

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

Christina A. L. G de O. Forbicini* e Afonso dos S. T. Lobão

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

RESUMO

A separação de produtos de fissão é importante tanto para a recuperação destes elementos visando sua posterior reutilização, como para a disposição de rejeitos radioativos, quando se deseja diminuir a atividade destes. O emprego da técnica cromatográfica permite, além do alto grau de separação e de seletividade, a concentração destes elementos, importante, por exemplo, no caso de recuperação do céσιο da água do mar. O presente estudo prevê a viabilização de um processo cromatográfico de separação dos elementos céσιο e rutênio, simulando-se soluções de rejeito provenientes da recuperação do combustível nuclear irradiado. Utilizou-se como material cromatográfico o fosfato de zircônio sobre suporte de sílica-gel. O uso dos traçadores Cs-134 e Ru-106 permitiu o controle analítico do processo por espectrometria gama. Os resultados mostraram que a separação destes elementos pode ser feita pela variação da acidez do meio.

INTRODUÇÃO

Certos produtos de fissão, como o céσιο e o rutênio, podem ser recuperados de soluções de rejeitos radioativos para serem utilizados, por exemplo, no caso do céσιο como fonte radioativa e no caso do rutênio, na fabricação de "ships" na indústria eletrônica, obviamente após o seu decaimento.

A cromatografia de troca iônica apresenta as condições ideais para a recuperação destes elementos, devido à sua facilidade de operação e, principalmente, pelo alto grau de separação e seletividade alcançados. O fosfato de zircônio, que há muito vem sendo estudado devido às suas propriedades de trocador catiônico, exibe uma importante estabilidade em meio oxidante e a altas temperaturas. Além disso, sua utilização é particularmente interessante em materiais radioativos por apresentar resistência à radiação ionizante.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação e Características do Fosfato de Zircônio. O fosfato de zircônio foi preparado segundo o procedimento

descrito Por GAL & GAL [2]. Entretanto, pela experiência obtida em trabalho anterior com este trocador inorgânico [1], devido à sua granulometria, verificou-se a necessidade da utilização de um suporte inerte. Assim, optou-se pelo uso da sílica-gel, que demonstrou proporcionar uma boa operacionalidade da coluna.

As principais características do fosfato de zircônio são dadas na tabela abaixo:

TABELA 1. Características do Trocador Catiônico Fosfato de Zircônio.

Tamanho da partícula	< 100 mesh
Capacidade para Na ⁺ [1]	43,09 meq/g
Composição estequiométrica	(ZrO ₂) _{1,15} P ₂ O ₅ .2,7H ₂ O

Soluções e Traçadores Usados. Utilizou-se soluções nítricas de alimentação com concentração de urânio próxima à encontrada nas soluções de rejeito provenientes do processo Purex, isto é, cerca de 0,5 gU/L. Foram usados

como traçadores o céσιο-134 e o rutênio-106, cujas características são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2. Características dos Traçadores.

Traçador	Cs-134	Ru-106
Solução	HNO ₃ 3M	HCl 1M
T1/2	39 anos	369dias
Pico analisado	605 keV	516 e 622 keV

Fez-se a análise das amostras por espectrometria gama, utilizando-se um detector de iodeto de sódio. Como este tipo de detector não permite a discriminação dos picos do céσιο-134 e do rutênio-106 por estarem muito próximos, não foram realizados experimentos com os dois elementos na mesma solução.

Procedimento Experimental. As porcentagens de extração (%E) dos elementos foram determinadas equilibrando-se cerca de 50 mg do trocador seco com 1,5 mL da solução. Isto foi feito agitando-se as misturas em pequenos frascos por cerca de 15 minutos a ~ 25°C. Analisou-se a solução inicial (contagens por segundo por mL) e, após a contactação, analisou-se 1 mL da solução, sendo a porcentagem de extração expressa como:

$$\%E = \frac{cps_i - cps_f}{cps_i} \times 100$$

onde cps_i e cps_f são as contagens por segundo da solução inicial e final, respectivamente.

A retenção dos elementos em coluna cromatográfica foi feita em coluna de vidro de 220 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro, com torneira em teflon. Em todos os casos colocou-se cerca de 1 mL de leito cromatográfico na coluna. Percolou-se 10 mL da solução de alimentação, lavando-se a coluna a seguir com 5 mL de solução de mesma concentração em ácido nítrico da solução de alimentação e eluindo-se com 15 mL de solução de acidez adequada, mantendo-se sempre uma vazão constante de ~ 1 mL/cm².min. Nas três etapas foram coletadas amostras a cada mL.

RESULTADOS

Inicialmente, determinou-se as porcentagens de extração do céσιο e do rutênio em função da acidez. Com estes valores pode-se fazer um experimento em coluna, retendo-se o elemento na acidez onde %E apresentou-se maior e eluindo-se quando menor.

Separação do céσιο.

Determinação da %E do Céσιο em Função da Acidez. Variou-se a acidez da solução nítrica de Cs-134 de 0,5 a 3 M. O resultado encontra-se na Figura 1. Verifica-se que na faixa de concentração de ácido nítrico estudada a porcentagem de extração diminui com o aumento da acidez.

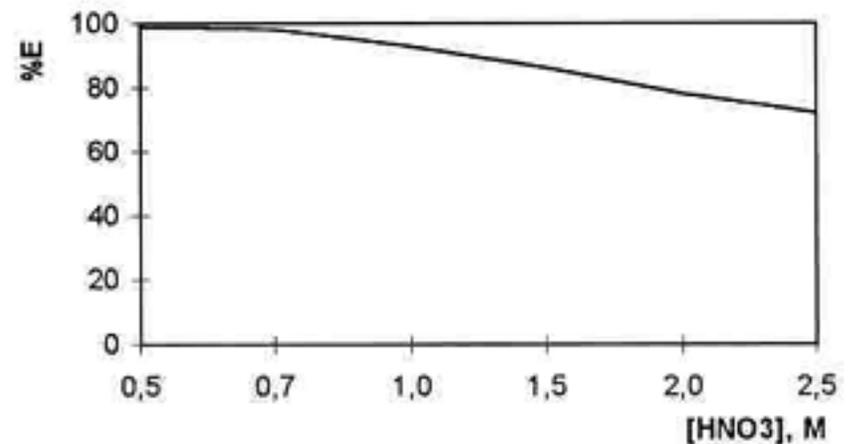


Figura 1. Porcentagem de Extração do Céσιο em Função da Acidez

Separação do Céσιο em Coluna Cromatográfica. Preparou-se uma solução contendo Cs-134 de concentração radioativa Bq/mL, HNO₃ 1,5 M e 0,5 gU/L. Percolou-se na coluna de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel. Lavou-se com 5 mL de solução de ácido nítrico 1,5 M e eluiu-se o céσιο com 15 mL de solução HNO₃ 5 M. Nestas condições obteve-se uma retenção de ~ 99% do céσιο influente e uma eluição de cerca de 95% do céσιο retido. O resultado pode ser visto na Figura 2.

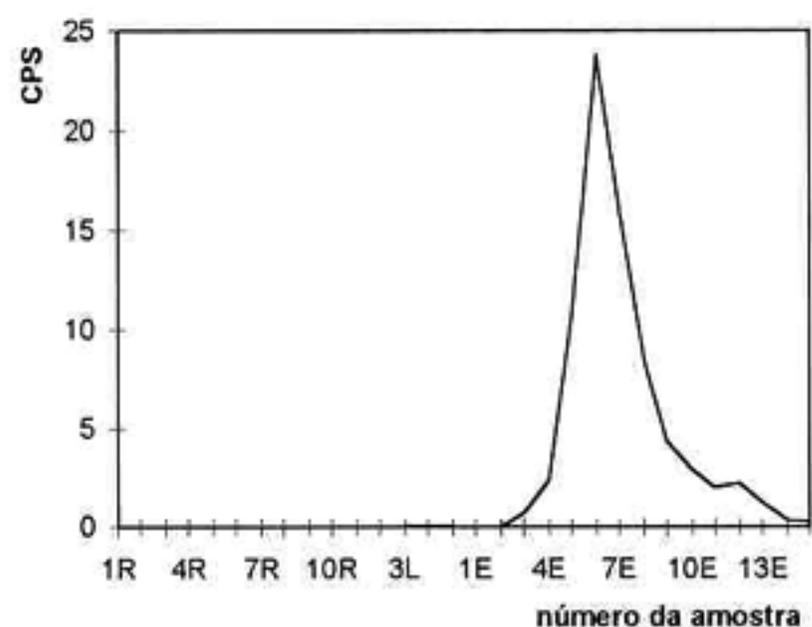


Figura 2. Sorção, Lavagem e Eluição do Céσιο em Coluna Cromatográfica de Fosfato de Zircônio.

