

PREPARAÇÃO DE IODO ELEMENTAR MARCADO COM I-131

Levi Savio Rodrigues*, Vladimir Fernandes de Almeida* e Casuê Nakanishi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -
Travessa R 400 - Cidade Universitária
CEP 05508-900 - São Paulo -SP

RESUMO

O iodo radiativo oriundo de instalações nucleares pode escapar para a atmosfera em forma gasosa e/ou particulada, numa variedade de combinações químicas, devendo-se evitar a sua liberação para o meio ambiente. Estudos estão sendo realizados acerca do comportamento do radioiodo, pois não existe ainda um processo eficiente e eficaz de retenção deste radioisótopo em adsorvedores orgânicos e inorgânicos. Assim, a Divisão de Química Quente do IPEN-CNEN/SP iniciou pesquisa sobre adsorção de iodo em adsorvedores sólidos, visando melhorar a eficiência de retenção e contribuir nessa linha de pesquisa. Desenvolveu-se um método de obtenção de iodo na forma gasosa e a fluxo constante, utilizando-se o radioisótopo - 131 como traçador, para realizar medidas quantitativas nos adsorvedores sólidos. Inicialmente, preparou-se o iodo pela oxidação de iodeto radioativo, tendo o nitrogênio líquido como agente criogênico. Em seguida, obteve-se fluxo constante pela sublimação do iodo sólido. Escolheu-se o método da oxidação com ácido sulfúrico para a adição do radioisótopo, I-131, ao iodo-127 estável por ser eficiente e produzir poucos ou nenhum contaminante. A concentração de iodo no fluxo gasoso deve ser constante para se efetuar estudos sobre sua respectiva retenção no leito sólido. A obtenção e coleta do iodo carregador e seu traçador mostrou-se eficiente e segura e, a variação da concentração deste elemento na corrente gasosa provou estar correlacionada com a massa inicialmente armazenada na alimentação do sistema. A fixação dos parâmetros acima, permite o desenvolvimento das etapas posteriores da pesquisa sobre a eficiência dos adsorvedores sólidos.

INTRODUÇÃO

Entre os radioisótopos oriundos da fissão nuclear, durante a operação normal de um reator a água leve, o iodo-131 e o iodo-129 têm recebido especial atenção devido a possibilidade de provocarem significativa exposição de radiação ao público [1]. Por sua volatilidade, parte desses radioisótopos podem escapar em virtude de defeitos microscópicos na camisa do elemento combustível, passando assim para o refrigerante do circuito primário. Merece especial atenção o iodo-129 por possuir meia-vida relativamente longa ($1,6 \times 10^7$ anos), ainda que emita partículas beta, raios-X e radiação gama de baixa energia, merece especial atenção pelo risco de inalação e ingestão. Tem-se desenvolvido adsorventes sólidos impregnados com prata [2, 3, 4], visando a remoção do iodo radioativo em instalações nucleares, principalmente, devido ao alto poder de descontaminação e formação de pequeno volume de rejeito radioativo. Pesquisou-se um método de preparação de iodo com traçador a fluxo constante a fim de obter medidas quantitativas para avaliar o desempenho na remoção do iodo produzido em Instalações Nucleares, conforme o fluxograma mostrado na Figura 1:

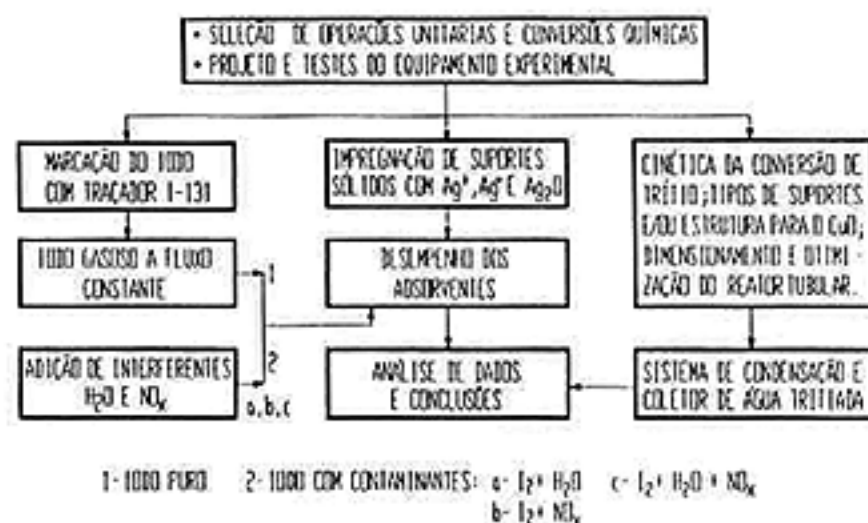
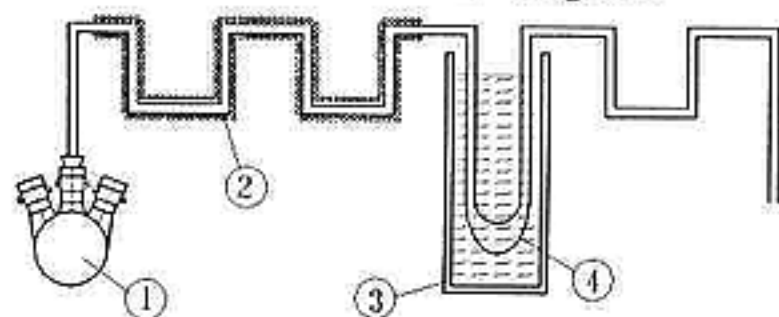


