

RECUPERAÇÃO DO URÂNIO PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DO ^{99m}Tc POR ELETRODEPOSIÇÃO

Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, Marcos Feliciano Marques, Sérgio Forbicini

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN-SP
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, Brasil

RESUMO

Após a separação do ^{99}Mo dos alvos de urânio irradiado, para ser usado como gerador do ^{99m}Tc , o qual é aplicado em diagnósticos médicos, o urânio deve ser recuperado. Isto porque, durante a irradiação, somente cerca de 1% do ^{235}U presente é queimado e a recuperação possibilita posterior reutilização na fabricação de novos alvos. Alguns processos já foram desenvolvidos utilizando-se, principalmente, as cromatografias de troca iônica e de extração. No presente trabalho, desenvolveu-se um processo de tratamento do urânio aplicando as técnicas de eletrodeposição e de cromatografia de troca iônica. O urânio, juntamente com alguns produtos de fissão, é colocado em uma célula eletrolítica, sendo eletrodepositado no catodo. O material depositado é dissolvido em solução de ácido nítrico. Em seguida é feita uma purificação adicional por cromatografia de troca iônica com fosfato de zircônio para eliminar os produtos de fissão que acompanham o urânio. Neste processo conseguiu-se reduzir o número de etapas de tratamento, além de se ter alcançado uma redução significativa no volume dos rejeitos radioativos gerados, tanto sólidos quanto líquidos.

Palavras-chave: Eletroquímica, Eletrodeposição, Urânio, Molibdênio-99.

I. INTRODUÇÃO

A eletrólise é uma tecnologia que pode ser considerada ambiental. Os processos eletroquímicos, apropriadamente desenvolvidos, não produzem efluentes indesejáveis, não utilizam materiais tóxicos ou perigosos e não são processos de risco. Atualmente, as tecnologias eletroquímicas têm sido utilizadas na solução de problemas de poluição, através da recuperação de metais pesados e de produtos químicos valiosos de diferentes rejeitos.

Entre as vantagens dos processos eletroquímicos sobre os métodos químicos podem ser citados:

- Controle de todas as etapas da reação
- Temperaturas relativamente baixas de processamento
- Baixos custos, mas que devem ser bem avaliados
- Menos subprodutos
- Condições de operação mais seguras.

Por serem os sistemas eletrolíticos modernos bem adequados para o controle remoto e computadorizado, eles estão se tornando cada vez mais atrativos para a indústria nuclear, principalmente no manuseio do rejeito radioativo.

Daí o interesse neste trabalho em utilizar uma técnica eletroquímica, a eletrodeposição, na recuperação do urânio proveniente da produção do ^{99}Mo , o qual é gerador

do ^{99m}Tc que é empregado em diagnósticos médicos. Com este método será possível reduzir o número de etapas do processo, permitindo também uma redução significativa dos rejeitos radioativos gerados, tanto sólidos quanto líquidos. O uso de elétrons no lugar de reagentes químicos para proceder as reações de redox e de mudança de pH é de considerável importância na redução da quantidade de rejeito que necessita de controle para disposição.

II. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é a reação química que permite a deposição ou separação de um elemento ou composto sobre um eletrodo, pela passagem de uma corrente elétrica entre os eletrodos imersos em um eletrólito. Na célula eletrolítica, a aplicação de uma força eletromotriz (f.e.m.) externa aos eletrodos produz uma redução e uma oxidação. A deposição pode ocorrer sobre qualquer um dos eletrodos, podendo ser do tipo catódica ou anódica.

A eletrodeposição de actinídeos encontra uma ampla aplicação em métodos analíticos, onde a concentração dos elementos a nível de traços deve ser avaliada. Vários trabalhos [1,2] revelam ótimos resultados analíticos obtidos através de eletrodeposição do urânio. Em um trabalho recente de Turner e col. [3] aplicaram a técnica

eletroquímica no tratamento de rejeitos de média atividade, na qual avalia a remoção de cátions por deposição faradáica, tanto como elementos metálicos como compostos. Os compostos insolúveis podem tanto ser aderidos ou liberados como um precipitado na solução, dependendo das condições locais da solução na superfície do eletrodo.

