

REMOÇÃO DE H<sub>2</sub> DE SISTEMAS GASOSOS POR  
REAÇÃO EM COLUNA DE CuO

RUTH LUQUEZE CAMILO, BERTHA FLOH DE ARAUJO, TEREZINHA  
AKICO KUADA E CHRISTINA APARECIDA LEÃO GUEDES DE  
OLIVEIRA FORBICINI  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - IPEN-CNEN/SP

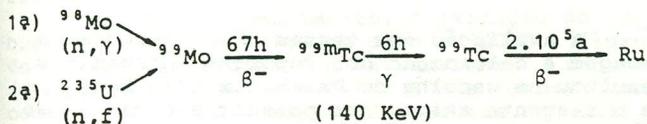
RESUMO

Realizaram-se estudos para a remoção de H<sub>2</sub> dos gases gerados duran-  
te a dissolução alcalina de placas de UAl<sub>x</sub>. A reação ocorre em uma colu-  
na de recheio contendo CuO. Utilizou-se um forno, com um gradiente  
de temperatura de 400 ± 50°C e N<sub>2</sub> como gás de arraste. Os resultados obti-  
dos, demonstraram alta eficiência da coluna na conversão do H<sub>2</sub>, com com-  
portamento operacional adequado ao manuseio em células com blindagem bio-  
lógica.

INTRODUÇÃO

A aplicação de radioisótopos desempenha um papel importante nos usos pacíficos da energia atômica. O <sup>99m</sup>Tc é o radioisótopo de uso mais frequente em radiodiagnóstico, devido a sua alta atividade específica que possibilita uma boa contagem estatística, alcançando-se a precisão necessária à avaliação do diagnóstico (1,2,3).

Para produzir o <sup>99m</sup>Tc, podem ser usadas duas técnicas:



A segunda técnica fornece <sup>99</sup>Mo com uma atividade específica muito superior (>10000 Ci <sup>99</sup>Mo/g Mo) àquela obtida com a irradiação do <sup>98</sup>Mo (10 Ci <sup>99</sup>Mo/g Mo) sendo, portanto, a mais utilizada industrialmente.

A produção de <sup>99</sup>Mo por fissão foi demonstrada com sucesso em várias instalações (2,3), dentre as quais o Instituto de Radioquímica do Centro de Pesquisas Nucleares de Karlsruhe (1). Este foi o processo usado como referência para os estudos de viabilidade técnica de implantação de uma unidade para produção de <sup>99</sup>Mo realizados no IPEN-CNEN/SP (4) e ponto de partida deste trabalho.

Coube à Divisão de Reprocessamento realizar os estudos, a partir de alvos constituídos de miniplacas de uma liga U-Al, com revestimento de alumínio (UAl<sub>x</sub>). A solubilização das placas pode ser feita tanto por via alcalina com NaOH ou NaOH/KOH, quanto por via ácida com HNO<sub>3</sub> e Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como catalizador.

No processo de tratamento estudado, eleger-se a via alcalina para a solubilização do alvo irradiado (dissolução, filtração e conversão do hidrogênio), seguida das etapas de purificação intermediária (colunas de troca iônica) e purificação final (concentração, evaporação e sublimação). O diagrama esquemático para a separação do <sup>99</sup>Mo pode ser visto na Figura 1.