Fig.1- Pesquisa sobre retenção de iodo em adsorventes sólidos em plantas de reprocessamento e de Produção de Molibdênio-99.

MATERIAL E MÉTODOS

Fez-se a oxidação à temperatura de 25°C na ausência de gás de arraste. Terminada a reação, mergulhou-se o frasco coletor no recipiente com nitrogênio líquido; aqueceu-se o balão de reação até 180°C com alimentação de ar sintético a uma vazão de $2,8 \times 10^{-6}$ Nm³/s. Interrompeu-se o gás de arraste quando não havia mais iodo no balão de reação. O sistema de oxidação e armazenamento de iodo obtido

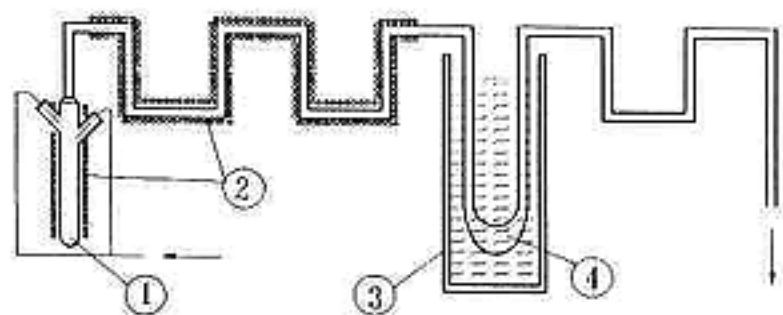
pelas reações de oxidação pelo peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico anidro é mostrado na figura 2.



- 1-Vaso Coletor
2-Resistência Elétrica
3-Vaso de Dewar
4-Frasco Coletor

Fig.2-Sistema para produção de iodo marcado pelos métodos, do peróxido de hidrogênio e do ácido sulfúrico.

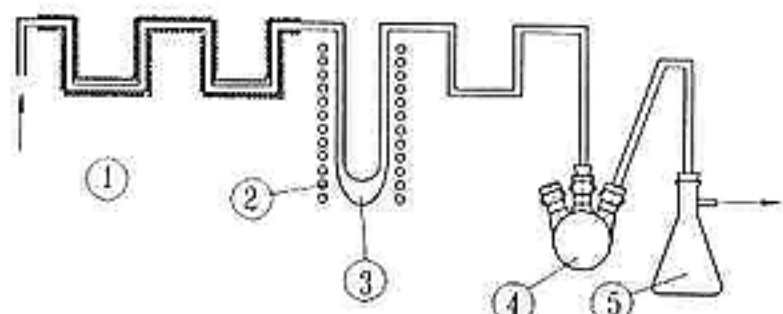
A oxidação por dicromato de potássio foi feita num reator de vidro borossilicato, à temperatura de 480°C, seguindo o procedimento descrito para as reações anteriores. A Figura 3 mostra o equipamento usado nesta reação.



- 1-Reator de vidro borossilicato
2-Resistência Elétrica
3-Vaso de Dewar
4-Frasco Coletor

Fig.3-Sistema para obtenção de radioiodo por oxidação de dicromato de potássio.

Retirou-se o frasco coletor do vaso de Dewar, mergulhando-o no banho termostaticado à temperatura de 35°C. Acoplou-se a linha ao coletor de amostras e ao frasco de segurança, liberando-se o gás de arraste conforme é mostrado na Figura 4.