Os compostos podem ser precipitados nas superfícies dos eletrodos tanto pela mudança da composição aniônica da solução adjacente ao eletrodo, como pela mudança de valência do cátion, de modo que uma espécie insolúvel seja formada.

III. OS PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DO URÂNIO

Atualmente, vem-se substituindo os alvos HEU (High Enriched Uranium: $\approx 93\%$ em ^{235}U) por alvos LEU (Low Enriched Uranium: $\approx 20\%$ em ^{235}U). Após a separação do ^{99}Mo dos alvos irradiados, o urânio deve ser recuperado, pois durante a irradiação, somente cerca de 1% do ^{235}U presente é queimado, sendo necessário, portanto, a recuperação e o ajuste da composição isotópica do urânio para sua posterior utilização na fabricação de novos alvos. Alguns processos já foram desenvolvidos utilizando, principalmente, a cromatografia de troca iônica e de extração.

O resíduo insolúvel, obtido ao final da dissolução, contém cerca de 99% do urânio inicialmente presente, na forma, principalmente, de um diuranato alcalino, juntamente com os produtos de fissão insolúveis, tais como Ru, Zr, Nb e lantanídeos.

Sameh & Ache [4] desenvolveram um processo para o tratamento do urânio proveniente de alvos Ual_x com HEU, irradiados, baseando-se na cromatografia de troca iônica e de extração. Com a troca dos alvos HEU por LEU, o material mais utilizado como alvo passou a ser o siliceto de urânio, um composto intermetálico capaz de resolver os problemas de fabricação. Sameh & Bertram-Berg [5] propuseram um outro processo, com algumas modificações, baseando-se igualmente na cromatografia de troca iônica e de extração. Devido à porcentagem maior do ^{238}U nos alvos LEU, a contaminação pelos elementos transurânicos gerados, como o ^{239}Pu (elemento altamente tóxico e de meia-vida longa) deve ser levada em conta.

IV. UMA NOVA PROPOSTA

A nova proposta visa a recuperação do urânio pela técnica da eletrodeposição, devido à sua simplicidade de operação, pela não introdução de íons estranhos ao processo e, principalmente, pelo grande apelo ambiental atual que é a não geração de rejeitos.

Por eletrodeposição será possível separar o urânio da maior parte dos produtos de fissão e, em seguida, fazer uma purificação final em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio [6,7].

O esquema a ser seguido no desenvolvimento do processo de recuperação do urânio por eletrodeposição encontra-se na Figura 1. A solução contendo o urânio precipitado sofrerá eletrólise para que o urânio seja eletrodepositado na superfície do catodo. Parâmetros como densidade de corrente, capacidade do eletrodo em relação à massa de urânio, pH da eletrólise, tempo de eletrodeposição, material do catodo e, finalmente, a interferência dos produtos de fissão, serão estudados.

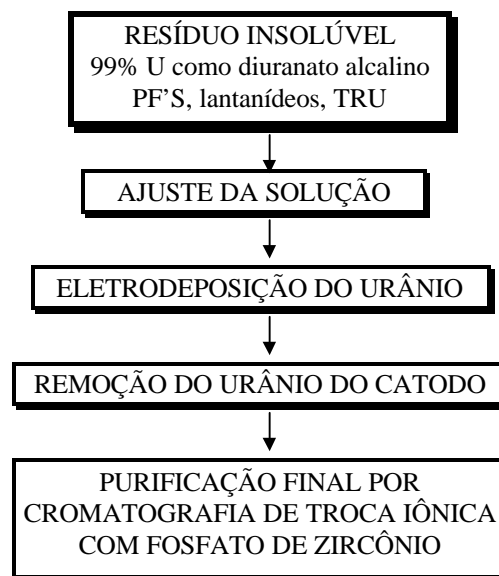


Figura 1. Processo proposto para a recuperação do urânio de alvos irradiados de U_3Si_2 .

Após a eletrodeposição do urânio será feita a sua reversão para uma solução de HNO_3 , pela inversão da polaridade dos eletrodos. Neste caso, o catodo deve ter uma boa resistência à corrosão, pois, caso contrário, pode-se contaminar a solução de nitrato de urânio com íons metálicos.

