

ESTUDO DA PRODUÇÃO DO ⁹⁹MO A PARTIR DO URÂNIO COM BAIXO TEOR DE ENRIQUECIMENTO

Christina A.L.G. de O. Forbicini, Izilda C. de Araujo, Maria A. Gonçalves, Maria C. F. C. Felinto, Mitiko Yamaura, Ruth L. Camilo, Sergio Forbicini, Terezinha A. Kuada, Victor H. Cohen, Afonso dos Santos T. Lobão

Divisão de Química Quente (MQQ)
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)
Travessa R, 400 Cidade Universitária
05508-900 São Paulo SP, Brasil

RESUMO

Neste trabalho, estudam-se os problemas tecnológicos associados à substituição dos alvos de urânio altamente enriquecido (HEU) pelos alvos de urânio com baixo teor de enriquecimento (LEU), seguindo as normas recentemente baixadas pela IAEA (International Atomic Energy Agency). Neste sentido, estudou-se inicialmente a dissolução dos alvos de U₃Si₂, que devem substituir os alvos HEU de UAl_x, com o mesmo rendimento final de ⁹⁹Mo, e sem introduzir mudanças importantes no processamento químico. Verificou-se que as condições da dissolução do U₃Si₂ devem ser enérgicas, em duas etapas, sendo a primeira efetuada com KOH, para dissolver o encamisamento e a segunda, na presença de HF e H₂O₂, para o ataque químico do urânio e dos produtos de fissão. Estudou-se a influência da temperatura e da concentração de KOH na dissolução do encamisamento e propõe-se o protótipo de um reator de teflon para a segunda etapa da dissolução.

INTRODUÇÃO

O produto de fissão ^{99m}Tc, filho do ⁹⁹Mo é o radioisótopo mais empregado para nos testes de funções orgânicas, utilizando-se a medicina nuclear.

A crescente demanda deste radionuclídeo justifica o esforço dos países que dispõem de reatores nucleares no sentido de desenvolver e dominar a tecnologia de produção deste radioisótopo.

Os métodos para sua obtenção são :

- a partir da fissão do ²³⁵U,
- a partir da irradiação do Mo metálico ou do óxido de molibdênio,
- a partir da irradiação do ²³³U [1],
- utilizando-se uma solução de nitrato de urânio, que em determinadas condições de geometria e concentração torna-se crítico e comporta-se como um reator nuclear [2].

Devido aos problemas ligados à descontaminação da atividade alfa na irradiação do ²³³U e a seu alto rendimento, o primeiro método é mundialmente adotado para a produção deste radioisótopo, utilizando-se urânio com um enriquecimento de 93% em ²³⁵U (HEU).

No entanto, este método envolve problemas de proliferação do ²³⁵U e do plutônio, contrários à política de salvaguardas da IAEA. Para contornar este problema, a

recomendação atual deste organismo é a utilização de urânio com enriquecimento inferior a 20% (LEU).

O processamento dos produtos de irradiação do ²³⁵U requer uma tecnologia sofisticada devido à alta atividade envolvida, à presença dos gases de fissão e de isótopos tóxicos voláteis e aos problemas associados ao tratamento e à disposição de rejeitos. O IPEN-CNEN/SP há alguns anos vem realizando pesquisas [3, 4, 5] com a finalidade de resolver estes problemas tecnológicos, e neste momento trabalha no sentido de adaptar os subsídios das pesquisas já realizadas baseadas no urânio com alto teor de enriquecimento à recomendação da IAEA para a utilização do urânio com enriquecimento inferior a 20% em ²³⁵U. Esta mudança requer o estudo de novos tipos de alvos de irradiação e conseqüentemente de alterações no tratamento químico destes alvos para a recuperação do ⁹⁹Mo. Na Tabela 1, pode-se observar as soluções adotadas por vários laboratórios para resolver este problema.

Entre os possíveis alvos a serem utilizados, foram escolhidos para estudo, na Divisão de Química Quente do IPEN, o siliceto de urânio e o filme de urânio metálico.