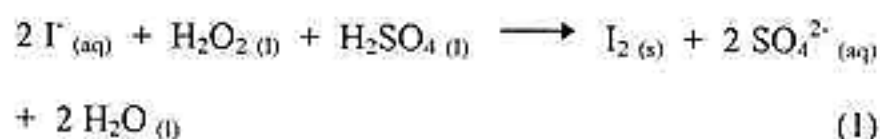
- 1-Resistência Elétrica
2-Banho termostaticado
3-Frasco coletor
4-Coletor de amostras
5-Frasco de segurança

Fig.4-Sistema de coleta de amostras de iodo na corrente gasosa.

PROCEDIMENTO

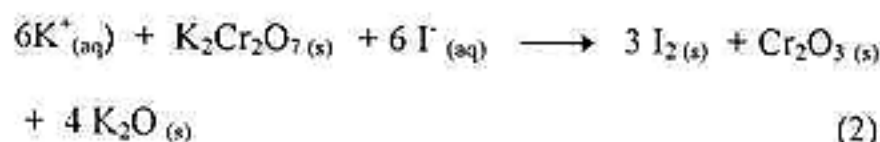
Adição de Traçador ao Iodo Sólido Estável. Adicionou-se o radioisótopo-131 ao iodo sólido através de três métodos diferentes de oxidação do respectivo iodeto radioativo a iodo. Este traçador foi escolhido por apresentar meia-vida adequada ($t_{1/2} = 8,06$ dias) aos ensaios programados; radiação gama com pico definido [2] e, por sua disponibilidade em nossa Instituição.

Oxidação do iodo por peróxido de hidrogênio [5]. O iodeto de sódio foi oxidado a iodo molecular por peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico concentrado em excesso com relação ao estequiométrico. Adicionou-se um volume de 10 microlitros de iodeto radioativo, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico no interior de um balão de reação acoplado à linha de processo. A reação é mostrada pela Equação (1) abaixo:



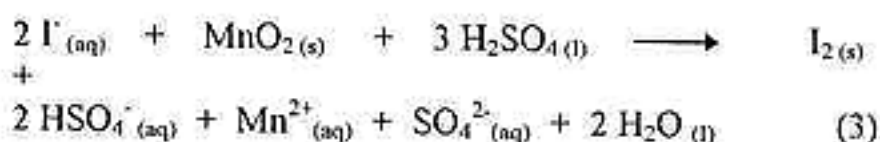
onde: aq = aquoso; l = líquido; s = sólido.

Oxidação do iodeto a iodo por dicromato [6]. Fez-se a oxidação do iodeto, colocando-se 10 microlitros de iodeto no balão de reação, adicionando-se dicromato de Potássio em excesso e aquecendo-se o reator a temperatura de 480°C, em seguida, injeta-se ar sintético no reator para carregar o iodo formado até o coletor criogênico. A Equação (2) representa esta reação a seguir:



Oxidação por ácido sulfúrico [7]. O iodeto radioativo é oxidado por ácido sulfúrico concentrado em presença de óxido de manganês (IV) para evitar a formação do iodeto de hidrogênio. Adiciona-se 10 microlitros de traçador em balão contendo o óxido de manganês (IV), a seguir adiciona-se ácido sulfúrico em excesso comparado ao estequiométrico e isento de água no balão de reação. Ao findar-se a reação, o iodo marcado é enviado ao frasco coletor por arraste com ar sintético.

A Equação (3) representa a obtenção do iodo descrita por este método:



Obtenção de iodo a fluxo constante. O estudo do comportamento dos adsorventes sólidos exige que se fixe alguns parâmetros como o fluxo constante para o iodo na alimentação da coluna de adsorção.

Passou-se ar atmosférico pelo iodo coletado; porém, este aderiu às paredes da linha devido à umidade contida na mistura gasosa. Substituiu-se o ar atmosférico por ar sin-

tético, controlando-se a vazão e a pressão por meio de um rotâmetro e de uma válvula reguladora de pressão. Os experimentos para o controle do fluxo de iodo foram feitos com massas de 0,5 g; 0,5 g e 2,0 g do respectivo elemento num banho termostatizado a 35°C, onde a vazão do gás de arraste foi mantida a $2,8 \times 10^{-6}$ Nm³/s. Coletou-se a mistura gasosa em 5 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 20%, no coletor de amostras. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 300 s e suas atividades contadas em um detector NaI acoplado a um multicanal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

obteve-se os rendimentos das reações de oxidação do iodo, fixando-se a atividade do íon traçador adicionado como 100% de rendimento. Calculou-se, em seguida, os rendimentos com a fórmula dada pela Equação 1.

$$\text{Rendimento, } \eta, = \frac{\text{atividade do iodo obtido}}{\text{atividade do íon reagente}} \quad (1)$$

A tabela I compara os rendimentos relativos aos ensaios descritos acima.

