpose research reactor for the CRCN/CNEN-PE; Proceedings; 1998; 1; 1; ; 98; 102; 21st RERTR Meeting - Reduced Enrichment for Research and Test Reactors; São Paulo; BRASIL; Inglês; ; Impresso; ; .

Maiorino, J. R. (Docente); Perrotta, J. A. (Discente-Autor): The Conversion and Power Upgrading of IEA-R1: Experience and Perspectives; Proceedings; 1998; 1; 1; ; 248; 252; XXI International Meeting Roderced Enridment for Research and Test Reactors; São Paulo; BRASIL; Inglês; ; Impresso; ; .

Maiorino, J. R. (Docente); Perrotta, J. A. (Discente-Autor); Soares, A. J. (Docente): Experience of IEA-R1 Reactor Spent Fuel Transportation back to USA; Proceedings; 1998; 1; 1; 1; 280; 280; XXI International Meeting Research and Test Reactores; São Paulo; BRASIL; Inglês; ; Impresso; ; .

Makuntala, K. (Discente-Autor); Bressiani, J. C. (Docente): Estudo de nitretação da liga de alumínio e silício por análise térmica diferencial e análise termogravimétrica; Anais; 1998; 1; ; ; 153; 158; 13 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Curitiba; BRASIL; Português; ; Meio digital; ; .

Mazzocchi, V. L. (Outro Participante); Parente, C. B. R. (Docente); Leal Neto, R. M. (Outro Participante): Análise Quantitativa pelo Método de Rietveld das Fases Presentes em Ligas do Sistema Nb-Ni-Al; Anais; 1998; 1; ; ; 182; 187; XIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Curitiba; BRASIL; Português; ; Meio digital; ; Evento realizado de 06 a 09 de Dezembro de 1998.

Mello, S. C. de (Outro Participante); Bressiani, J. C. (Docente): Estudo de variáveis do processo de obtenção alumina de alta pureza a partir da síntese do álumen de amônio; Anais; 1998; 1; ; ; 172; 176; 13 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Curitiba; BRASIL; Português; ; Meio digital; ; .