

SEPARAÇÃO DE PRODUTOS DE FISSÃO EM COLUNA CROMATOGRÁFICA DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO SOBRE DIFERENTES SUPORTES. PARTE I: RETENÇÃO DO ZIRCÔNIO DE SOLUÇÕES NÍTRICAS CONTENDO URÂNIO

Christina A. L. G de O. Forbicini* e Bertha Floh de Araújo

IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil
*e-mail: cforbici@net.ipen.br

RESUMO

O presente estudo prevê a viabilização de um processo cromatográfico de remoção parcial do zircônio presente na solução de dissolução do combustível nuclear irradiado. Este deve ser removido, pois, durante a etapa de extração do processo Purex, forma complexos estáveis na fase orgânica com os produtos de degradação do TBP, provocando entupimento nos equipamentos de extração. Estudou-se a sorção do zircônio, contido em soluções de nitrato de urânio com 240 g/L de urânio e HNO₃ 3 M, em fosfato de zircônio sobre suportes, do tipo sílica-gel, alumina cromatográfica, asbesto, microesferas de alumina, XAD-7 e IRA-400. Observou-se que os melhores resultados foram alcançados quando da utilização da sílica-gel e das microesferas de alumina, com uma retenção de 99,1% e 98,4% do zircônio da solução de alimentação, respectivamente. Em ambos os casos observou-se, também, uma ótima operacionalidade da coluna.

INTRODUÇÃO

O zircônio é um dos produtos de fissão que se forma na irradiação do combustível nuclear de óxido de urânio.

O interesse em seu estudo se deve ao seu comportamento similar ao do plutônio, pois ambos possuem estado de oxidação 4+. Assim, a afinidade do zircônio pelo TBP (fosfato de tri-n-butila, solvente empregado no processo Purex) tem como consequência a contaminação das linhas de processo.

Os problemas do zircônio não são causados somente pela sua extração pelo TBP, mas, principalmente, pela formação de complexos estáveis ("cruds") com os produtos de degradação deste solvente (HDBP, H₂MBP e H₃PO₄), provocando entupimento dos equipamentos de extração.

O presente estudo prevê a viabilização de um processo para a remoção de parte do zircônio radioativo e de parte do zircônio proveniente da dissolução do revestimento, posterior à etapa de dissolução e filtração do combustível nuclear irradiado, isto é, antes da entrada da solução no processo de extração propriamente dito.

Empregou-se o fosfato de zircônio como leito nos estudos de cromatografia de troca iônica. O fosfato de zircônio é um trocador catiônico inorgânico, estável em meio oxidante e em temperaturas elevadas. Sua resistência à radiação ionizante o torna particularmente adequado para trabalhos com soluções radioativas.

Devido à sua granulometria pequena (100-150 mesh), o fosfato de zircônio pode provocar o empacotamento da coluna, impedindo o fluxo da solução. Por isso, estudou-se a utilização de vários suportes inertes, como a sílica-gel, o asbesto, a alumina cromatográfica, microesferas de alumina, XAD-7 e IRA-400.

PARTE EXPERIMENTAL

Iniciaram-se os estudos com soluções de nitrato de urânio contendo zircônio, com o objetivo de se determinar as melhores condições de operação da coluna e o melhor suporte a ser empregado.

Materiais e Reagentes. Para o desenvolvimento da parte experimental foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- coluna cromatográfica em vidro borossilicato, Ø 6,0 x 220 mm, com torneira em teflon
- agitador magnético, marca Methrom
- placa aquecedora, marca Fisatom
- solução de nitrato de urânio
- solução radioativa de zircônio-95
- oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O), p.a., Merck
- ácido ortofosfórico (H₃PO₄ 85%), p.a., Merck

- ácido clorídrico (HCl), p.a., Nuclear
- ácido fluorídrico (HF 40%), p.a., Merck
- sílica-gel cromatográfica (70-230 mesh), Merck
- microesferas de alumina, preparadas no IPEN
- asbesto, Merck
- alumina 90 cromatográfica (70-230 mesh), Merck

Preparação do Traçador Zr-95. Irradiou-se uma pastilha de zircaloy-4, com cerca de 1,0 g, por 130 horas a um fluxo médio de nêutrons térmicos de 10^{13} n/cm².s no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Dissolveu-se o zircaloy-4 com uma solução de HNO₃ 8 M - HF 0,05 M, sob aquecimento e agitação, por uma hora. Obteve-se uma solução com concentração radioativa de 1225 Bq/mL, através da medida no pico de 724 keV do Zr-95.