TABELA I. Rendimentos obtidos nos diferentes métodos de oxidação do iodo.

Método	Rendimento, η , (%)
peróxido de hidrogênio	66
dicromato de potássio	27
ácido sulfúrico	60

Realizou-se o primeiro ensaio para o controle do fluxo de iodo mantendo-se as condições descritas no procedimento acima, obtendo-se os valores representados no gráfico da Figura 5.

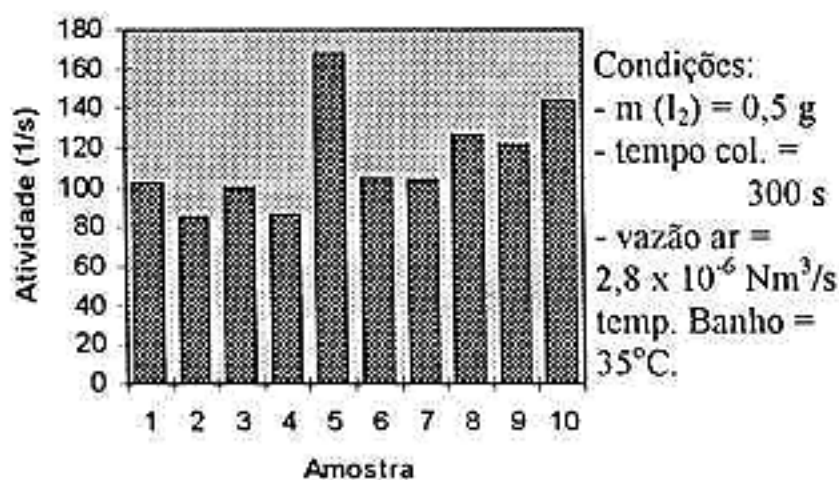


Fig. 5. Medida da atividade do iodo no fluxo gasoso do sistema de alimentação da coluna de absorção.

Fez-se o segundo ensaio mantendo-se as mesmas condições e parâmetros do primeiro experimento. Os valores obtidos estão representados na Figura 6.

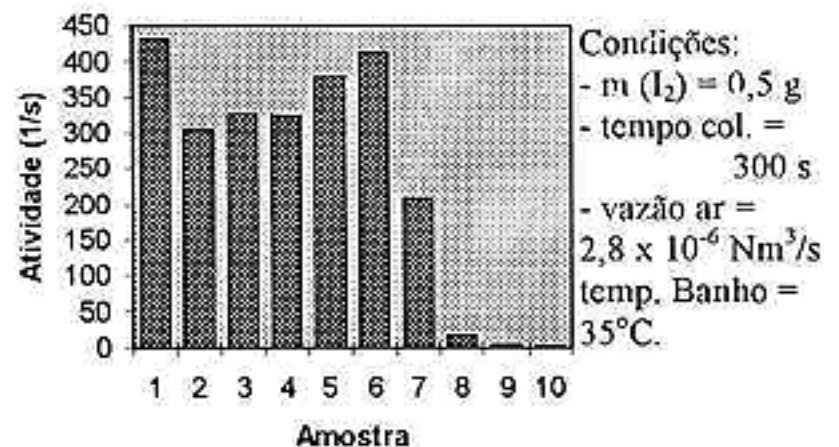


Fig. 6. Medida da atividade do iodo no fluxo gasoso do sistema de alimentação da coluna de absorção.

No terceiro experimento, aumentou-se a massa de iodo para 2,0 g, mantendo-se as demais condições dos experimentos anteriores, obtendo-se o gráfico da Figura 7.

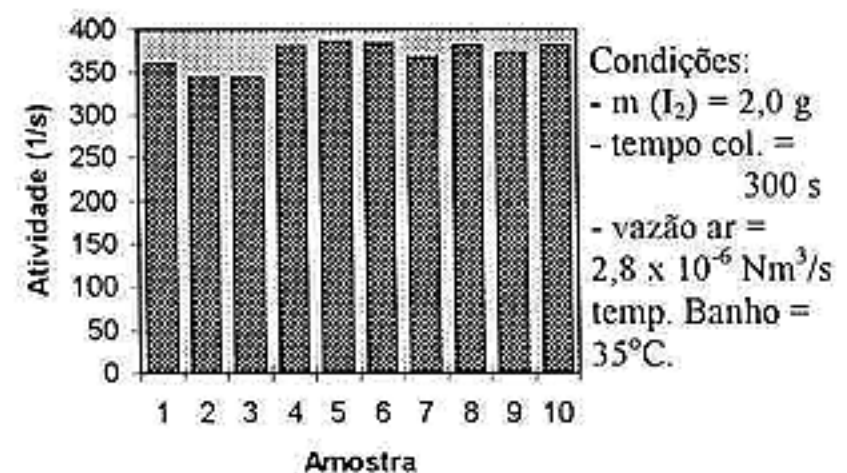


Fig. 7. Medida da atividade do iodo no fluxo gasoso do sistema de alimentação da coluna de absorção.