Os estudos da interferência dos produtos de fissão serão feitos pela adição de uma solução traçadora de urânio irradiado e o acompanhamento destes elementos será por espectrometria gama.

A solução de urânio já parcialmente descontaminada, passará por uma purificação final em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio.

V. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos iniciais, onde determinaram-se as melhores condições de eletrodeposição do urânio, foram realizados com soluções de urânio natural. Em seguida, estudou-se a interferência dos produtos de fissão utilizando-se soluções traçadas com urânio irradiado.

As análises de urânio natural foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular, e as de urânio irradiado por espectrometria gama com detector de NaI .

Os depósitos de urânio no catodo foram analisados, para determinação do composto, por difração de raio-X

Materiais e Reagentes. Realizaram-se os experimentos de eletrodeposição e de reversão do urânio depositado em uma célula eletrolítica, representada na Figura 2. Foram utilizados dois eletrodos diferentes como catodo: de titânio e de aço inoxidável 304. A célula foi alimentada através de uma fonte de corrente contínua que opera na faixa de 0-50V e de 0-5A.

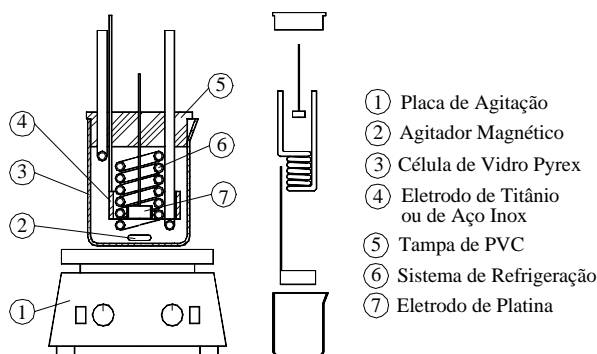


Figura 2. Célula eletrolítica utilizada nos experimentos.

Preparação da solução de diuranato de potássio. Admitindo que no processo de separação do ^{99}Mo o alvo seja dissolvido com uma solução de KOH, preparou-se soluções contendo diferentes concentrações de urânio na forma de diuranato de potássio precipitado.

Preparação do Traçador. Irradiou-se 100mg de U_3O_8 por 40 horas, a um fluxo médio de 10^{13} nêutrons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Após 30 dias de decaimento, dissolveu-se o U_3O_8 em HNO_3 3M, sob aquecimento e agitação. Obteve-se cerca de 50mL de solução com concentração radioativa de $186.635 \text{ Bq.mL}^{-1}$.

Preparação do Trocador Inorgânico Fosfato de Zircônio. O fosfato de zircônio foi preparado e condicionado em uma coluna cromatográfica segundo o procedimento descrito por FORBICINI e col. [6].

VI. RESULTADOS

Em todos os experimentos utilizou-se 250mL da solução de diuranato de potássio, ajustando-se o pH entre 3 e 4, com solução de HNO_3 3M, para que se pudesse proceder a eletrodeposição. Nestas condições o urânio permanece dissolvido em solução, o que facilita a sua eletrodeposição no catodo.

Experimentos exploratórios mostraram que, em soluções de pH mais elevado, onde o urânio encontrava-se como precipitado, a eletrodeposição ocorria. Entretanto a agitação do sistema quanto a evolução dos gases do eletrodo, faziam com que o material depositado, na forma de diuranato de potássio se desprendesse do eletrodo. Ao

contrário, quando se trabalhava com pH em torno de 3, onde o urânio aparece dissolvido, verificou-se o depósito de um filme preto, totalmente aderente, por toda a superfície do catodo. Efetuando-se uma análise deste material por difração de raio-X, constatou-se se tratar de UO_3 . Assim, todos os demais experimentos foram realizados nestas condições.

