

ESTABELECIMENTO DE UM MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA A SEPARAÇÃO DE  $^{137}\text{Cs}$   
DE MISTURAS DE PRODUTOS DE FISSÃO (\*)

Ieda I.L. Cunha e Leonardo G. de Andrade e Silva

Divisão de Radioquímica

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP

Brasil

RESUMO

Foi estudado o comportamento de retenção e eluição dos elementos césio, urânio, cério, rutênio, estrôncio, zircônio e nióbio ao empregar os trocadores sílica-gel e fosfato de zircônio. Com base nos resultados obtidos nesse estudo foram estabelecidas as condições experimentais para a separação do  $^{137}\text{Cs}$  de misturas de produtos de fissão contendo urânio,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  e  $^{95}\text{Nb}$ . Essa separação é feita em etapas. A solução contendo o urânio e os produtos de fissão (acidez 4M em ácido nítrico) é percolada por 1 coluna de sílica-gel onde ficam retidos o zircônio e o nióbio. A seguir, a solução efluente da coluna de sílica-gel contendo urânio, cério, rutênio, estrôncio e césio é destilada para que ocorra uma diminuição no volume e as condições são acertadas para que a solução resultante seja 3M em ácido nítrico. Posteriormente, essa solução é percolada numa coluna contendo fosfato de zircônio que possibilita a retenção do césio. Após a lavagem do

---

(\*) Apresentado no XVI Congresso Latino-Americano de Química a realizar-se de 14 a 20 de outubro de 1984 no Rio de Janeiro.



Estabelecimento de um Método ....

Ieda I.L.Cunha e Leonardo G.A. e Silva

2

fosfato de zircônio com ácido nítrico 3M, o césio é eluido com o emprego de ácido nítrico 6M.



DEVELOPMENT OF A RADIOCHEMICAL METHOD FOR THE SEPARATION OF  $^{137}\text{Cs}$   
FROM FISSION PRODUCTS MIXTURES

Ieda I.L. Cunha e Leonardo G. de Andrade e Silva

Radiochemistry Division  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP  
Brasil

ABSTRACT

The sorption and desorption of the elements cesium, uranium, cerium, ruthenium, strontium, zirconium and niobium on silica gel and zirconium phosphate were studied. Based upon the results obtained in this study, a radiochemical procedure for the isolation of  $^{137}\text{Cs}$  from fission products mixtures containing U,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  and  $^{95}\text{Nb}$  is proposed.

The separation is carried out in several steps. The fission products mixture (4M  $\text{HNO}_3$ ) is passed through a silica-gel column, where zirconium and niobium are sorbed. The silica-gel column effluent solution is distilled in order to concentrate the solution and the acidity adjusted to be 3M in nitric acid. Finally, this solution is percolated in a zirconium phosphate column, and cesium is held by the sorbent. The column is washed with 3M  $\text{HNO}_3$  and then cesium is eluted with 6M  $\text{HNO}_3$ .

DE MISTURAS DE PRODUTOS DE FISSÃO

Ieda I.L. Cunha e Leonardo G. de Andrade e Silva

Divisão de Radioquímica

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP

Brasil

INTRODUÇÃO

De acordo com a literatura, foram desenvolvidos vários processos para a remoção de  $^{137}\text{Cs}$  de resíduos radioativos muitos dos quais baseados em operações de precipitação, extração com solventes e de troca iônica. Na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP foi estudada a remoção de césio de produtos de fissão, aplicando o método de co-cristalização com alumínio de amônio<sup>(1)</sup>.

Os processos de troca iônica são largamente aplicados à recuperação do césio, dando-se preferência a trocadores inorgânicos.

Dentre os trocadores inorgânicos sintéticos, o fosfato de zircônio<sup>(3,5)</sup> ocupa um lugar de destaque nos processos de separação de metais alcalinos, sendo muito utilizado na remoção de césio de misturas de produtos de fissão.