O método de oxidação do iodo por dicromato não atingiu o rendimento relatado por Sales [6] (80 a 90%), o qual não discutiu o problema da aderência do óxido de cromo (III) que fixa traços de iodo radiativo às paredes do vaso de reação, conforme a regra de Fajans - Paneth [8]. O método do peróxido de hidrogênio gera muita água [2] que interfere na análise do comportamento dos adsorventes sólidos. Já a oxidação empregando ácido sulfúrico anidro possui um bom rendimento com pouca contaminação. A temperatura da alimentação gasosa foi mantida nas mesmas condições de processo, simulando uma operação de reprocessamento [9].

CONCLUSÕES.

O sistema de obtenção e coleta do iodo carregador com o radioisótopo iodo-131 mostrou-se eficiente e seguro, obtendo-se baixa radiação residual nos equipamentos de processo. A baixa atividade específica permitiu a manipulação e análise dos experimentos sem o perigo de exposição excessiva à radiação. O vaso criogênico reteve eficientemente o iodo carregador e seu respectivo radioisótopo, não se notando a sua presença nos frascos de segurança do sistema.

Há forte correlação entre a variação na concentração do iodo na corrente gasosa e a massa dessa substância armazenada no recipiente que supre a alimentação do sistema de absorção, como é verificado nos gráficos que relacionam as atividades das amostras coletadas com o tempo.

Os dados obtidos nestas etapas iniciais permitem-nos dar prosseguimento as demais fases da pesquisa sobre a eficiência dos adsorvedores sólidos.

AGRADECIMENTO

CNPq-RAE

* Bolsistas CNPq - RHA/E / Meio Ambiente.

REFERÊNCIAS

- [1] NUCLEAR ENERGY AGENCY, Iodine-129 Proceedings of an NEA Specialist Meeting, Paris, IEA, 1977.
- [2] KIKUCHI M., FUNABASHI K., KAWAMURA F., YUSA H.,
- [3] HATTORI, S., KOBAYASHI, Y., OZAWA, Y., KUNIKATA, M., Removal of Iodine from Off-Gas of Nuclear Fuel Reprocessing Plants with Silver Impregnated Adsorbents, 18 th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference, 1985.
- [4] SUGIMOTO Y., KONDO Y., HIROSE Y., FUKUSAWA T., FURRER J., HERRMANN F. J., KNOCH W., The Development Of Ag-A For Radioactive Iodine Removal From Nuclear Fuel Reprocessing Plants, Sendai, 1991.
- [5] EVANS E. A., MURAMATSU, M., Radiotracer Techniques and Applications, New York, Marcel Dekker, 1977.
- [6] SALES, F. G., Investigações Sobre a Remoção de Compostos de Iodo Penetrantes na Forma Gasosa em Materiais Adsorvedores (Tese de Mestrado), Recife, UFPE, 1981.
- [7] VOGEL, I. ARTUR, Química Analítica Qualitativa, Buenos Aires, Kapelus, 1974.
- [8] HAISSINSKY, M., Nuclear Chemistry And Its Applications, Massachusetts, Addison - Wesley Publishing Company, 1964.
- [9] HOLLADAY D. W., A Literature Survey: Methods For The Removal Of Iodine Species From Off-Gases And Liquid Waste Streams Of Nuclear Fuel Reprocessing

Plants, With Emphasis On Solid Sorbents, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1979.

ABSTRACT

Radioactive iodine from the Nuclear Installations could escape into the atmosphere in gas form or in particles, with a variety of mixed chemical it should be stopped it from entering into the environment. Studies are still being done about the radioactive iodine's behavior, because there does not exist an efficient and effective method of retaining of this radioisotope in organic or inorganic adsorbents. Thus, the Chemistry Division of IPEN-CNEN/SP started a research about adsorption of iodine in solid adsorbents with the intention of making the retention more efficient and contributing in this research area. In this study, a method to obtain the gaseous elementary iodine labeled with iodine 131 was developed. A constant flow was kept to make quality and quantity measures of solid inorganic adsorbents. At first we prepared the solid elementary iodine with iodine-131, by oxidation of non-radioactive and radioactive Iodine by using liquid nitrogen as the cryogenic agent. Following was a constant flow by sublimation of the solid Iodine labeled.