Para os estudos iniciais, selecionou-se os alvos constituídos de placas de siliceto de urânio (U₃Si₂) com 20% de enriquecimento em ²³⁵U e revestidas de alumínio. Esta decisão fundamentou-se nas seguintes razões :

- este tipo de alvo vem sendo há algum tempo desenvolvido como alvo LEU, na produção de ^{99}Mo , e vem sendo apontado como o melhor substituto para os alvos HEU de ligas de UAl_x ,

- esta liga está sendo desenvolvida nesta Instituição com o objetivo de substituir os combustíveis atuais do reator que são ligas de UAl_x com 93% de enriquecimento em ^{235}U ,

- o processamento deste tipo de alvo não apresenta grandes alterações nas etapas de purificação por cromatografia de extração, quando comparados aos alvos de UAl_x

TABELA 1. Substituição de alvos HEU por alvos LEU

Alvo HEU	Alvo LEU	
UAl_x	U_3Si_2 [6, 7]	dissolução básica
UO_2 eletrodepositado [8]	folhas de urânio metálico urânio metálico eletrodepositado	dissolução ácida [9]

ESTUDOS REALIZADOS

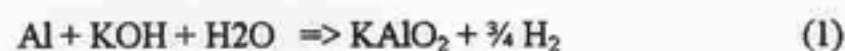
Produção do Alvo. As placas combustíveis são obtidas por laminação conjunta dos “minibriquetes” constituídos de U_3Si_2 - Al e os materiais utilizados como encamisamento. Utiliza-se a técnica denominada quadro-moldura (“picture-frame”) para a montagem dos conjuntos, que são constituídos de uma moldura de alumínio, duas chapas de revestimento e o “briquete”. Até agora foram produzidos na Divisão de Fabricação de Combustível do IPEN “minibriquetes” com dimensões de 24x24x4,3 mm e concentrações de urânio de 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5 g/cm³. As miniplacas obtidas apresentam as seguintes dimensões : 130x35x1,5 mm [10]. A confecção destas miniplacas se inserem no programa que visa a substituição do combustível HEU do reator IEA-R1 pelo combustível LEU de siliceto de urânio, e serão utilizadas para simular inicialmente os alvos para produção de ^{99}Mo .

Dissolução do Alvo. Para o desenvolvimento de um processo de dissolução para os combustíveis tipo LEU de siliceto de urânio, com revestimento de alumínio, estudou-se inicialmente a dissolução de placas contendo apenas alumínio e em seguida, o ataque químico de placas constituídas por U_3Si_2 -Al. O plano de estudos baseou-se principalmente no trabalho realizado por Sameh e colaboradores [6], que desenvolveram um processo de

produção e reciclo do alvo, com ótimos resultados “a quente”, para obtenção do ^{99}Mo a partir de alvos LEU de U_3Si_2 com 19,75% em ^{235}U , na escala de 100 Ci.

Remoção do Revestimento de Alumínio. A separação do molibdênio é iniciada por um processo de dissolução alcalina com KOH. Durante este processamento, o alumínio e vários produtos de fissão, os quais estão localizados na superfície das partículas insolúveis de siliceto, são dissolvidos. Estes elementos são principalmente os cátions alcalinos e os alcalino-terrosos, bem como o iodo, o telúrio e o molibdênio. Os experimentos mostraram que somente entre 10 e 20% do conteúdo no alvo é liberado desta maneira. A solução alcalina contendo molibdênio é então filtrada e transferida para o dissolvedor através de um filtro de aço inoxidável [6].

