

## RESOLUÇÃO DO SISTEMA RESIDUÁRIO U (VI)-ETANOL-PIRIDINA

João Coutinho Ferreira<sup>1</sup>, Paulo E. O. Lainetti<sup>2</sup>, Fátima Maria S. de Carvalho<sup>3</sup>, Alcídio Abrão<sup>4</sup>.

*Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, IPEN.  
Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA.  
Av Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária.  
São Paulo - SP, CEP 05508-900. Brazil*

- E-mail: [jcferrei@ipen.br](mailto:jcferrei@ipen.br)<sup>1</sup>, [lainetti@ipen.br](mailto:lainetti@ipen.br)<sup>2</sup>, [fatimamc@ipen.br](mailto:fatimamc@ipen.br)<sup>3</sup>, [aabrão@ipen.br](mailto:aabrão@ipen.br)<sup>4</sup>,

### RESUMO

Como consequência da determinação de pequena concentração de urânio-VI na forma de sulfato e nitrato de urânio, usando-se o método do dibenzoilmetano - piridina acumulou-se durante anos um volume de rejeito contendo urânio, DBM - piridina, que necessita de tratamento. Neste tipo de solução a concentração de urânio é baixa, mas tem-se um valor que não permite seu descarte no meio ambiente. Por outro lado, encontrou-se que a remoção do urânio via precipitação ou extração por solvente foi inviável para este tipo de rejeito. Neste trabalho discute-se a linha adotada para o tratamento deste rejeito com separação segura do urânio, já isento da piridina e DBM e outros resíduos orgânicos. Fez-se a destilação fracionada da solução residuária, separando-se uma fração contendo etanol praticamente isento de piridina, seguido de uma segunda fração contendo toda a piridina. O resíduo sólido contém todo o urânio e seus descendentes. Este resíduo foi removido do balão destilador, secado a 70 °C e armazenado para futura transformação num produto de maior pureza. A piridina foi armazenada para ser submetida posteriormente a um tratamento de decomposição térmica por oxidação submersa em sais fundidos. Este processo vem sendo desenvolvido no IPEN e permite a decomposição completa dos resíduos orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### 1. INTRODUÇÃO

A piridina é um líquido incolor com cheiro desagradável manufaturado do piche de carvão ou de outros agentes químicos. É usada para dissolver outras substâncias e também na produção de uma variedade de produtos medicinais, vitamina, aditivos para alimentos, pinturas, tinturas, produtos da borracha, adesivos, herbicidas e inseticidas. A piridina em solução aquosa é uma base fraca. Tem sido usada, pura ou na presença de outros complexantes, para complexar vários íons metálicos. Os complexos com piridina mais descritos na literatura são de cobre, níquel, cobalto, ferro, zinco, paládio, cádmio, ouro, manganês, platina e urânio. A extração do complexo com o íon urânio faz-se em meio quase neutro e este complexo tem interesse para trabalhos de reprocessamento do combustível nuclear.

O estudo de complexos de urânio com piridina tem sido descrito na literatura [1-3], principalmente com finalidades analíticas. A complexação de urânio com reagentes orgânicos e a extração destes complexos com piridina para determinações espectrofotométricas são utilizadas em química analítica para a análise quantitativa deste elemento [4]. Na literatura é mostrado ainda o comportamento voltamétrico de U (VI) em soluções de ácido sulfúrico contendo piridina, que permite uma definição clara do pico catódico com altura proporcional à concentração do urânio [5].

Na análise do urânio por espectrofotometria é comum utilizar-se o dibenzoilmetano (DBM) como agente cromogênico [6]. Portanto em algumas soluções residuais encontram-se misturas urânio-DBM-piridina-etanol.

No aspecto ambiental, rejeitos líquidos contendo urânio, piridina e dibenzoilmetano (DBM), provenientes do método analítico por espectrofotometria para análise do urânio (VI) devem passar por um tratamento antes do descarte. Evita-se assim a instalação de depósitos especiais para sua contenção, minimizando ainda qualquer impacto ao meio ambiente, quanto ao risco de contaminação pelo urânio e presença de seus radioisótopos descendentes.

Neste trabalho usou-se um sistema com evaporador rotativo até que a temperatura atingisse o ponto de ebulição de cada componente. A água e o etanol foram recolhidos primeiramente como uma mistura azeotrópica. Aumentado-se a temperatura separa-se em conjunto o dibenzoilmetano e a piridina. Estes produtos podem ser processados por oxidação térmica em sais fundidos [7].