Preparação do Fosfato de Zircônio. O fosfato de zircônio apresenta uma composição aproximada igual a $(ZrOCl_2)_{1,15}P_2O_5 \cdot 2,7H_2O$ [1]. Preparou-se o composto através da adição de 3g de oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) a 10mL de uma solução de H₃PO₄ 12%, em meio HCl 4 M contendo o suporte, sob agitação. Deixou-se em repouso por 48 horas. Filtrou-se e lavou-se o precipitado com água destilada até pH 4. Secou-se em estufa, elevando-se a temperatura lentamente até 80°C. Depois de seco, lavou-se novamente com solução de H₃PO₄ 12%/HCl 4 M diluída de 1:10, a 50°C, para melhorar as propriedades de troca iônica do fosfato de zircônio. Secou-se a temperatura ambiente. O rendimento na preparação foi de 95%, determinado utilizando o Zr-95 como traçador.

Preparação da Coluna Cromatográfica. Colocou-se na coluna cromatográfica uma quantidade de leito equivalente a aproximadamente 1,0 mL. Acondicionou-se com solução de HNO₃ 3 M, mesma acidez da solução de alimentação.

A solução de alimentação foi preparada com 240 g/L em U e 0,28 g/L em Zr, traçada com Zr-95, simulando a solução de alimentação do processo Purex.

RESULTADOS

Fosfato de Zircônio em Suporte de Sílica-gel. Inicialmente verificou-se qual a melhor forma de preparação do fosfato de zircônio sobre um suporte. Assim, adicionou-se, o suporte, primeiramente, após a precipitação do fosfato de zircônio e depois durante a sua preparação. Os resultados estão descritos a seguir.

Sílica-gel Colocada Após a Preparação do Fosfato de Zircônio. Logo após a precipitação do fosfato de zircônio, colocou-se 1 g de sílica-gel, deixando o precipitado em repouso por 30 horas. Depois deste período, procedeu-se a preparação da coluna segundo descrito anteriormente.

Percolou-se 15 mL da solução de alimentação, com concentração radioativa em Zr-95 de 34,79 Bq/mL, a uma vazão média de 1mL/min.cm². Obteve-se uma retenção de 98,75%. Lavou-se a coluna com solução de HNO₃ 3 M para a retirada do urânio, mantendo-se retido o zircônio. A perda de zircônio na lavagem foi de 0,65%.

Sílica-gel Colocada Durante a Preparação do Fosfato de Zircônio. Neste segundo experimento, colocou-se a sílica-gel durante a precipitação do fosfato de zircônio para que pudesse haver uma melhor adsorção do composto sobre o suporte.

Percolou-se 10 mL da solução de alimentação, com concentração radioativa em Zr-95 de 13,18 Bq/mL, a uma vazão de 1mL/min.cm². A retenção foi de 99,54%. Após a lavagem com HNO₃ 3 M, observou-se uma perda de zircônio de 0,47%.

Verificou-se que a introdução da sílica-gel durante a precipitação do fosfato de zircônio aumentou a retenção e diminuiu a perda do zircônio na lavagem. Outro fator a ser observado é quanto à operacionabilidade da coluna. A solução fluiu com maior facilidade, permitindo um melhor controle da vazão. Assim, a colocação dos suportes, nos outros experimentos, será feita desta última forma.

Fosfato de Zircônio em Suporte de Asbesto. Preparou-se o leito colocando-se 0,4 g de asbesto no início da precipitação do fosfato de zircônio, mantendo-se os procedimentos posteriores à precipitação.

Percolou-se 15 mL da solução de alimentação com concentração radioativa em Zr-95 de 9,84 Bq/mL, mantendo-se uma vazão de 1,0 mL/min.cm².

