



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS ORGANICOS
SISTEMA TBP/DODECANO

Laura Sakiko Endo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

SUMÁRIO. No presente trabalho foi proposto e estudado um método para o tratamento de rejeitos líquidos orgânicos compostos de TBP e dodecano. O método consiste de duas operações distintas: separação do TBP do dodecano por extração com ácido fosfórico concentrado e imobilização do TBP separado por incorporação em polímero vinílico (PVC). Foram determinadas as condições de operação para a separação da mistura TBP/dodecano e para a imobilização do TBP. Embora o método seja viável em termos de processo, a avaliação final como opção de tratamento poderá ser feita após conclusão dos testes de qualidade do produto final TBP/PVC.

ABSTRACT. It was studied a method for the treatment of radioactive liquid wastes containing organic solvents, particularly spent TBP and its diluent dodecane. The proposed method is divided in two distinct steps: separation of TBP and dodecane by treating the organic solution with concentrate phosphoric acid and immobilization of separated TBP by incorporating it into PVC polymers. Up to now operational conditions for both steps were determined such as quantity of H_3PO_4 to form the adduct, PVC to TBP proportion, time and temperature for solidification, adequate type of PVC. For final evaluation of the method as an option of treatment it is necessary do conclude tests of quality and durability of the product TBP/PVC.

1. INTRODUÇÃO

O TBP (tri n-butil fosfato)⁽¹⁾ é um composto largamente utilizado no ciclo do combustível nuclear, principalmente nos processos de purificação do urânio a partir do "yellowcake" e no reprocessamento do elemento combustível para a separação e recuperação de material fissil. Para melhorar as condições de extração nestes processos, o TBP é diluído com um outro solvente mais leve e sem poder de extração. Como diluentes do TBP utilizam-se geralmente hidrocarbonetos de cadeia longa, na forma pura como o dodecano ou misturas como o querosene, var sol e outros. No reprocessamento pelo método PUREX utiliza-se como diluente o dodecano, numa proporção volumétrica aproximada de 70% de dodecano. Após vários ciclos de extração o solvente exaurido é considerado rejeito. Como este contém além dos produtos de degradação radiolítica e química, produtos de fissão e elementos transurânicos, há a necessidade de tratamento para isolá-lo do ambiente numa forma mais segura e adequada.

2. MÉTODO DE TRATAMENTO

Existem vários métodos propostos em literatura para o tratamento deste tipo de rejeito orgânico, entre eles destilação, incineração, pirohidrólise, hidrólise alcalina, imobilização em cimento, imobilização em polímeros⁽²⁻⁷⁾. A escolha do método depende além do custo de tratamento, da natureza dos solventes, facilidade de processo e quantidade de material a ser tratado.

Para o tratamento dos rejeitos orgânicos líquidos compostos de TBP/dodecano, foi proposto o método de imobilização/solidificação em polímeros vinílicos⁽⁸⁻⁹⁾, de fácil obtenção comercial. Como em ensaios preliminares foi observado que não é possível a obtenção de um produto solidificado a partir da mistura orgânica, e que só o TBP apresenta compatibilidade com o PVC, foi desenvolvido um método para a separação dos solventes. O método de tratamento constitui-se portanto de duas etapas distintas: separação dos solventes TBP e dodecano e imobilização do TBP.

2.1. SEPARAÇÃO DO TBP DO DODECANO

O método de separação utilizado baseia-se na formação do composto associado (adduct) de ácido fosfórico e o tributílfosfato, cuja fórmula mais provável está entre $3\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TBP} \cdot 4\text{H}_3\text{PO}_4$. Com a formação de fases entre o composto associado e o dodecano, este pode ser separado do sistema relativamente purificado, pois os contaminantes radioativos são transferidos para a fase contendo o composto associado. O TBP é então separado do ácido fosfórico por reversão com água, restando o TBP na fase orgânica e o ácido fosfórico diluído na fase aquosa.

Seguindo o esquema representado na figura 1, foram efetuados vários ensaios de separação, para determinar as condições de execução de cada etapa do processo.