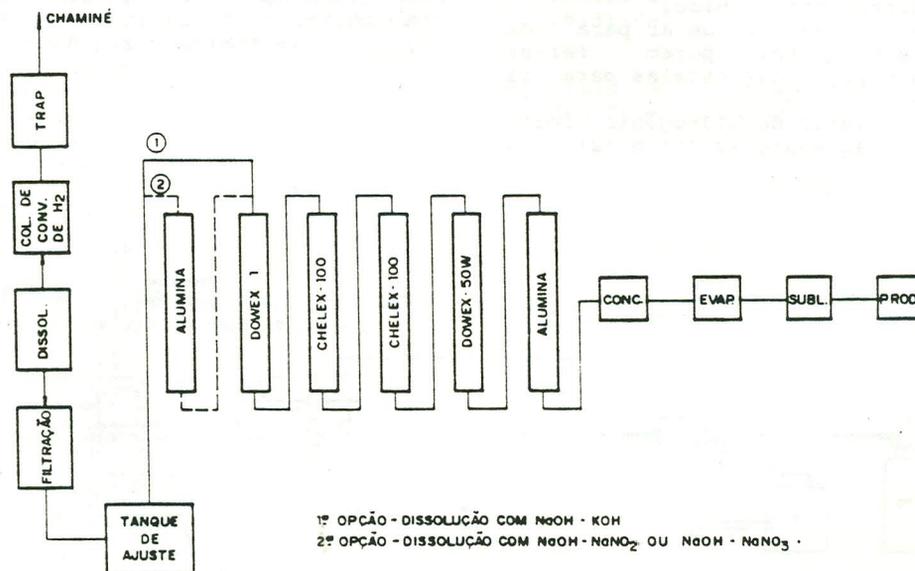


FIGURA 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO <sup>99</sup>Mo

No processo de dissolução alcalina a liberação do hidrogênio é vigorosa, representam do um grande risco quando se somam o perigo de explosão à elevada atividade específica do molibdênio.

Propõe-se um procedimento para reduzir a concentração de hidrogênio na corrente gasosa, através da passagem dos gases por uma coluna de recheio contendo  $\text{CuO}$  (5). O hidrogênio é transformado em vapor d'água e em seguida, recolhido em um "cold trap".

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizaram-se duas colunas de vidro de borossilicato, com diâmetros de 14 e 16mm e comprimentos de 200 e 350mm, respectivamente. As colunas foram aquecidas em um forno cilíndrico e horizontal, com 350mm de comprimento. A de terminação do gradiente de temperatura foi realizada por um termopar do tipo K. Na Figura 2, tem-se o esquema do arranjo experimental.

Efetuaram-se testes de impregnação e secagem do nitrato de cobre em sete tipos de suportes inorgânicos, conforme a seguir:

- 1) Del-Monox (cartridge BA-102): >16 e <32 mesh, Deltech Engineering INC.
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro-esferas: >24 a <32 mesh, MQ-IPEN-CNEN/SP.
- 3) Celite 560. Johns-Mautille, USA.
- 4) Celite 545. Johns-Mautille, USA.
- 5) Kieselguhr 18514. Riedel - de Häen.
- 6)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em pó, P.A. Merck, RFA.
- 7)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cromatográfica. Merck, RFA.

A calcinação das amostras foi realizada com o aumento gradativo da temperatura até  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por uma hora.

O hidrogênio convertido em vapor d'água é condensado na saída da coluna em um "cold trap" imerso em nitrogênio líquido.

Utilizaram-se rotâmetros de ar para os gases hidrogênio e nitrogênio, porém fez-se uma adequação dos valores das escalas para cada um dos gases.

As massas e volumes do hidrogênio foram calculadas, segundo as equações (1) e (2), respectivamente:



Utilizou-se nitrogênio industrializado como gás de arraste com uma vazão fixa de 768mL/min.

O volume de hidrogênio foi determinado a partir dos dados obtidos nos experimentos de dissolução de placas de  $\text{UAl}_x$ , onde 0,1g de hidrogênio ocupou um volume de 1012cm<sup>3</sup>.

Realizaram-se experimentos com hidrogênio industrializado e com hidrogênio formado durante a dissolução alcalina de placas de  $\text{UAl}_x$  não irradiadas.