A solução apresentou fluxo normal através da coluna. Entretanto, devido às características do asbesto, criaram-se caminhos preferenciais dentro da coluna. Por este motivo a retenção caiu para 94,95% e a perda na lavagem aumentou para 1,01% do zircônio retido.

Fosfato de Zircônio em Suporte de Alumina 90. Preparou-se o fosfato de zircônio adicionando-se cerca de 1,0 g de alumina 90.

Colocou-se aproximadamente 1mL do leito preparado na coluna, percolando-se 13 mL da solução de alimentação, de concentração radioativa 9,84 Bq/mL.

Durante o condicionamento da coluna com HNO₃ 3M, observou-se uma vazão muito baixa da coluna (~ 0,5 mL/min.cm²), o que inviabiliza a sua aplicação em processos. Assim mesmo, concluiu-se o experimento, obtendo-se como resultado uma retenção de 87,9%. A lavagem com HNO₃ 3M apresentou uma perda de 4,26% do zircônio retido.

Fosfato de Zircônio em Suporte de Microesferas de Alumina. Colocou-se cerca de 1,0 g de microesferas de alumina durante a precipitação do fosfato de zircônio. Percolou-se 13 mL da solução de alimentação de concentração radioativa 9,84 Bq/mL, a uma vazão de 1,0 mL/min.cm². Obteve-se como resultado uma retenção de 98,38%. A lavagem com HNO₃ 3 M apresentou uma perda de 1,17% do zircônio retido.

Fosfato de Zircônio sobre Suporte de XAD-7. O XAD-7 é um polímero utilizado normalmente como suporte de solventes orgânicos para processos cromatográficos, devido ao seu poder de adsorção do material sobre sua superfície. Em vista disto, preparou-se o leito cromatográfico adicionando-se cerca de 1,0 g de XAD-7 na preparação do

fosfato de zircônio. Entretanto, ao passar a solução de alimentação na coluna, ocorreu a separação do XAD-7 do fosfato de zircônio, diminuindo a retenção do zircônio e empacotando a coluna. A retenção do zircônio foi de 89,22%.

Fosfato de Zircônio sobre Suporte de IRA-400. Neste experimento procurou-se fixar o fosfato de zircônio pelo íon fosfato à resina IRA-400. A resina foi inicialmente colocada em solução de H_3PO_4 12% para promover a troca do íon Cl^- pelo PO_4^{3-} . Em seguida, preparou-se o fosfato de zircônio como anteriormente. Colocou-se o trocador na coluna e percolou-se a mesma solução de alimentação utilizada nos outros experimentos. Também neste caso ocorreu a separação do suporte do fosfato de zircônio. A retenção diminuiu, chegando a 85,96% e, novamente, ocorreu o empacotamento da coluna pelo fosfato de zircônio.

Determinação da Capacidade da Coluna de Fosfato de Zircônio. A capacidade do fosfato de zircônio foi determinado pelo método da coluna. Tomou-se cerca de 0,2 g do fosfato de zircônio sobre suporte de sílica-gel e percolou-se uma solução de NaCl 0,1M. A troca iônica ocorrida entre os íons H^+ e Na^+ foi acompanhada pelo pH da solução efluente (Figura 1). Percolou-se a solução até a solução efluente atingir pH 6. A coluna apresentou-se uma capacidade elevada de 43,09 meq de Na^+ /g do trocador.

resultados foram obtidos com o fosfato de zircônio sobre suporte de sílica-gel e de microesferas de alumina.

Na Tabela 1 tem-se as porcentagens de retenção do zircônio obtidas em fosfato de zircônio sobre os diferentes suportes estudados.

TABELA 1. Sorção do Zircônio em Coluna Cromatográfica de Fosfato de Zircônio sobre Diferente Suportes.