Todos os ensaios foram realizados com solução de TBP/dodecano na proporção de 30/70 em volume. Os equipamentos e materiais utilizados foram aqueles do tipo convencional utilizados em processos normais de extração por solventes.

2.1.1. PRÉ-LAVAGEM DO REJEITO

O processo inicia-se com uma etapa de pré-lavagem do rejeito orgânico, com

Quadro 1 - Parâmetros de processo definidos para a separação de TBP do dodecano

Etapas do processo	Parâmetros determinados nos ensaios
1. pré-lavagem	proporção F.O.: solução Na_2CO_3 = 1:10 em volume concentração Na_2CO_3 = 5% tempo de contato e agitação = 30min, 2000 rpm
2. extração com H_3PO_4	1º estágio concentração do H_3PO_4 = 85% (ou 16 M) proporção F.O.: H_3PO_4 = 1:2 estequiométrico tempo de contato e agitação = 1h, 2000 rpm 2º estágio concentração H_3PO_4 = 85% (16 M) proporção F.O.: H_3PO_4 = 1:1/3 estequiométrico tempo de contato e agitação = 30 min, 2000 rpm
3. reversão do TBP	proporção composto associado: água = 1:4 tempo de contato e agitação : 30 min, 2000 rpm

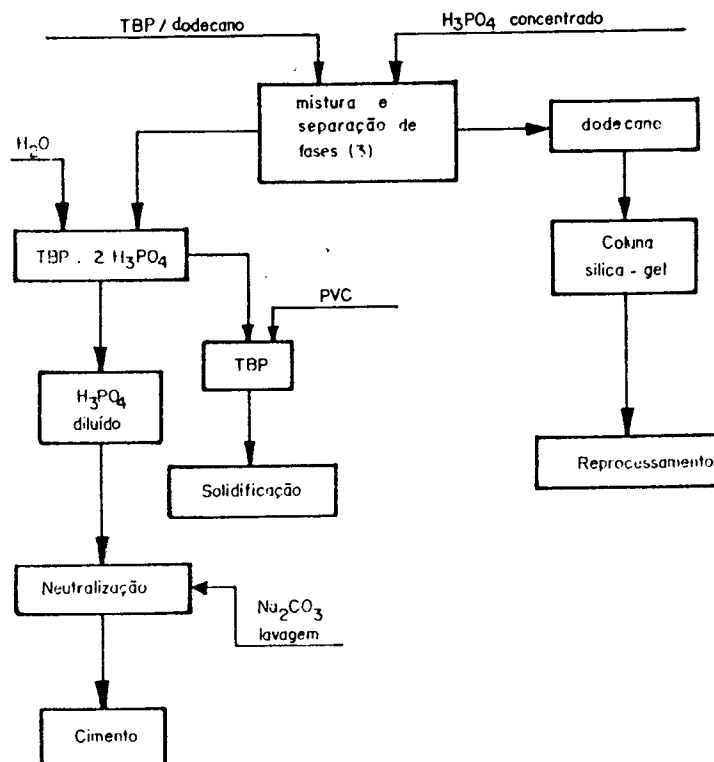


Figura 1 - Esquema da separação do TBP e incorporação em PVC

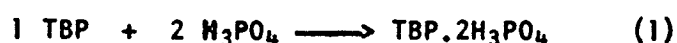
a finalidade de retirar parte dos contaminantes e produtos de degradação. A lavagem foi feita com solução diluída de Na_2CO_3 a 5%, numa proporção de 1:10 em volume de solução orgânica para solução de carbonato de sódio. O tempo de agitação determinado foi de 30 minutos, a 2000 rpm.

2.1.2. EXTRAÇÃO COM H_3PO_4

A fase orgânica separada na etapa anterior foi misturada com ácido fosfórico concentrado (85%) e agitada vigorosamente por 1 hora.

Foram efetuados dois tipos de ensaio: extração em um único estágio e extração em dois estágios. Em ambos casos foram determinadas as quantidades de H_3PO_4 necessárias para extração.