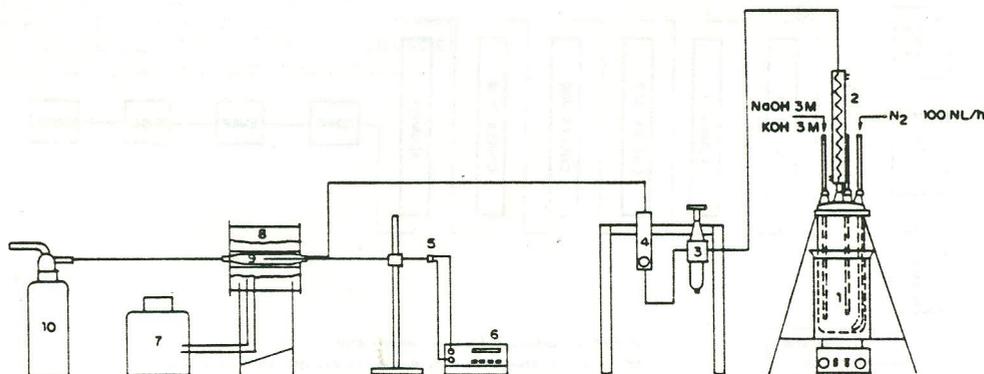
A percentagem de hidrogênio na mistura  $\text{H}_2 - \text{N}_2$ , foi determinada através do analisador modelo Caldas 4T da Hartmann & Braun, da Linde do Brasil. A determinação semi-quantitativa do hidrogênio liberado na dissolução das placas foi realizada por um detector de gases DGM 300 da Regeltechnik.

As colunas, na forma de cobre metálico, foram regeneradas com ar e com  $\text{O}_2$ , ambos com uma vazão de 100 NL/h, a uma temperatura entre  $430$  e  $450^\circ\text{C}$ .

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação dos testes de impregnação, secagem e calcinação dos suportes inorgânicos, resultou na escolha do Del-Monox como base para o reagente ativo, por possuir algumas das principais características para uso industrial (área superficial, porosidade, tamanho da partícula, condutividade térmica, resistência ao atrito e compressão, dureza) e por apresentar o maior volume poroso (6).

Nos experimentos com hidrogênio e nitrogênio industriais em uma coluna de 14mm de diâmetro interno e 200mm de comprimento, usou-se como parâmetro de avaliação o tempo teórico ( $t_{\text{teór.}}$ ), determinado segundo a equação (3).



- 1- DISSOLVEDOR
- 2- CONDENSADOR
- 3- VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO
- 4- ROTÂMETRO
- 5- TERMOPAR
- 6- VOLTÍMETRO
- 7- VARIAC
- 8- FORNO
- 9- COLUNA
- 10- TRAP

FIGURA 2- ARRANJO EXPERIMENTAL DA DISSOLUÇÃO E CONVERSÃO DE  $\text{H}_2$

$$\theta_{\text{teór.}} = \frac{4V_{H_2} dV_L}{\phi^2 \pi Q_{H_2}} \quad (3)$$

que representa o tempo gasto per um volume de hidrogênio ( $V_{H_2}$ ) à uma vazão ( $Q_{H_2}$ ), para atravessar uma coluna de diâmetro interno ( $\phi$ ) e de comprimento (L).

Os erros encontrados entre os tempos teórico e experimental, para massas de cobre de 3,91950g e 3,61893g e vazões de hidrogênio de 49 e 95mL/min, foram de 1,65% e 3,20%, respectivamente.

Nos experimentos com hidrogênio produzido a partir da dissolução alcalina de miniplacas de  $UAl_x$ , utilizou-se uma coluna de 16mm de diâmetro interno e 315mm de comprimento útil.

Na Tabela I, tem-se os valores teóricos do comprimento da coluna, calculados em função das massas de cobre e de alumínio e os valores obtidos experimentalmente.

Nos experimentos com as placas 1, 2 e 3, adicionou-se o volume de NaOH/KOH de uma só vez e nos experimentos com as placas 4, 5 e 6/7, o volume de NaOH/KOH foi adicionado à uma vazão de 112mL/h.

Observa-se na Tabela I que mesmo quando ocorreram vazamentos no sistema (placas 1, 2 e 3), os erros relativos encontrados foram inferiores a 10%.

Fez-se, primeiramente, a oxidação do cobre metálico com oxigênio puro à 400°C e fluxo de 100NL/h; a reação foi extremamente rápida (< 2 minutos), porém a elevação da temperatura ocorreu de forma abrupta. Em seguida, utilizou-se uma mistura de 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio com um fluxo de 400NL/h, à 440°C; neste caso, a regeneração durou cerca de 5 minutos. Por último, utilizou-se ar sintético puro à 452°C e uma vazão de 100NL/h; o tempo de regeneração aumentou para cerca de 13 minutos.