Experimentos de Dissolução do Encamisamento de Alumínio. Os estudos iniciais nesta Divisão consistiram na verificação do efeito da temperatura sobre a taxa de dissolução. A dissolução do alumínio em meio básico é obtida a partir da reação [11]:



Os experimentos, utilizando-se KOH 6 M, mostraram que a taxa de dissolução mais elevada é atingida à temperatura de ebulição da solução, que corresponde a uma temperatura de 120°C do banho termostatizado. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2. Efeito da Temperatura sobre a Taxa de Dissolução

Temperatura (°C)	Taxa de dissolução (g/min)
26	0,0064
65	0,0298
120	0,127

Em seguida, fixando-se a temperatura de 120°C, estudou-se o efeito da concentração de KOH sobre a taxa de dissolução. A Tabela 3 o resultados destes experimentos e pode-se observar que a taxa de dissolução mais alta corresponde à concentração de KOH 8 M. Em todos os experimentos, utilizou-se um excesso de KOH de 50% (em volume) em relação ao volume estequiométrico.

Nestes experimentos observou-se a formação de um precipitado de cor preta, cujas análises radiométricas não indicaram a presença de urânio. Este precipitado seria constituído de óxido de alumínio, contido no pó de alumínio usado para a confecção dos “briquetes”, que nas condições adotadas para a dissolução não foi dissolvido.

Estes estudos iniciais demonstraram a necessidade da adoção de condições enérgicas para a eliminação deste precipitado.

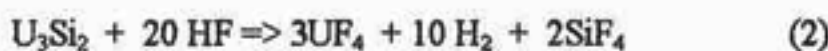
TABELA 3. Efeito da Concentração de KOH sobre a Taxa de Dissolução

Concentração de KOH (M)	Taxa de Dissolução (g/min)
2,0	0,0668
4,0	0,127
8,0	0,169

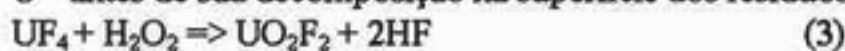
Dissolução Ácida de U_3Si_2 . O U_3Si_2 apresenta-se como um composto extremamente resistente à dissolução, quando comparado ao UAl_3 . Ele não sofre praticamente nenhum ataque significativo na presença de uma solução básica, sendo que 85% dos nuclídeos de fissão gerados, incluindo o molibdênio, permanecem inativos no resíduo após a filtração da solução alcalina. Por esta razão este resíduo é tratado com uma mistura de HF, H_2O_2 e KIO_4 a 20 °C. Após 30 minutos adiciona-se KOH ao dissolvedor até que a molaridade total de aproximadamente 1 M em KOH seja alcançada em todo o sistema. A solução é mantida em ebulição por trinta minutos para liberar H_2O_2 e então, é resfriada a uma temperatura de 40°C. Esta solução alcalina contém todo o molibdênio e as mesmas impurezas dos nuclídeos de fissão que a solução de dissolução alcalina, porém em quantidade mais elevada. O ataque químico ao siliceto representa o problema principal nos estudos da dissolução [6].

Apresenta-se em seguida a discussão encontrada na literatura [6], a respeito do princípio químico que rege tais sistemas e, baseando-se nestas conclusões, propõe-se a estequiometria das equações envolvidas no processo.

O princípio químico dos sistemas de dissolução que consistem em uma mistura de HF, H_2O_2 e KI baseia-se na oxidação catalítica do UF_4 pela reação entre o siliceto e o HF, considerando-se a seguinte estequiometria :



O UF_4 forma uma camada insolúvel que envolve as partículas de urânio e impede, juntamente com as bolhas de hidrogênio liberadas, o H_2O_2 de oxidar o U^{4+} a U^{6+} antes de sua decomposição na superfície dos resíduos :



A presença do iodo elimina este inconveniente. O hidrogênio liberado durante a dissolução é oxidado pelo iodo, segundo a seguinte reação :

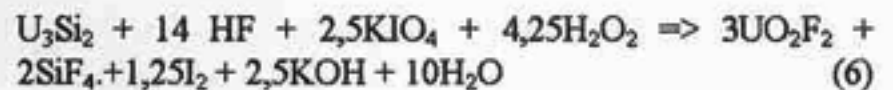


A forma iodeto (I^-) é imediatamente reoxidada pela H_2O_2 a I_2 .



O uso de compostos de iodo com estados de oxidação mais elevados, tais como o KIO_4 , aceleram o início da oxidação do urânio e sua conversão. As condições ótimas de processo foram determinadas por Sameh e colaboradores [6], em diversos experimentos nos quais os parâmetros relevantes tais como o tempo de contacto entre o sólido e a fase aquosa, as concentrações de H_2O_2 , de HF e do catalisador foram variadas. A influência da concentração de KOH na mistura HF/ H_2O_2 sobre o rendimento de dissolução do U_3Si_2 , também foi objeto de estudo.

Acredita-se que as reações 2, 3, 4 e 5 ocorram ao mesmo tempo durante a dissolução do U_3Si_2 . Teríamos então uma somatória que resultaria na equação abaixo :



Nossos estudos, assim como todas as pesquisas realizadas para a dissolução de miniplacas de U_3Si_2 irradiadas, indicaram a necessidade de se utilizar condições enérgicas na dissolução de U_3Si_2 . A presença de HF na solução de dissolução limita o uso de materiais normalmente utilizados na confecção de dissolvedores. Os testes realizados com os materiais estruturais teflon, lucite e viton mostraram que os mesmos são adequados para o meio contendo HF 6 M, ao contrário dos materiais confeccionados em borossilicato e aço inoxidável, que devem ser evitados. O protótipo proposto para esta etapa de dissolução, realizado em Teflon, encontra-se na Fig. 2.

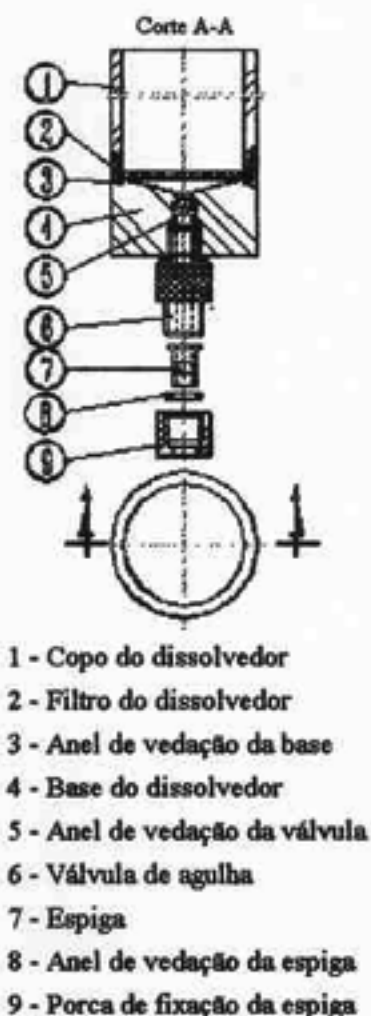


Figura 2. Desenho do Protótipo de um Reator em Teflon com Filtro de Aço Inoxidável

Os resultados acima, obtidos para a dissolução dos alvos de siliceto de urânio constituem a primeira etapa das pesquisas para a introdução das modificações requeridas no processo já estudado [3] para a produção de ^{99}Mo a partir de alvos HEU, visando adaptá-lo aos alvos LEU. Além dos alvos de U_3Si_2 , prevê-se também o estudo de alvos de folhas de urânio metálico. Esta Divisão possui subsídios para tratá-los, baseados em experiência adquirida em dissolução ácida, com soluções de processo Purex [12] e na recuperação de "scraps" resultantes da fabricação de urânio metálico [13].

Os experimentos para a purificação da solução proveniente da dissolução por meio de colunas de troca iônica já se iniciaram, com a determinação dos coeficientes de distribuição do molibdênio em função da concentração de KOH, da concentração de HNO_3 e da temperatura para a resina AG1X8. A isoterma de equilíbrio para estas operações de separação, bem como os coeficientes de transporte de massa também serão determinados, o que permitirá a modelagem matemática das colunas de troca iônica e de cromatografia de extração, minimizando assim o número de experimentos.