No primeiro ensaio a quantidade de ácido foi calculada estequiometricamente presumindo-se a formação do composto



Seguiram-se ensaios com quantidades subestequiométricas, 100% em excesso e 25% em excesso de ácido.

Verificou-se que a extração em dois estágios é mais eficiente do que uma única extração com excesso de ácido. As quantidades de ácido fosfórico determinadas foram de 1:2 e 1:2,5 estequiométrico (TBP: H_3PO_4) para o 1º estágio de extração e de 1:1/3 para o 2º estágio.

2.1.3. REVERSÃO DO TBP

A reversão do TBP do composto associado acontece quando o ácido fosfórico é diluído com água. As fases mais densas separadas nos 1º e 2º estágio da etapa anterior acrescentou-se água destilada a 40°C, e agitou-se por 30 minutos. Para recuperar o TBP quantitativamente determinou-se a proporção de água como sendo de 4:1 em volume de composto associado. O TBP separado pode então ser imobilizado em PVC, o ácido fosfórico diluído se não contiver contaminação radioativa pode ser concentrado e retornar ao ciclo de extração ou ser eliminado no fluxo de rejeito líquido aquoso de atividade baixa. O dodecano se for recuperado puro pode ser reutilizado na unidade de reprocessamento ou ser incinerado sem problemas de corrosão.

2.1.4. RESULTADOS E CONCLUSÃO

Todos os parâmetros para a execução do processo determinados neste estudo estão apresentados no quadro I.

Este método de separação apresenta vantagens em termos da possibilidade de reaproveitamento do solvente. A etapa de pré-lavagem retira a maior parte dos contaminantes e produtos de degradação, de modo que ao final do processo os solventes apresentam-se praticamente descontaminados, principalmente o dodecano. Com relação ao dodecano, o controle analítico efetuado nas frações obtidas em várias separações mostrou que é possível obter este solvente com grau de pureza entre 99,6% a 99,9% com relação à presença de TBP.

Outra vantagem do método é que todas as operações podem ser efetuadas em condições ambientais em equipamentos convencionais utilizados em processos comuns de extração por solvente.

2.2. IMOBILIZAÇÃO DO TBP EM PVC

O PVC é um polímero que pode ser encontrado comercialmente na forma de pó fino (emulsão) e granulado (suspensão) conforme o processo de fabricação. Para a produção de manufaturados de PVC é preciso adicionar às resinas, agentes plastificantes, estabilizantes, cargas, lubrificantes e outros de acordo com o produto desejado⁽¹⁰⁻¹²⁾.

A possibilidade de se imobilizar o TBP contaminado em PVC fundamenta-se no fato de que os fosfatos de alquila ou arila, juntamente com os ftalatos, estão entre os agentes plastificantes mais utilizados, sendo que os fosfatos de alquila de cadeia normal melhoram as características do produto quanto a resistência ao fogo e diminuem a temperatura de manufatura. O TBP agindo como plastificante é absorvido pela resina formando uma dispersão que ao ser submetida a um tratamento térmico resulta num produto sólido. Dependendo do tipo de PVC e aditivos, este produto pode ser flexível ou rígido. As variáveis mais significativas no processamento de um composto vinílico são a temperatura e o tempo de duração deste processamento até o produto acabado. No presente trabalho, tratando-se da obtenção de um produto solidificado que assegure a imobilidade do TBP contaminado, determinaram-se inicialmente a temperatura e o tempo de processamento sem que houvesse degradação pela ação do calor (evolução de gases, principalmente HCl) e perda significativa de massa.

2.2.1. PROCEDIMENTOS E DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS

2.2.1.1. TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO E PERDA DE MASSA

Misturas TBP/PVC na proporção de 1:1 em massa de PVC e TBP foram agitadas até completa absorção do TBP pelo PVC e colocadas em estufa à diferentes temperaturas. Fixou-se o tempo de permanência na estufa em 10 minutos e determinou-se a perda de massa da mistura após o processamento. A proporção 1:1 foi fixada arbitrariamente como sendo aquela em que ocorre completa dissolução da resina pelo TBP. Foram utilizados dois tipos de PVC: emulsão e suspensão.