Os experimentos de conversão realizados com hidrogênio industrial e com hidrogênio gerado por dissolução, demonstraram que a reação do gás com o  $CuO$  é rápida e homogênea indicando que a utilização de uma coluna de  $CuO$  para a remoção de hidrogênio de uma corrente gasosa é um processo viável e os resultados são compatíveis com um processo de produção rotineira.

Quanto à regeneração do recheio, deve-se ter cuidado com a velocidade de elevação da temperatura ao se usar ar ou oxigênio, pois a reação é exotérmica e de difícil controle.

TABELA I - RESULTADOS OBTIDOS NA CONVERSÃO DO  $H_2$  PROVENIENTE DA DISSOLUÇÃO ALCALINA DE MINIPLACAS DE  $UAl_x$

PLACA Nº	$m_{Al}$ (g)	$m_{Cu}$ (g)	$C_{\text{teór.}}$ (cm)	$C_{\text{exp.}}$ (cm)	$t_{\text{dias}}$ (min)	$Q_{H_2}$ (mL/min)	E%
1	2,6007	11,6600	24,77	22,79	18,33	206,7	7,99
2	2,6505	11,6600	25,24	22,72	20,77	186,5	9,98
3	2,6911	11,6600	25,63	23,58	23,53	167,1	8,00
4	2,6413	11,9577	24,53	23,79	36,00	107,2	3,02
5	2,5864	11,9577	24,02	23,54	40,00	94,5	2,00
6 e 7 *	5,0579	11,9577	48,17	31,15	77,5	95,4	—

m = MASSA

C = COMPRIMENTO (OU EXTENSÃO LONGITUDINAL) DO RECHEIO QUE SE CONVERTE EM COBRE METÁLICO.

t = TEMPO DE DISSOLUÇÃO

Q = VAZÃO VOLUMÉTRICA

E% = ERRO PERCENTUAL

Conclui-se que, apesar dos recursos técnicos escassos e da necessidade de uma resposta rápida quanto à avaliação econômica do processo, os experimentos foram valiosos e conclusivos quanto à competência do IPEN em desenvolver o projeto molibdênio.

Sugerem-se estudos complementares de otimização da coluna para parâmetros significativos como: temperatura, vazão do gás, diâmetro e comprimento da coluna, etc., quando da implantação do projeto.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Sameh A. Ali, Hans J. Ache, "Production Techniques of Fission Molybdenum-99", *Radiochimica Acta*, 41:65-72, 1987.
- [2] Shikata, E., Iguchi, A., "Production of  $^{99}Mo$  and its application in nuclear medicine", *J. Analyt. Nucl. Chem.*, 102(2): 533-550, 1986.
- [3] Münze, R., Hladik, O., Bernhard, G., Boessert, W., Schwarzbach, R., "Large Scale Production of Fission  $^{99}Mo$  by using Fuel Elements of a Research Reactor as Starting Material", *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 35(8):749-754, 1984.
- [4] Araujo, B.F. et al. "Implantação de um processo para produção de  $^{99}Mo$  no IPEN-CNEN/SP", In: Associação Brasileira de Energia Nuclear: Anais do III Congresso Geral de Energia Nuclear, 22-27 abril, 1990. Rio de Janeiro, 1990.
- [5] Kawabata, H., Yanagi, T., Tabuchi, T., Shinagawa, M., "Fundamental Study on Decontamination of Tritium from Gaseous Phases by Copper Oxide", *Radioisotopes*, 28(9):8-11, 1979.
- [6] Ciola, R., "Fundamentos da Catálise", São Paulo, Editora Moderna Ltda., 1981.

#### SUMMARY

Studies for hydrogen removal from gaseous streams generated during alkaline dissolution of  $UAl_x$  targets are presented. The procedure is based on the  $H_2$  oxidation to  $H_2O$  via  $CuO$ . This reaction takes place in a packed column with  $CuO$  coated material which is maintained at  $400 \pm 50^\circ C$  using a cylindrical furnace. High efficiency for  $H_2$  conversion was achieved showing a good performance for remote operation.