Influência do material do eletrodo. Realizaram-se experimentos utilizando-se dois tipos de materiais: o titânio e o aço inoxidável 304, ambos com área de 70cm^2 . Estes dois materiais, quando utilizados como catodo apresentaram comportamento semelhante, isto é, não sofrem corrosão. Entretanto, nos experimentos de reversão do urânio eletrodepositado, onde os eletrodos passam por uma inversão das polaridades, o aço inoxidável, agora como anodo, apresentou corrosão. Foi detectada a presença de ferro em todas as amostras, interferindo na determinação do urânio por espectrofotometria. Por isso, optou-se pela utilização somente do eletrodo de titânio.

Influência da corrente aplicada na eletrodeposição do urânio. Partindo de uma solução contendo 0,001M de U efetuou-se a eletrodeposição do urânio variando-se a corrente aplicada ao sistema de 1 a 5A, isto é, uma densidade de corrente de $14,3$ a $71,4\text{mA}.\text{cm}^{-2}$. Pela Figura 3 pode-se verificar que com o aumento da densidade de corrente há um aumento na eletrodeposição do urânio. Entretanto, verifica-se, também, que o depósito se torna-se cada vez mais aderente e de difícil remoção ao se inverter a polaridade dos eletrodos, imersos em solução de HNO_3 3M. Além disso, a evolução de produtos gasosos durante a eletrodeposição em correntes acima de 2,5A é muito intensa, o que pode gerar riscos de operação do processo e dificuldades na eletrodeposição do material sobre a superfície do catodo.

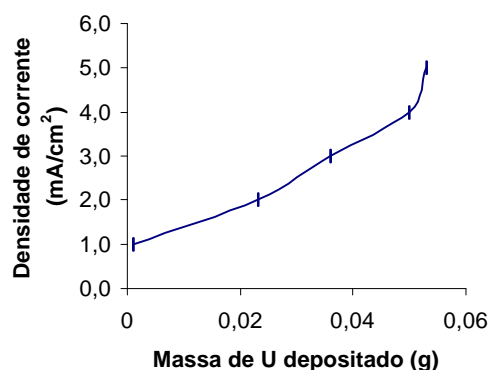


Figura 3. Massa de urânio depositado em função da densidade de corrente.
Massa inicial de U: 0,06g

Influência da massa inicial de urânio na massa de urânio eletrodepositada. Variou-se a massa de urânio na solução inicial e efetuou-se a eletrólise por um período de 6 horas, mantendo-se uma corrente de 5A (Figura 4). Verificou-se que, nestas condições, aumentando-se a massa

de urânio, a quantidade de urânio eletrodepositado proporcionalmente diminuía.

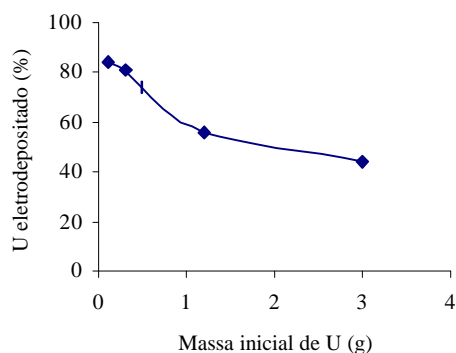


Figura 4. Influência da massa inicial de urânio na eletrodeposição.

Eletrodeposição do urânio em presença de produtos de fissão. Neste experimento verificou-se quais os possíveis produtos de fissão que poderiam acompanhar o urânio durante a eletrodeposição. Assim, a solução de urânio foi traçada com urânio radioativo, obtendo-se uma concentração radioativa de $127.825 \text{ Bq.mL}^{-1}$. Fez-se a eletrodeposição com uma densidade de corrente de $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ e 15V, por cerca de 3 horas. O eletrodo de titânio recoberto com o filme preto de UO_3 foi então imerso em uma solução de HNO_3 3M, onde, por inversão da polaridade, o urânio foi retirado. Fez-se a contagem de ambas as soluções, a da eletrodeposição e a da reversão, e verificou-se que 41% da radioatividade inicialmente presente estava na solução de reversão. Isto significa que alguns produtos de fissão foram igualmente eletrodepositados. Pela análise do espectro gama obtido desta solução, conclui-se que elementos como o lantânio, o rutênio, o zircônio e o nióbio, também são eletrodepositados nestas condições.