REFERÊNCIAS

- [1] Nair, A. G. C., Das, S. K., Deshmukh, S. M., Prakash, S. **Carrier free separation of ^{99}Mo from ^{235}U fission products**, *Radiochimica Acta*, v. 57, p 29-31, 1992.
- [2] Ball, R. M. **The Mo-99 solution**, *Nuclear Engineering International*, p 2, December 1995.
- [3] Araujo, B. F., Araujo, J. A., Araujo, I. C., Lobão, A. S. T., Oliveira, C. A. L. G., Forbicini, S., Matsuda, H. T., Cohen, V. H., Carvalho, E. I., Yamaura, M., Camilo, R. L., Kuada, T. A., Gonçalves, M. A., **Implantação de um processo para produção de ^{99}Mo no IPEN/CNEN-SP**, *Anais do III Congresso Geral de Energia Nuclear*, Rio de Janeiro, Brasil, abril 1990.
- [4] Sahyun, A., Sardi, G M. A. A., Biczazini Filho, E. L., Romero Filho, C. R., **Optimization analysis of irradiated targets transport shielding to be used in a ^{99}Mo plant**, *The 10th international symposium on the packaging and transportation of radioactive materials. Proceedings 1993*, v. 1, p 74-80, 1993.
- [5] Endo, L. S., Dellamano, J. C., **Caracterização dos rejeitos da produção de ^{99}Mo de fissão**, IPEN-Pub-371, julho 1992.
- [6] Sameh, A. A., Bertram-Berg, A., **HEU and LEU MTR fuel elements as target materials for the production of fission molybdenum**, ANL-RERTR/TM-19, 1993.

[7] Hutter, J. C., Srinivasan, B., Vlock, W., Vandegriff, G. F., **Production of Mo-99 using low-enriched uranium silicide**, ANL/CMT/CP-84245, 1994.

[8] Vandegriff, G. F., Kwok, J. D., Marshall, S. L., Vissers, D. R., Matos, J. E., **Continuous investigations for technology assessment of ^{99}Mo production from LEU targets**, IAEA-TECDOC-515, 1989.

[9] Srinivasan, B., Hutter, J. C., Johnson, G. K., Vandegriff, G. F., **Development of dissolution process for metal foil target containing low enriched uranium**, ANL/CMT/CP-84246, 1994.

[10] Lainetti, P. E. O., Souza, J. A. B., Julio Jr., O., **Desenvolvimento do processo de fabricação de miniplacas com alta concentração de urânio contendo U_3Si_2** , *Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear*, v. 2, p 597-602, 1994.

[11] Irish, E. R., **Description of Purex plant process**, HW-60116, 1959.

[12] Araujo, B. F.; Matsuda, H. T.; Araujo, I. C.; Cohen, V. H.; Araujo, J. A., **Neptunium behaviour in the first cycle of Purex Process**, *Proceedings of IX International Symposium on Nuclear Chemistry. Radiochemistry and Radiation Chemistry*, México, 1992.

[13] Camilo, R. L., Kuada, T. A., Forbicini, C. A. L. G. O., Cohen, V. H., Araújo, B. F., Lobão, A. S. T., **Desenvolvimento do processo de recuperação de "scraps" resultantes da fabricação de combustíveis nucleares de urânio metálico**, A ser apresentado no VI Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.

ABSTRACT

Substitution of low-enriched uranium targets (LEU) for high-enriched uranium targets (HEU) to produce ^{99}Mo for medical purposes requires the study of the technological problems associated to new targets, which must introduce little changes in the target geometry and chemical processing with equivalent yields in ^{99}Mo . Silicide uranium LEU targets were studied for replacing the uranium aluminide HEU targets. Preliminary experiments for the uranium silicide dissolution has shown that it must be accomplished in two steps. In the first, the cladding is dissolved in a KOH solution and in the second, uranium and fission products are dissolved by using HF and H_2O_2 . The rate dissolution dependence on temperature and KOH concentration were investigated and a Teflon reactor prototype is proposed for the second step of the dissolution.