Solução Carga: $[U]=240$ g/L, $[Zr]=0,28$ g/L, HNO_3 3M
Volume da Solução Carga: 15 mL
Volume do Leito Cromatográfico: 1 mL

Exp.	Suporte	Retenção do Zr (%)
1	silica-gel	99,60
2	asbesto	94,95
3	alumina	97,23
4	microesferas de alumina	98,75
5	IRA-400	85,96
6	XAD-7	89,22

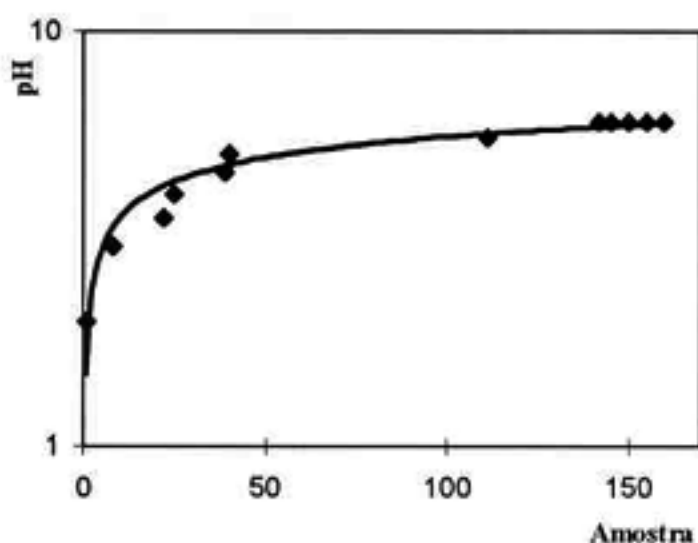


Figura 1. Determinação da Capacidade da Coluna de Fosfato de Zircônio sobre Sílica-Gel com Solução de NaCl 0,1 N

CONCLUSÃO

O processo cromatográfico empregado na remoção parcial do zircônio da solução de alimentação do processo Purex apresentou ótimos resultados operacionais. O fosfato de zircônio, um trocador catiônico inorgânico, sobre diferentes suportes, alcançou uma retenção do zircônio sempre superior a 85%. Entretanto, o fator limitante do processo é o empacotamento da coluna, provocado pela pequena granulometria do zircônio. Assim, os melhores

Na Tabela 2 apresenta-se as porcentagens de retenção total do zircônio ($\%R_T$), incluindo a etapa de lavagem, e os fatores de descontaminação das soluções (FD), expressos como:

$$\%R_T = \frac{C_i - (C_e + C_l)}{C_i} \times 100$$

$$FD = \frac{C_i}{C_e + C_l}$$

onde C_i , C_e e C_l são as concentrações de zircônio, em mg/L, nas soluções de alimentação, efluente e lavagem, respectivamente.

Portanto, além de um alto fator de separação do zircônio obtido com os suportes de sílica-gel e de microesferas de alumina, observou-se uma boa operacionalidade da coluna, em termos de se evitar o empacotamento da mesma, mantendo-se o controle da vazão da solução ao longo da coluna.

TABELA 2. Eficiência das Colunas na Retenção do Zircônio

Exp.	Suporte	% R _T	FD
1	sílica-gel	99,12	114
2	asbesto	93,99	17
3	alumina	96,11	36
4	microesferas de alumina	98,25	56
5	IRA-400	84,86	7
6	XAD-7	88,74	9

REFERÊNCIAS

[1] GAL, I.J. and RUVARAC, A., The separation of plutonium from uranium and fission products on zirconium phosphate columns. J. Chromatog., v. 13: 549-55, 1964.

[2] GAL, I.J. and GAL, O.S. The ion exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates. In: UNITED NATIONS. 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Sep. 1-13, 1958, v. 28, 1958. p. 24.

ABSTRACT

A chromatographic process for the partial removal of zirconium from feed solution of Purex process is proposed. This element must be removed before the extraction process because it is complexed by TBP degradation products forming the called "cruds", located between organic and aqueous phases. The zirconium sorption from uranyl nitrate solutions in chromatographic column of zirconium phosphate supported in silica-gel, asbestos, alumina, alumina beads, XAD-7 and IRA-400 was studied. The best results and operational conditions were reached with silica-gel and alumina beads as supporting materials for zirconium phosphate, showing a retention of 99.1% and 98.4% of influent zirconium, respectively.