* CPS = contagens por segundo
R=retenção; L=lavagem, E=eluição

Separação do Rutênio.

Determinação da %E do Rutênio em Função da Acidez. Preparou-se soluções de Ru-106 variando-se a concentração de HNO_3 de 0,01 a 3 M. Contactou-se com o fosfato de zircônio e analisou-se as amostras das soluções antes e após a contactação. O resultado encontra-se na Figura 3. Verificou-se que a maior %E do rutênio ocorre a acidez inferior a 1,5 M, diminuindo acentuadamente com o aumento da mesma.

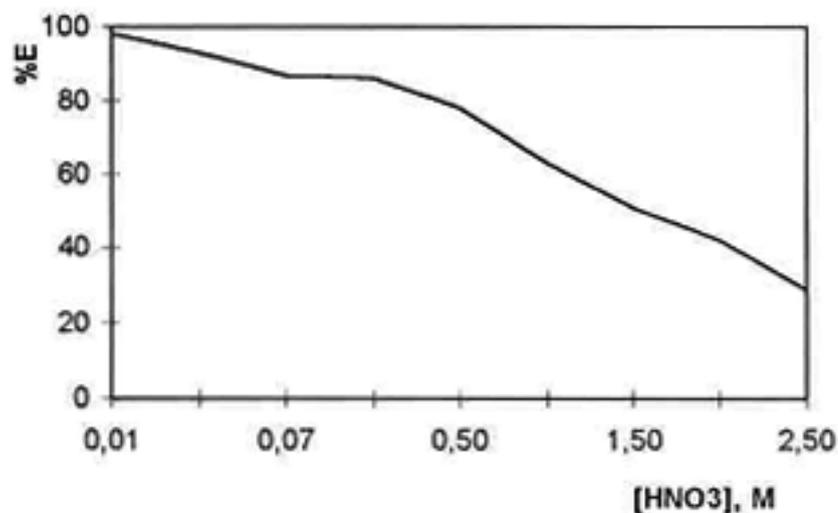


Figura 3. Porcentagem de Extração (%E) do Rutênio em Função da Acidez.

Separação do Rutênio em Coluna Cromatográfica. A partir do resultado apresentado no experimento anterior, preparou-se uma solução de concentração radioativa em Ru-106 de Bq/mL, HNO_3 0,01 M e 0,5 gU/L e passou-se pela coluna de fosfato de zircônio sobre suporte de sílica-gel. Lavou-se com 5 mL de solução com HNO_3 0,01 M e eluiu-se com solução de HNO_3 3 M. Alcançou-se uma retenção de ~99% do rutênio e uma eluição de cerca de 94% do rutênio retido.

CONCLUSÃO

Observando-se os resultados das porcentagens de extração obtidos para cada elemento, pode-se concluir que a variação da acidez permite a separação entre o cério e o rutênio. Portanto, a partir de uma solução de rejeito radioativo, pode-se reter, primeiramente, o cério, a uma concentração de HNO_3 1,5 M, deixando o rutênio passar pela coluna. Posteriormente, ajusta-se a acidez desta solução efluente a 0,1 M e procede-se a retenção do rutênio. Na faixa de acidez estudada não se verificou a retenção do urânio. O processo é simples e obtem-se um alto grau de separação e recuperação destes elementos. Numa etapa posterior, pretende-se estudar a separação de outros produtos de fissão, como o cério e o estrôncio, de soluções de rejeitos radioativos.

REFERÊNCIAS

- [1] FORBICINI, C.A.L.G. de O. A and ARAÚJO, B.F., 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. A ser apresentado no VI Congresso Geral de Energia Nuclear, Out 27-31, Rio de Janeiro, 1996.
- [2] GAL, I.J. and GAL, O.S., The ion exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates. 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Sep 1-13, Geneva, v. 28, p. 24-8, 1958.
- [3] GAL, I.J. and RUVARAC, A., The separation of plutonium from uranium and fission products on zirconium phosphate columns. Journal of Chromatography, v. 13, p. 549-55, 1964.

ABSTRACT

The separation of fission products is important either for their recovery for future application, or for the disposal of radioactive wastes, when decrease in activity is desirable. The use of chromatographic technique provides high separation coefficients, selectivity and product concentration. The sorption of fission products, as cesium and ruthenium, from simulated Purex process waste solution was studied. Zirconium phosphate supported in silica-gel was used as chromatographic material. The process control was made by the analysis of Cs-134 and Ru-106 used as radioactive tracers.