Amphlett<sup>(3)</sup> procedeu à retenção quantitativa de césio em colunas de fosfato de zircônio a partir de soluções que apresentavam pH entre 3 e 4. Os resultados obtidos mostraram que o césio foi rapidamente eluído com emprego de solução de ácido nítrico 6M.

O uso de colunas de sílica gel para a retenção de zircônio e nióbio é de uso generalizado nos processos de purificação do urânio. Akatsu e Aratono<sup>(2)</sup> retiveram  $^{95}\text{Zr}$  e  $^{95}\text{Nb}$  em colunas contendo sílica gel a partir de soluções de nitrato de uranilo 2M em ácido nítrico.

Com o objetivo de separar o césio de uma mistura de produtos de fissão foi verificado o comportamento de retenção dos elementos césio, urânio, cério, rutênio, estrôncio, zircônio e nióbio com o emprego dos trocadores sílica gel e fosfato de zircônio. Foram estudados vários fatores que poderiam influir no comportamento de retenção e eluição dos elementos, a saber: quantidade de trocador, acidez da solução carga e de lavagem, concentração dos elementos, vazão, concentração do urânio e volume das soluções carga, lavagem e de eluição.

Com base no comportamento de retenção e eluição dos elementos estudados em relação aos trocadores sílica-gel e fosfato de zircônio foi proposto um esquema de separação onde é apresentada a sequência de operações que permite obter a separação do césio de uma mistura de produtos de fissão.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Preparação da Solução dos Traçadores Radioativos

Para a obtenção dos traçadores radioativos dos elementos em estudo, uma pastilha de urânio (2g  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) foi irradiada sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $10^{12}\text{n cm}^2\text{s}^{-1}$ , no reator IEA-R1, por um período de 320 horas (irradiação não contínua). Após um resfriamento de 4 meses a pastilha foi dissolvida com 10 ml de solução de ácido nítrico 4M. Após a dissolução e diluição da solução

para 10 ml obteve-se uma solução de nitrato de uranilo contendo os produtos de fissão  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  e  $^{95}\text{Nb}$ .

## 2. Procedimento Adotado para a Realização dos Experimentos de Retenção dos Elementos

### 2.1. Emprego da Coluna de Sílica-Gel

Pipetaram-se 500  $\lambda$  da solução de nitrato de uranilo contendo os produtos de fissão e um volume adequado da solução dos carregadores inativos dos elementos de forma que a concentração final dos íons em estudo fosse de  $9 \times 10^{-5}\text{M}$  para zircônio e  $4 \times 10^{-5}\text{M}$  para césio, rutênio, estrôncio e cério. O nióbio foi estudado livre de carregador, por não dispormos do carregador deste elemento. Essa solução foi diluída a 10 ml sendo a concentração do urânio mantida em 0,1 g U/l. Essa solução apresentando uma acidez de 4M em ácido nítrico foi percolada por uma coluna de sílica-gel (diâmetro da coluna = 1,0 cm, altura em sílica gel = 15 cm, vazão = 80 ml/h), previamente condicionada com solução de ácido nítrico 4M.

Após percolação da solução carga, a quantidade de césio, urânio, cério, rutênio e estrôncio que ficou retida intersticialmente na sílica gel foi retirada com 20 ml de água.

Para a eluição de zircônio e nióbio que ficaram retidos na coluna foram usados 70 ml de  $\text{HNO}_3$  10M e 25 ml de uma mistura de  $\text{HNO}_3$  4M +  $\text{H}_2\text{O}$  5%, respectivamente.

### 2.2. Emprego da Coluna de Fosfato de Zircônio

A solução efluente da coluna de sílica gel teve sua acidez ajustada para 3M em ácido nítrico. Essa solução (25 ml) foi per

colada pela coluna de fosfato de zircônio (diâmetro = 1,0 cm, altura em fosfato = 10 cm, vazão = 25 ml/h), previamente condicionada com solução de ácido nítrico 3M.

