



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS COMPOSTOS POR
SOLVENTES ORGÂNICOS: SISTEMA TBP/DODECANO**

Laura Sakiko ENDO

IPEN-PUR--330

PUBLICAÇÃO IPEN 330

FEVEREIRO/1991

SÃO PAULO

**TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS COMPOSTOS POR
SOLVENTES ORGÂNICOS: SISTEMA TBP/DODECANO**

Laura Sakiko ENDO

DEPARTAMENTO DE CICLO DO COMBUSTÍVEL

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

INIS Categories and Descriptors

E51.00

RADIOACTIVE WASTES

LIQUID WASTES

TBP

DODECANE

PHOSPHORIC ACID

SOLVENT EXTRACTION

PVC

IMMOBILIZATION

TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS COMPOSTOS POR
SOLVENTES ORGÂNICOS: SISTEMA TBP/DODECANO*

Laura Sakiko ENDO

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

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo de um método, como opção para tratamento de rejeitos radioativos líquidos compostos por solventes orgânicos, especificamente TBP e dodecano. O método de tratamento consiste de duas operações distintas: separação do TBP do dodecano por extração com ácido fosfórico concentrado e imobilização do TBP por incorporação em polímero vinílico (PVC). Determinaram-se as condições de operação para a separação da mistura TBP/dodecano e as condições de imobilização do TBP como a melhor proporção TBP:PVC, e temperatura de tratamento térmico assim como o tipo de PVC mais adequado.

(*) Trabalho apresentado no "39 Congresso Geral de Energia Nuclear", realizado no Rio de Janeiro, de 22 a 27 de julho de 1990.

TREATMENT OF RADIOACTIVE ORGANIC LIQUID
WASTE CONTAINING TBP AND DODECANE*

Laura Sakiko ENDO

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

ABSTRACT

It was studied an alternative 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. It was determined the operational conditions for both steps such as quantity of H_3PO_4 necessary to form the adduct, PVC to TBP proportion, temperature of solidification, adequate type of PVC and others.

(*) Paper presented at "39 Congresso Geral de Energia Nuclear", held in Rio de Janeiro, Jul. 22-27, 1990.

1. INTRODUÇÃO

O TBP (tri-n-butil fosfato)⁽¹¹⁾ é um composto muito utilizado no ciclo do combustível nuclear, em processos que envolvem a extração por solventes, como a purificação e recuperação de urânio para a fabricação do combustível. 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, em forma pura como o dodecano ou misturas como o querosene, vareol ou outros. Em qualquer caso, após vários ciclos de extração o solvente é considerado rejeito radioativo, e como tal é necessário tratá-lo ou acondicioná-lo numa forma adequada a fim de atender a requisitos de segurança radiossanitária, para estocagem e disposição.

2. MÉTODOS DE TRATAMENTO^(1,3,4,6,10,12)

Existem vários métodos propostos em literatura para o tratamento de rejeitos orgânicos. No caso do sistema TBP/dodecano pode-se citar:

- a) destilação e incineração;
- b) pirólise;
- c) hidrólise;
- d) incorporação em cimento;
- e) incorporação em PVC.

A escolha do método depende, além do custo de tratamento, da reutilização ou não dos solventes, facilidade de processo e quantidade de material a ser tratado.

Quando há o interesse de purificar o solvente para posterior reutilização no ciclo de extração, os melhores resultados são obtidos com destilação a vácuo. A desvantagem do processo é o custo de equipamento muito sofisticado, para manutenção do vácuo (1 mmHg).

A incineração direta do solvente não é adequada, devido a problemas de corrosão provocados pelo ácido fosfórico e óxidos de fosfo-

ro que se forma durante a combustão.

O método de pirohidrólise, baseia-se na reação de vapor de água com o TBP de acordo com a reação:



seguida de decomposição pirolítica, a temperaturas superiores a 500°C:



O ácido fosfórico formado é neutralizado por um fluxo contrário de hidróxido de cálcio produzindo $Ca_3(PO_4)_2$. O dodecano que não reage é queimado juntamente com os produtos da reação, buteno e butanol. A vantagem do método é a transformação do ácido fosfórico em fosfato inorgânico, não corrosivo.

Em outro método, o TBP pode também ser destruído por hidrólise a 130°C com solução de hidróxido de sódio a 50%. O tempo de reação é longo (7-8 h). Inicialmente pensava-se que se formava o fosfato tribásico e butanol, porém sabe-se atualmente que se forma principalmente o HDBP, e em menores proporções HMBP, ácido fosfórico e butanol. O butanol é então destilado com vapor de água. A água depois de separada do condensado volta ao sistema. Da mistura resultante separam-se o dodecano (fase orgânica) e os sais solúveis em água formados, estes podendo ainda ser imobilizados em cimento ou betume.