Purificação da solução de urânio em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio. A solução ácida resultante da reversão do urânio, contendo produtos de fissão, foi alimentada na coluna cromatográfica de fosfato de zircônio, previamente condicionada com solução de HNO_3 3M. A uma vazão de $0,5 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ passou-se cerca de 200mL desta solução. O espectro gama do efluente foi traçado e verificou-se que os produtos de fissão foram totalmente retidos no fosfato de zircônio. O espectro obtido foi o mesmo de uma solução de urânio natural, concluindo-se que a eficiência do processo pode ser considerada de praticamente 100%.

VII. CONCLUSÃO

Em vista dos diversos processos existentes na literatura para a recuperação do urânio, proveniente da produção do ^{99}Mo , apresentarem diversas etapas até atingirem o nível de descontaminação adequado, propôs-se

neste trabalho um processo que envolve, basicamente, duas etapas: (1) eletrodeposição do urânio seguido de sua reversão para uma solução nítrica e (2) purificação da solução de urânio por cromatografia de troca iônica empregando o fosfato de zircônio como trocador. Os resultados são promissores, devendo-se estudar, a seguir, a ampliação de escala

A avaliação de custos deste processo também deverá ser feita, já que a energia gasta deve ser levada em conta.

O processo proposto também se adapta à operação em células blindadas, sendo esta uma das vantagens mencionadas dos processos eletroquímicos.

A etapa de cromatografia de troca iônica com o trocador inorgânico fosfato de zircônio, introduzida para a purificação final do urânio, deve-se ao fato deste composto ser altamente resistente à radiação ionizante e a reagentes químicos oxidantes. Além disso, os produtos de fissão que acompanham o urânio após a eletrodeposição, como o Zr, Nb e Ru, apresentam uma retenção elevada no fosfato de zircônio [6,7].

O nível de descontaminação atingido para o urânio após o tratamento, viabiliza a sua reutilização para fabricação de novos alvos para a produção do ^{99}Mo .

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao desenhista/projetista Edson Takeshi Osaki e às estagiárias Alessandra Capobianco e Ana Paula Nardelli Torreglosa pela colaboração no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] MITCHELL, R. F. **Electrodeposition of actinides at tracer level.** Analytical Chemistry, v. 32(3):326-8, Mar 1960.
- [2] SAMARTSEVA, G. **Electrolytic separation of low quantities of uranium, neptunium, plutonium and americium.** Soviet Journal of Atomic Energy, v. 8: 279-83, 1961.
- [3] TURNER, D.; BOWEN, W. R.; BRIDGER, N. J.; HARRISON, K. T. **Electrical processes for the treatment of medium-active liquid wastes: a laboratory-scale evaluation.** EUR-9522, 1984.
- [4] SAMEH, A. A.; ACHE, H. J. **Production techniques of fission molybdenum-99.** Radiochimica Acta, v.41: 65-72, 1987.
- [5] 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.

[6] FORBICINI, C.A.L.G. DE O.; ARAÚJO, B.F.; LOBÃO, A.S.T. **Separação de produtos de fissão em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes inorgânicos. Parte I: Retenção do zircônio de soluções nítricas contendo urânio.** 6º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27-31 Out, 1996.

[7] FORBICINI, C.A.L.G. DE O.; LOBÃO, A.S.T. **Separação de produtos de fissão em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes inorgânicos. Parte II: Retenção do Cs e Ru de soluções nítricas contendo urânio.** 6º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27-31 Out, 1996.

ABSTRACT

An electrochemical process for the recovery of uranium from the production of ^{99}Mo is proposed. After irradiation of the targets, uranium has still an important value, because only 1% of ^{235}U is burned-up. The process involves two main processes: (1) the electrodeposition of uranium on a titanium cathode, as a thin film of UO_3 , followed by the reversal of the potential for the dissolution of this deposit in a HNO_3 solution, and (2) a chromatographic process using inorganic exchanger (zirconium phosphate) to remove the remaining fission products from the uranium solution. The results showed that low contamination was found in the uranium solution after electrodeposition and that the ion exchange process using zirconium phosphate was a good option for the final purification of the solution.