As características que distinguem a oxidação submersa em sais fundidos de outras técnicas podem ser descritas resumidamente como: existência de elevados coeficientes de transferência de calor e baixas flutuações de temperatura, proporcionados pelo sal em fusão; neutralização e absorção de gases ácidos no banho; retenção de metais e cinzas no sal; existência de ação catalítica de determinados sais, que compõem o banho, para a oxidação de compostos orgânicos. Após a decomposição do resíduo, o sal retém os metais presentes na forma de óxidos. No caso da destruição de resíduos contendo isótopos radioativos, o sal solidificado pode ser dissolvido e reciclado, com o material radioativo sendo removido por filtração, ou ser imobilizado química ou fisicamente, em uma condição não sujeita a lixiviação (imobilização por vitrificação ou incorporação em concreto ou matriz polimérica).

Neste trabalho destaca-se a possibilidade de remoção total dos efluentes líquidos inerentes ao processo de análise do urânio (VI) e a recuperação do resíduo sólido contendo urânio para posterior tratamento, garantindo a ausência de liberação destes para o meio ambiente.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **Equipamentos**

- Evaporador Rotativo – Modelo Ika JanKe & Kurkel, GmbH & Co.-Kg
- Chapa Aquecedora – Modelo Q310-21B - Quimis – 220 Volts

### **Materiais**

- Óleo de silicone para aquecimento do balão de destilação contendo a solução a ser tratada.
- Cuba de aço inox, com capacidade de 4 litros do óleo de silicone.
- Solução residual contendo U (VI)-etanol-piridina-DBM

### **Controle de temperatura**

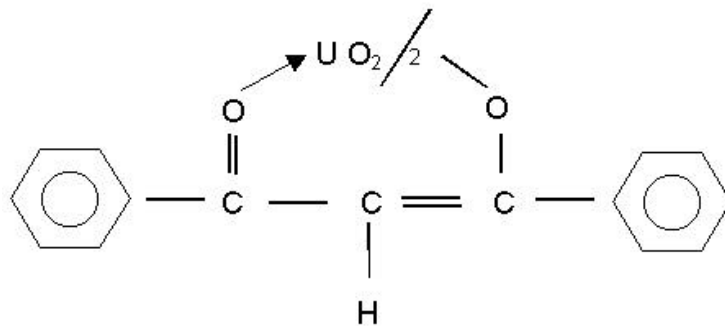
- A cuba de inox não era termostaticada, mas durante os experimentos fez-se o controle da temperatura do óleo de silicone usando-se um termômetro.

### **Ensaio analítico para urânio**

- Sempre que necessário fez-se o controle da presença de urânio nas soluções residuais pela reação de precipitação com ferrocianeto.

## 2.1. Uso de DBM-Piridina na Análise de Urânio

O método espectrofotométrico, para a determinação de microquantidades de urânio em efluentes radioativos, utilizado durante algum tempo no IPEN, baseia-se no uso do reagente dibenzoilmetano (DBM), diluído em piridina e álcool, que extrai o urânio pela formação de um complexo como mostrado na Fig. 1.

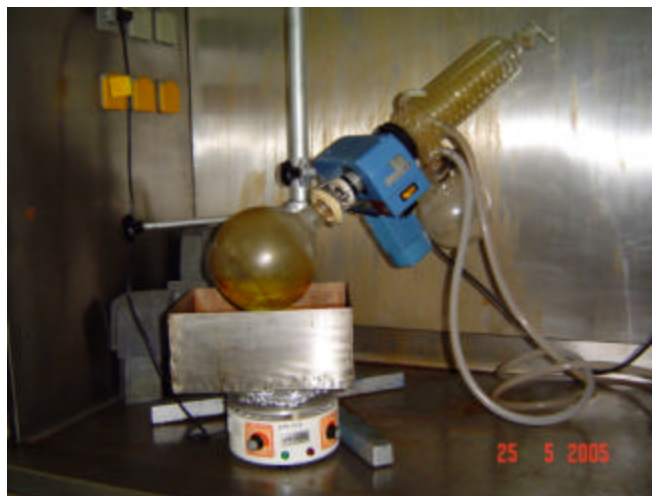


**Figura 1. Complexo U (VI) – dibenzoilmetano**

Colocou-se uma alíquota da solução proveniente destas análises, contendo DBM-piridina-etanol no balão de 1 litro do roto evaporador. Usou-se uma cuba de inox com óleo de silicone para aquecimento do frasco de evaporação. Regulou-se a temperatura de aquecimento numa chapa aquecedora até que a temperatura do óleo chegasse a 80 °C, retirando uma primeira amostra de álcool/água. Logo depois aumentou-se a temperatura para 127 °C até a saída completa da piridina e do DBM. Armazenou-se esta mistura para ser realizado, posteriormente, um tratamento de decomposição térmica por oxidação submersa em sais fundidos. O sólido contendo urânio, retido no fundo do balão, foi recolhido para o mencionado tratamento.

## 2.2. Procedimento

As várias soluções estocadas durante alguns anos nos laboratórios, contendo o sistema U (VI) – piridina - etanol – DBM, foram recolhidas e parte submetida a um tratamento por destilação como descrito. Com as condições normais de segurança manusearam-se as soluções residuais para iniciar seu tratamento utilizando-se um evaporador rotativo, como mostrado na Fig. 2.



**Figura. 2. Aparelhagem de destilação usado no tratamento do sistema U (VI) – piridina - etanol – DBM**

Usou-se para este procedimento um frasco de evaporação tipo pêra com capacidade de 2 litros. Regulou-se a temperatura do óleo até que atingisse 98 °C, recolhendo-se no frasco receptor a mistura azeotrópica etanol e água.

Aumentou-se a temperatura do óleo para 127 °C, recolhendo-se a seguir no frasco receptor a solução piridina-DBM e provavelmente alguns produtos de decomposição não identificados. A solução foi separada e estocada para posterior tratamento de decomposição térmica por oxidação submersa em sais fundidos.

Secou-se a fração sólida contendo o urânio e outras impurezas à temperatura de 100 °C e armazenou-se para o tratamento de purificação de urânio e sua reciclagem [8]. O processo colocado em uso permite o trabalho com o máximo de segurança tanto física como química e sob proteção radiológica.

### **3. CONCLUSÕES**

Com o processo acima descrito viabiliza-se um tratamento experimental da solução residuária contendo algum urânio, etanol, DBM e sais de sódio originados do acerto de pH durante o trabalho analítico de determinação de urânio.

Recupera-se a totalidade do etanol, como mistura azeotrópica. Separa-se a piridina, que sai com o DBM e provavelmente alguns produtos de decomposição não identificados, uma vez que não faziam parte do programa. Está prevista a destruição total desta mistura, por razões de segurança, usando-se um sistema de decomposição térmica em leito de sais fundidos.

Os dados recolhidos na parte experimental em escala laboratorial permitem, se necessário, o projeto para uma instalação de maior porte. Assim o IPEN arma-se com tecnologia apropriada para o tratamento deste tipo de solução, com baixa concentração de urânio e baixo nível de radioatividade, mas contendo produtos como o DBM e a piridina, cujo descarte no meio ambiente é totalmente desaconselhado. A totalidade do urânio foi recuperada.

O equipamento para os testes de decomposição térmica em sais fundidos já foi testado com outros compostos orgânicos [7] com excelentes resultados, estando previsto o início, em breve, dos testes com a piridina.

O processo mostrou-se seguro, prático, eficaz e de baixo custo.

## REFERÊNCIAS

1. M Roger, T. Arliguie, P. Thuery, M. Fourmigue, M. Ephritikhine, *J. Inorg. Chem.*, 44 (3), 594-600 (2005).
2. C. Riviere, M. Nierlich, M. Ephritikhine, C. Madic, *J. Inorg. Chem.*, 40 (17), 4428-35 (2001).
3. J.C. Berthet, C. Riveiere, Y. Miguel, M. Nierlich, C. Madic, M. Ephritikhine, *European J. Inorg. Chem.*, 6, 1439-1446 (2002).
4. M.N. Bale and D. Sarvant, *J. radional. And Nucl. Chem.*, 247 (3), 531-534 (2001).
5. A.V. Trubachev, M.A. Shumilova, L.V. Trubacheva, *J. Anal. Chem.*, 57 (3), 235-239, (2002).
6. I.C. Araújo, H. T. Matsuda, B.F. Araújo, J.A. Araújo. *Separação de Microquantidades de Urânio de Efluentes Radioativos e sua Determinação Espectrofotométrica com DBM*, Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza, Outubro (1985).
7. P.E.O. Lainetti, A. Abrão, *Decomposição Térmica de Resíduos Orgânicos contendo Radionuclídeos por meio Oxidação em Sais Fundidos*, 6<sup>th</sup> Enan Meeting on Nuclear Applications, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, August 11-16 (2002).
8. E.A.J. Martins, *Reaproveitamento de Valores nos Efluentes Líquidos das Unidades-Piloto de urânio e Tório*, Dissertação Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN) - USP, São Paulo, (1990).