A temperatura inicial escolhida foi de (160-166)°C seguindo uma recomendação do fabricante do polímero, pois comercialmente os compostos vinílicos são processados em temperaturas relativamente altas, por exemplo, a calandragem é efetuada a 180°C a 190°C⁽¹⁰⁾. Na tabela 1, estão colocados os resultados obtidos em ensaios de perda de massa efetuados em diferentes temperaturas.

Nos ensaios realizados a (160-166)°C e a (142-146)°C, observou-se que bastam 2 minutos de tratamento térmico para que o composto se solidifique, para ambos tipos de PVC.

A partir do composto sólido observou-se desprendimento de gases, e no caso do PVC de emulsão, o produto formado tornou-se gradativamente amarelo, indicando ocorrência de degradação térmica do polímero. Por causa desta desvantagem foram efetuados ensaios em temperaturas menores do que as citadas. Foi observado que a solidificação ocorre a partir de 70°C aproximadamente, com uma perda de massa insignificante, registrando entretanto aumento no tempo de processamento térmico. No intervalo de temperatura de 86°C a 103°C, o tempo de processamento diminui ficando entre 4 e 5 minutos, registrando também perda de massa insignificante.

Para os testes de perda de massa fixou-se então, tempo de 10 minutos.

Os mesmos ensaios foram efetuados para os compostos PVC/TBP com proporção de mistura de 1 PVC : 1,5 TBP em massa. Os resultados deste teste estão lista-

dos na tabela 2 para resina de suspensão e resina de emulsão. Os resultados mostraram basicamente que não há alteração significativa com relação à massa quando se aumenta a proporção de TBP na mistura, porém observou-se um pequeno aumento no tempo de tratamento térmico que foi de 6 - 8 minutos.

Tabela 1 - Perda de massa do produto TBP/PVC
Proporção TBP/PVC = 1:1
Tempo de Tratamento : 10 min

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
	PVC Emulsão	PVC Suspensão
160 - 166 (*)	4,7	4,2
142 - 146 (*)	3,0	4,2
99 - 103	0,2	0,3
86 - 88	0,2	0,5

(*) Solidificação ocorre aos 2 minutos. Há liberação de gases e o produto torna-se gradativamente amarelo.

Tabela 2 - Perda de massa compostos PVC/TBP
Proporção da mistura: 1:1,5

T(°C)	PVC de Suspensão		PVC de Emulsão	
	Perda massa (%)	tempo (min)	Perda massa (%)	tempo (min)
74-78	0	15	0,4	15
74-78	0,4	30	0,6	30
86-88	0,2	10	0,4	10
86-88	0,4	20	0,4	20
86-88	0,4	30	0,8	30
99-103	0,4	10	-	10
99-103	0,2	20	0,4	20
99-103	0,6	30	0,8	30
146-142	4,0	10	0,3	10
160-166	4,5	10	1,5	10

2.2.1.2. PROPORÇÃO TBP/PVC E TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

Como o tempo de tratamento térmico tende a aumentar com o aumento da quantidade de TBP na mistura, determinou-se este tempo para diferentes proporções de mistura TBP/PVC, fixando-se a temperatura em (86 - 88°C). Como se pode observar pelos resultados obtidos (tabela 3), em proporções maiores que 2:1 de TBP: PVC, o tempo para completar a solidificação da mistura aumenta, apesar da perda de massa continuar da mesma ordem. Deve-se ressaltar que estes valores tendem a ser maiores quando a quantidade a ser processada aumentar. A partir da proporção 2,5:1, a mistura não mais se solidifica, permanecendo com aspecto de gel, por causa do excesso de TBP.