A separação do TBP e imobilização em PVC (Cloro de polivinila) é um método que atende a dois objetivos: recuperação do diluente, no caso dodecano e acondicionamento do TBP para a disposição. O método consiste na separação do TBP do dodecano pela formação do composto associado (adduct) com ácido fosfórico e TBP, que se separa do dodecano formando fases. A fase mais leve constituída do dodecano, com alta pureza, retorna ao ciclo de extração e o TBP é então separado do ácido fosfórico e imobilizado em PVC.

A imobilização em cimento é limitada por causa da incompatibilidade química entre o cimento e os solventes orgânicos. A incorporação

direta destes fica limitada à existência de uma proporção muito pequena de solventes no rejeito líquido aquoso (tipicamente 2-5%).

Esta quantidade pode ser aumentada, com a utilização de um agente emulsificante para homogeneizar a solução de rejeitos com o solvente. A quantidade de solvente e a estabilidade da emulsão resultante dependem do agente emulsificante. Em Hanford⁽⁶⁾ foram obtidos produtos contendo até 17% em peso de rejeitos orgânicos utilizando-se apenas emulsificante e até 20% quando se utilizaram emulsificante e a crescido de um aditivo acelerante de pega.

É importante ressaltar que a estabilidade da emulsão deve ser mantida mesmo após a solidificação da matriz. A destruição da emulsão resulta na separação e migração do solvente pela matriz e consequente exsudação.

Dos métodos citados, analisou-se quanto a viabilidade técnica o método de imobilização em PVC, como uma alternativa simples e não onerosa para o tratamento de rejeitos orgânicos. Todos os testes foram efetuados tomando-se como solução-rejeito a mistura de TBP/dodecano.

3. IMOBILIZAÇÃO EM PVC^(2,5)

Em ensaios iniciais de incorporação direta da mistura TBP/dodecano em polímero de PVC, comprovou-se que não é possível obter um produto solidificado a partir da mistura orgânica. Desta mistura, como apenas o TBP apresenta compatibilidade com o PVC, foi desenvolvido um método para a separação dos solventes. O método de tratamento constituiu-se portanto de duas etapas distintas: separação dos solventes TBP e dodecano e imobilização do TBP em PVC.

3.1 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.

3.1.1 PRÉ-LAVAGEM DO REJEITO

O processo inicia-se com uma etapa de pré-lavagem do rejeito orgânico, com 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 foi fixado em 30 minutos, após ensaios com 10, 15, 30 e 60 minutos de agitação.

3.1.2 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.