A quantidade de urânio, cério, rutênio e estrôncio que ficou retida no fosfato de zircônio (cerca de 10%) foi eluída com 25 ml de  $\text{HNO}_3$  3M. A eluição do césio foi feita com 25 ml de ácido nítrico 6M.

### 3. Determinação dos Radioisótopos

As determinações dos radioisótopos emissores de radiação gama foram feitas usando um espectrômetro de raios gama, de 4096 canais, acoplado a um detector de Ge(Li). Para a determinação de urânio foi usada a técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos<sup>(4)</sup>, sendo utilizado um espectrômetro de raios gama de 400 canais, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço. Para a contagem das partículas beta do  $^{90}\text{Sr}$  foi utilizado um detector Geiger-Muller acoplado a um escalímetro.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao percolar 10 ml de solução carga na coluna de sílica gel (15 cm de altura em trocador) ocorre a retenção de 100% do zircônio e 80% do nióbio. Os elementos césio, urânio, cério, rutênio, e estrôncio não são retidos na sílica gel.

Na etapa de lavagem da coluna com água (20 ml) saem os 10% de cério, rutênio, césio, urânio e estrôncio que ficam retidos intersticialmente e aproximadamente 20% do nióbio que não foram retidos na sílica-gel.



Com a passagem de 70 ml de solução de ácido nítrico 10M ocorre a eluição quantitativa do zircônio. Para a eluição quantitativa do nióbio são necessários um total de 25 ml da mistura de  $\text{HNO}_3$  4M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  5%.

Os resultados obtidos mostraram que os vários fatores estudados, a saber: variação da acidez de solução carga e de lavagem (intervalo de acidez estudado 1 a 4M em  $\text{HNO}_3$ ), quantidade de urânio (0 a 0,1 g U/l), vazão da solução (8 a 80 ml/h), e variação da concentração dos elementos em estudos (variou desde ao nível de traçadores até 10 mg) não afetam o comportamento de retenção e eluição dos elementos em relação à sílica gel.

Quando se estudou a influência do volume da solução carga, e da quantidade de trocador presente no comportamento de retenção dos elementos na sílica-gel, os resultados obtidos mostraram que com o aumento do volume da solução carga há a necessidade de uma quantidade maior de sílica para que ocorra retenção quantitativa de zircônio e nióbio. Ao empregar uma coluna de 1,0 cm de diâmetro contendo 15 cm de altura em sílica, esta quantidade de trocador é suficiente para que ocorra a retenção de zircônio (100%) e nióbio (80%) presentes em 10 ml de solução carga. Porém, a percolação de uma solução carga apresentando um volume igual a 1 litro de solução requer 50 cm de altura em sílica, para que sejam obtidos os mesmos resultados de retenção para zircônio e nióbio.

Para a eluição quantitativa de zircônio e nióbio foram necessários 250 ml de ácido nítrico 10 M e 100 ml de ácido nítrico 4M + água oxigenada 4%, respectivamente, quando se trabalhou com coluna de sílica gel contendo 50 cm em trocador.

Os primeiros experimentos de retenção do césio em colu-

nas contendo fosfato de zircônio foram feitos com solução carga apresentando pH entre 3 e 4, porém nestas condições urânio, cério, rutênio e estrôncio também foram retidos (retenção 99%).

Ao aumentar a acidez da solução carga para 3M, e empregando uma coluna com 10 cm de fosfato de zircônio (diâmetro = 1cm), ocorre a retenção quantitativa do césio e a retenção de 10% de urânio, cério, rutênio e estrôncio. Após a eluição dos elementos interferentes com 25 ml de ácido nítrico 3M, procede-se à eluição do césio com ácido nítrico 6M.