Tabela 3 - Tempo de tratamento térmico de misturas TBP/PVC com diferentes composições
Temperatura: (86-88)°C

Proporção TBP/PVC	Resina de Emulsão		Resina de Suspensão	
	Perda de massa (%)	tempo(min)	Perda de massa (%)	tempo(min)
1,0:1	0,3	4-5	0,5	4-5
1,5:1	0,4	6-8	0,4	6-8
2,0:1	0,2	15-20	0,8	40-50
2,5:1	0,4	50-60	0,3	105

2.2.1.3. TESTE DE IMERSÃO/ABSORÇÃO DE ÁGUA

Este teste, embora não padronizado, foi efetuado com a finalidade de obter valores indicativos e comparativos da porosidade dos produtos obtidos com os dois tipos de PVC.

Para o teste, os corpos de prova foram pesados e colocados em imersão total em água destilada durante 1 dia, em temperatura ambiente. Após esse intervalo os corpos de prova foram retirados do banho e secados com papel absorvente e novamente pesados. Para confirmar a quantidade de água absorvida, os corpos de prova foram submetidos à secagem em estufa a 88°C, até a massa se tornar constante e os valores medidos e comparados aos iniciais. Na tabela 4 indicam-se estes valores. Conforme os resultados, verifica-se que os produtos obtidos com PVC de suspensão são mais porosos do que aqueles obtidos com PVC de emulsão, sendo que estes últimos não apresentaram variação significativa. Verificou-se que a porosidade diminuiu com o aumento da proporção de TBP, no caso do PVC de suspensão.

3. APLICAÇÃO DO MÉTODO A REJEITOS SIMULADOS

Para verificar a aplicabilidade deste método, foram efetuados vários testes com rejeitos orgânicos gerados em operações simuladas da unidade experimental de extração por solventes e laboratórios analíticos anexos (codificados como rejeitos MQR1 e MQR2) do Departamento de Engenharia Química do IPEN.

Foram realizados testes com 2 bateladas diferentes deste tipo de rejeito. Verificou-se que em um dos casos (MQR1) o dodecano recuperado apresentou-se incolor em relação ao rejeito inicial e a análise espectrofotométrica de fósforo, in

dicou pureza relativa de 99,8%. No 2º caso não se obteve TBP e dodecano completamente descontaminados, apesar da separação ser efetivada.

Tabela 4 - Absorção de água por produtos TBP/PVC (%)

Proporção TBP:PVC	PVC emulsão (% água)	PVC suspensão (% água)
1,0:1,0	3,33 ± 0,56	10,8 ± 1,1
1,5:1,0	3,26 ± 0,42	3,94 ± 0,47

Os valores são correspondentes à média em 10 corpos de prova.

O TBP separado em ambos casos foi imobilizado com PVC emulsão, conforme o método estudado para o TBP puro, isto é, obedeceu-se a proporção TBP:PVC de 1,5:1,0, tempo de aquecimento 10 minutos e temperatura 88°C. A perda de massa registrada foi de 0,8% e 1,3% respectivamente para o MQR1 e MQR2.

4. CONCLUSÕES PRELIMINARES

Apesar do estudo não estar concluído, pode-se inferir algumas conclusões preliminares quanto à viabilidade do método, a saber:

- 1) A separação do TBP do dodecano por meio do ácido fosfórico mostrou ser viável, obtendo-se dodecano relativamente puro.
- 2) Entre os polímeros de diferentes processos de fabricação, o PVC emulsão mostrou ser o mais adequado para o tratamento proposto.
- 3) Com relação ao produto PVC/TBP verificou-se que a proporção de mistura é da ordem de 1,0 PVC:1,5 TBP em massa.
- 4) O tratamento térmico pode ser efetuado sem perdas significativas de massa e sem ocorrência de degradação no intervalo de temperatura de 86°C a 100°C, por tempo também relativamente curtos (≈ 10 min).

Com relação à qualidade do produto obtido pode-se apenas afirmar que o TBP e PVC são compatíveis não ocorrendo exsudação de TBP (teste de dobramento, visual) até a proporção de 1 a 1,5 em massa de TBP⁽¹⁰⁾. Um indicativo mais preciso da qualidade e durabilidade do produto, conforme a composição, poderia ser obtido medindo-se uma propriedade característica para produtos de PVC, utilizando-se de métodos padronizados, como a dureza Shore. Outro teste comparativo nesta fase é o de resistência à lixiviação em meio aquoso. Neste sentido efetuou-se um teste de lixiviação em produtos obtidos com TBP separado do rejeito MQR1 e de TBP separado de mistura TBP/dodecano puro. O método utilizado foi o método rápido da ISO(*). Os corpos de prova foram submetidos à lixiviação com água destilada

(* International Standard Organization. Soxhlet leach test procedure for testing of solidified radioactive waste products. ISO/TC 85/SC 5/WG 5/N 40.

da num extrator Soxhlet por 72 horas e ao final o lixiviante foi submetido à análise de fósforo para determinar a quantidade de TBP lixiviado.

A taxa de lixiviação Soxhlet (R_s) foi calculada pela expressão:

$$R_s = \frac{a \cdot W}{A \cdot S \cdot t}$$

onde:

- R_s = taxa de lixiviação Soxhlet ($\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
 a = quantidade de íon/elemento em solução
 A = quantidade do íon/elemento no espécime antes do teste
 W = massa inicial do espécime (Kg)
 S = área superficial geométrica (m^2)
 t = tempo em segundos

Pelos resultados apresentados na tabela 5, verifica-se que a taxa de lixiviação de rejeitos simulados é maior do que para os obtidos com amostras puras, porém não se pode inferir conclusões mais definitivas por causa do número de amostras ensaiadas.

Este estudo deve ter continuidade no sentido de se caracterizar melhor o produto obtido com relação à qualidade e durabilidade.

Tabela 5 - Taxas de lixiviação de produtos PVC/TBP (puro) e produtos PVC/TBP (MQR1)

Origem do TBP(*)	m TBP (g)	TBP lixiviado (mg)	fração lixiviada	R_s taxa de lixiviação Soxhlet ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
Puro	2,02	11,1	5,5 E-03	3,4 E-8
Puro	2,01	3,5	1,75 E-03 (26h)	2,7 E-8
MQR 1	2,2	61,3	2,78 E-02	1,8 E-07
MQR 1	7,3	43,3	5,93 E-03	9,9 E-08

(*) Separado do TBP/dodecano puro ou do rejeito MQR.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NAVRATIL, J.D. Science and Technology of Tributyl Phosphate: Synthesis, Properties, Reactions and Analysis. Vol.1, CRC Press, Florida, USA.
2. DROBNIK, S. Removal of Organic Wastes Containing TBP. (DP-Tr-1).
3. DROBNIK, S. Treatment of Organic Wastes Solutions Containing TBP. 1971. (DP-Tr-3).

4. KRAUSE, H. Recent Experiments on the Treatment of Medium Level Wastes and Spent Solvent and Fixation into Bitumen. Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Nuclear Fuel Cycle. Vienna, Austria, 1976. (IAEA-SM-207/81).
5. SOLOMON, L.; ESCHRICH, H. and HUMBLETT, L. Treatment and Disposal of TBP/Kerosene Waste by Eurowatt Process. In: Trans. Am. Nucl. Soc. 20, 663, 1975.
6. GREENHALGH, W.O. Immobilization of Organic Liquid Wastes. Richmond, WA, 1985 (HEDL-SA-3377 FP).
7. CLARK, D.E., COLOMBO, P., NEILSON, R.M.Jr. Solidification of Oils and Organic Liquids. Brookhaven Nat. Lab. Upton, NY. 1982. (BNL-51612).
8. RUDOLPH, G. Versuche zur Verfestigung Organischer Abfälle. Jahresbericht 1970 (KFK-1500).
9. BÄHR, W., DROBNIK, S. Behandlung von TBP/Kerosin Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen mit dem Ziel der Recyclierung. (KFK-2212).
10. ARGUS CHEMICAL CORPORATION. Teoria e Prática da Fabricação de compostos Vinílicos. NY, 1971.
11. PENN, W.S. PVC Technology. Applied Science Publishers, London, 1971.
12. HENSON, J.H.L., WHELAN, A. Development in PVC Technology. John Wiley & Sons Ed. Canada. 1973.