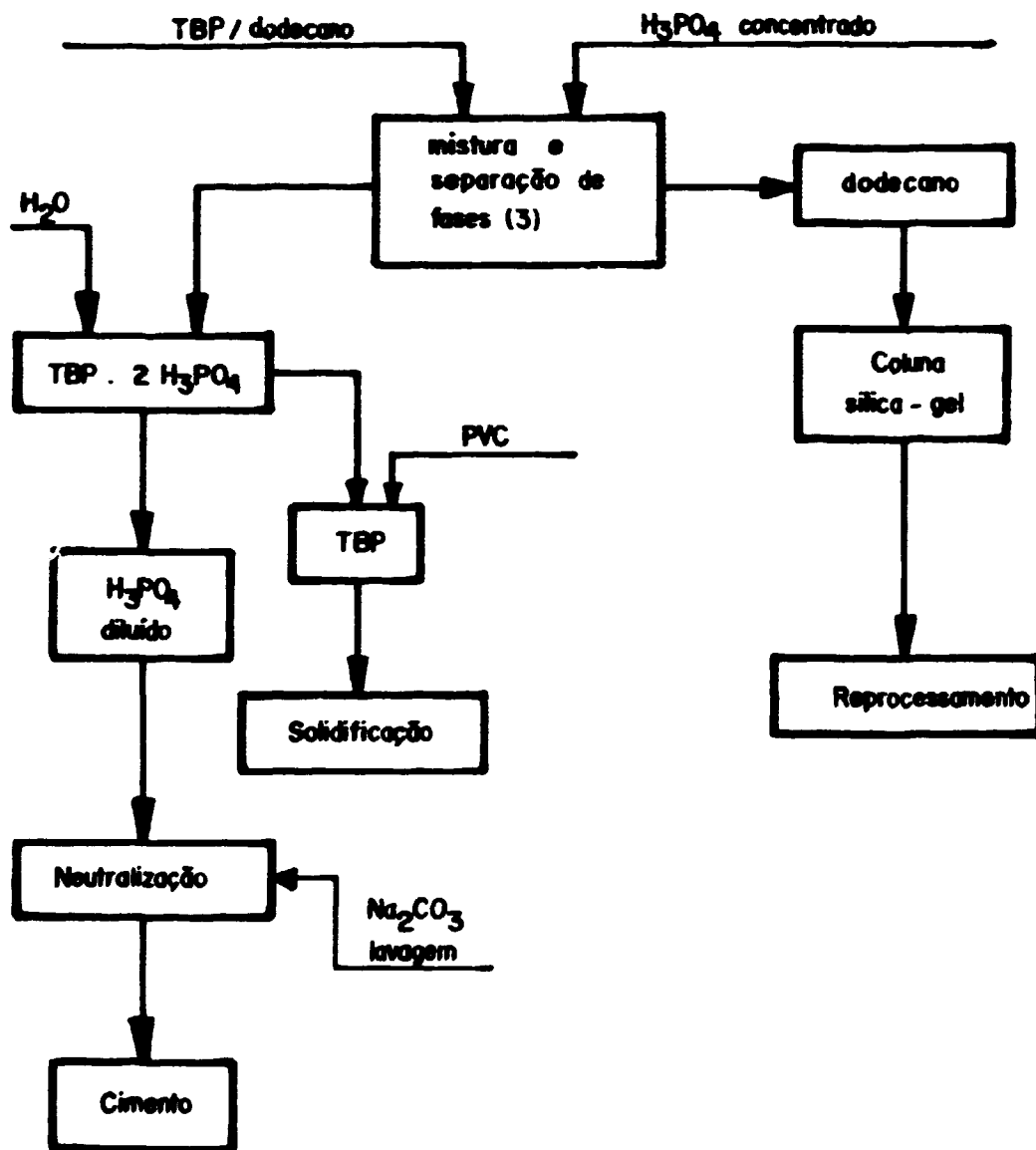


Figura 1 - Esquema da separação do TBP e incorporação em PVC.

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.

3.1.3 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 tiver 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.

3.1.4 RESULTADOS E CONCLUSÃO

Todos os parâmetros para a execução do processo determinados neste estudo estão apresentados no quadro 1.

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.

(+) Espectrofotometria de fósforo, método utilizado no Departamento de Processos Especiais (ME) do IPEN.

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.

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 = 30 min
2. Extração com H_3PO_4	1ª estágio concentração do H_3PO_4 = 85% (ou 16 M) proporção F.O.: H_3PO_4 = 1:2 estequiométrico tempo de contato e agitação = 1 h 2ª 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
3. Reversão do TBP	proporção composto associado: água = 1:4 tempo de contato e agitação: 30 min

3.2 INCORPORAÇÃO DO TBP EM PVC

O PVC (Cloro de polivinila) 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 (7,9,13).

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.

3.2.1 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)^oC seguindo uma

recomendação do fabricante do polímero, pois comercialmente os compostos vinílicos são processados em temperaturas relativamente altas. Por exemplo, a calandragem é efetuada entre 180°C e 190°C⁽¹³⁾.

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.

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.

A partir do composto sólido observou-se despreendimento 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 listados 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 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

3.2.2.1 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 aumenta. 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

3.2.3 TESTE DE IMERSÃO/ABSORÇÃO DE ÁGUA

Este teste, 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.

3.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO A REJEITOS SIMULADOS

Para verificar a aplicabilidade deste método, foram efetuados vários testes com rejeitos orgânicos coletados de vários laboratórios do Departamento de Engenharia Química do IPEN, que utilizam o TBP. Es

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.

tas soluções serviram de simulados de rejeitos orgânicos e foram codificados de MQRI e MQRII para efeito de testes.

Foram realizados testes com 2 bateladas diferentes deste tipo de mistura. Verificou-se que em um dos casos (MQRI) o dodecano recuperado apresentou-se incolor em relação a solução inicial e a análise espectrofotométrica de fósforo, indicou pureza relativa de 99,8%. No segundo caso (MQRII) não se obteve TBP e dodecano completamente descontaminados, apesar da separação ter sido efetivada.

3.3.1 REJEITO MQR I

Volume: 20 litros

Cor: amarela

Aparência: fase única e transparente

Quadro 2 - Sinopse dos testes de separação de TBP/dodecano (MQRI)

Volume tratado (ml)	Volume TBP obtido ml (%)	Volume dodecano ml (%)	Pureza dodecano mg TBP/l dod(%)
200	70 (35)	128 (64)	916 (99,8)
200	68 (34)	120 (60)	900 (99,8)
200	72 (36)	112 (56)	N.D.
100	35 (35)	60 (60)	N.D.
250	85 (34)	165 (66)	não analisado
250	82 (33)	160 (64)	não analisado
130	45 (35)	83 (64)	não analisado

Em todos os ensaios o resíduo aquoso (H_3PO_4 diluído, Na_2CO_3 da lavagem inicial) resultantes apresentou cor amarela, obtendo-se TBP e dodecano incolores.

3.3.2 REJEITO MQR II

Volume: - 20 litros

Cor: amarela

Aparência: composto por 2 fases, sendo a orgânica = 10% do volume.

Quadro 3 - Sinópe dos testes de separação com rejeitos MQR II

Volume tratado (ml)	Volume TBP obtido ml(%)	Volume dodecano ml(%)	Observações
500	176 (35)	300 (60)	TBP e dodecano transparentes porém amarelados
120	38 (32)	66 (55)	TBP amarelo escuro, mesmo após lavagem pós-separação

No caso do rejeito MQR II não se obteve TBP e dodecano completamente incolores, por isso não se efetuou a análise do dodecano separado. Deve-se ressaltar que o rejeito MQR II, quando coletado, apresentava cor amarela mais escura do que o rejeito MQR I. Também não foi efetuado nenhum controle radiométrico no rejeito aquoso, tampouco no dodecano e TBP.

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 $85^{\circ}C$. A perda de massa registrada foi de 0,8% e 1,3% respectivamente para o MQR I e MQR II.

3.4 CONCLUSÕES PRELIMINARES

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

- 1) Demonstrou-se que a separação do TBP do dodecano por meio do ácido fosfórico é 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 (=10min).

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⁽¹³⁾, visual) até a proporção de 1 a 1,5 em massa de TBP. 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 MQR I e de TBP separado de mistura TBP/dodecano puro. O método utilizado foi o método rápido ISO⁽⁸⁾. Os corpos de prova foram submetidos à lixiviação com água destilada 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:

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

onde:

R_s = taxa de lixiviação Soxhlet ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$)

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 (m²)

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 (MQR I)

Origem do TBP ^(*)	m TBP (g)	TBP lixiviado (mg)	fração lixiviada	R _g taxa de lixiviação Soxhlet (kg.m ⁻² .s ⁻¹)
puro	2,02	11,1	5,5 E-03	3,4 E-08
puro	2,01	3,5	1,75 E-03 (26h)	2,7 E-08
MQR I	2,2	61,3	2,78 E-02	1,8 E-07
MQR I	7,3	43,3	5,93 E-03	9,9 E-08

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BÄHR, W.; HILD, W.; DROBNIK, S.; KAHL, L.; KELM, M.; KLUGER, W.; KRAUSE, H.; FINSTERWALDER, W.; RUTH, W. Recent experiments on the treatment of medium level wastes and spent solvent and on fixation into bitumen. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle: symposium on ..., Vienna 22-26 march, 1976. Vienna, 1976. V.2, p. 133-142.

2. CLARK, D.E.; COLOMBO, P.; NEILSON, R.M. Solidification of oils and organic liquids. Upton, NY, Brookhaven Nat. Lab. 1982. (BNL - 5 1612).
3. DROBNIK, S. Removal of organic wastes containing tributyl phosphate. Du Pont de Nemours, Savannah River Lab., s. d. (DP-TR-1).
4. DROBNIK, S. Treatment of organic waste solutions containing tributyl phosphate. Du Pont de Nemours, Savannah River Lab., 1971. (DP-TR-3).
5. DROBNIK, S. & BAHR, W. Die Behandlung von TBP/Kerosin-Abfallösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen mit dem Ziel der Recyclingung. In: KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE. Jahresbericht 1974. Karlsruhe, 1975. (KFK-2212). p. 5-10.
6. GREENHALGH, W.O. Imobilization of organic liquid wastes. Richland, WA, Hanford Engineering Development Lab., 1985. (HEDL-SA-3377).
7. HENSON, J.H.L. & WHELAN, A. Development in PVC Technology. New York, N.Y., John Wiley, 1973.
8. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Soxhlet leach test procedure for testing of solidified radioactive waste products. Switzerland, s. d. (ISO/TC 85/SC 5/W 5/NHO).
9. PENN, W.S. PVC technology. London, Applied Science Pub., 1971.
10. RUDOLPH, G. Versuche zur Verfestigung Organischer Abfälle. In: KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE. Jahresbericht 1970. Karlsruhe, s. d. (KFK-1500).
11. SCHULZ, W.W.; NAVRATIL, J.D.; TALBOT, A.E. eds. Science and technology of tributyl phosphate. v.1: Synthesis, properties, reaction and analysis. Boca Raton, Florida, Chemical Rubber, 1984.
12. SOLOMON, L.; ESCHRICH, H.; HUMBLETT, L. Treatment and disposal of TBP/Kerosene waste by eurowatt process. Trans. Am. Nucl. Soc., 20: 663, 1975.
13. STRUBER, V.R. Teoria e prática da fabricação de compostos vinílicos. Brooklyn, NY, Argus Chemical, 1968.