A retenção quantitativa do césio no fosfato de zircônio está diretamente relacionada ao volume da solução carga e a quantidade de trocador. Uma coluna com 10 cm de fosfato de zircônio (diâmetro = 1,0 cm) é suficiente para reter quantitativamente o césio presente em 25 ml de solução, enquanto que para 100 ml de solução carga deve-se usar uma coluna com 25 cm em trocador. Neste caso, o volume de eluente ( $\text{HNO}_3$  6M) necessário para a eluição quantitativa de césio é aumentado para 50 ml.

Com base nos resultados do comportamento de retenção e eluição dos elementos em estudo em relação aos trocadores sílica-gel e fosfato de zircônio é proposto um esquema de separação (Figura 1), que indica as etapas necessárias a separação do césio de uma mistura de produtos de fissão.

Com a percolação de 500 ml da solução carga contendo o urânio e a mistura de produtos de fissão na coluna de sílica-gel (diâmetro da coluna = 1 cm; altura de sílica-gel na coluna = 50cm) ficam retidos acima de 99% do zircônio e 95% do nióbio.

O zircônio e nióbio retidos na sílica-gel são retirados

com 250 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  10M e 100 ml de uma mistura de  $\text{HNO}_3$  4M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  5%, respectivamente.

Cerca de 10% do urânio, cério, rutênio, estrôncio e césio que ficam nos interstícios da sílica são retirados com 300ml de água. A solução efluente da sílica e a solução de lavagem (V= 800 ml) são destiladas até um volume de 20 ml. A seguir, esse destilado é diluído com água para 100 ml de forma a ajustar a acidez do meio para 3M em ácido nítrico, que é a acidez na qual será feita a retenção do césio no fosfato de zircônio. Após a retenção quantitativa do césio no fosfato de zircônio (diâmetro da coluna = 1,0 cm; altura = 25 cm) e lavagem da coluna com 50 ml de ácido nítrico 3M, procede-se à eluição do césio com 50 ml de ácido nítrico 6M.

De acordo com as condições experimentais indicadas no esquema de separação da Figura 1, foram feitos um total de 6 experimentos, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade na obtenção do césio em relação ao seu rendimento químico e pureza.

Os resultados obtidos mostraram que a recuperação do césio foi de 80%, havendo uma perda de 10% do césio na etapa de destilação e outros 10% não recuperados encontram-se ainda retidos na sílica gel e no fosfato de zircônio.

Em relação à pureza do césio, foi determinada a contaminação pelos produtos de fissão e pelo urânio na fração final de césio.

Os resultados mostraram que o césio encontra-se contaminado com menos de 0,5% da quantidade inicial de cério, estrôncio, zircônio e nióbio e com cerca de 1% da quantidade inicial de rutênio e urânio.

Em uma etapa posterior do trabalho, o césio-137 separado da mistura de produtos de fissão, constituirá o material de partida para a preparação de fontes seladas deste radioisótopo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A.; LIMA, F.W.; PAGANO, C. Removal and Recovery of Cesium-137 from Swimming Pool Reactor Water - Ind.Egn.Chem., 52, 147 (1960).
2. AKATSU, E.; ARATONO, Y. Separation Zirconium from fission products in silica gel nitric acid system. Analyt. Chim. Acta 84, 347 (1976).
3. AMPHLETT, C.B. Synthetic Inorganic Ion Exchangers and their Application in Atomic Energy. Proceedings of the Intern. Conf. Peac. Uses of Atom. Energy, Geneva, 1958, p/ 271, vol. 28, p. 17, N.Y. (1958).
4. ATALLA, L.T.; LIMA, F.W. Determination of uranium in thorium matrixes by epithermal neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 20, 607, 1974.
5. GAL, I.J.; GAL, O.S. The Ion Exchange of Uranium and Some Fission Products on Titanium and Zirconium Phosphates. Proceedings of the Intern. Conf. Peac. Uses of Atom. Energy, Geneva, 1958, p/468, vol. 28, p. 24, N.Y. (1958).

FIGURA 1 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO

