

**CNEN/SP**

---

**ipen** *Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares*

**RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS AO NÍVEL  
DE TRAÇOS DE REJEITOS SÓLIDOS**

**Etsuko Ikeda de Carvalho Mitiko Yamaura Harko Tamura Matsuda José Adroaldo de  
Araujo Bertha Floh de Araujo**

**PUBLICAÇÃO IPEN 166**

**JULHO/1988**

**RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS AO NÍVEL DE  
TRAÇOS DE REJEITOS SÓLIDOS**

Etsuko Ikeda de Carvalho Mitiko Yamaura Haruko Tamura Matsuda José Adroaldo de Araujo  
Berta Fioh de Araujo

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

E51 00

PLUTONIUM  
TRANSURANIUM ELEMENTS  
LEACHING  
SOLID WASTES

---

IPEN Doc 3031

Aprovada para publicação em 18/03/88

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são da responsabilidade do(s) autor(es)

RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TRANSURÂNICOS AO NÍVEL DE  
TRAÇOS DE REJEITOS SÓLIDOS\*

Etsuko Ikeda de Carvalho, Mitiko Yamaura, Harko Tamara Matsuda,  
José Adroaldo de Araujo, Bertha Floh de Araujo

RESUMO

Apresenta-se um procedimento para a recuperação e concentração de elementos transurânicos de rejeitos sólidos de baixa atividade. O método consiste de uma lixiviação ácida seguida de filtração e ajuste do estado de oxidação, para posterior fixação em coluna de alumina, em meio  $\text{HNO}_3$  - HF.

Os resultados mostraram a viabilidade do processo, indicando-se ao controle ambiental e a minimização de rejeitos.

TRACE LEVEL TRANSURANIUM ELEMENTS RECOVERY FROM  
SOLID WASTE

ABSTRACT

A procedure for recovery transuranium elements from lab scale solid waste is presented. As a first step acid leaching is used. For the concentration step, valence state adjustment is required in order to get the best condition for the sorption on chromatographic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  column in  $\text{HNO}_3$  - HF medium.

The process is safe, reliable and useful for environmental and waste treatment applications.

(\*) Trabalho apresentado no II Congresso Geral de Energia Nuclear, realizado no Rio de Janeiro de 24 a 27 de abril de 1988.

## INTRODUÇÃO

O controle de emissores alfa em rejeitos provenientes de laboratórios que manuseiam materiais irradiados é de grande importância, especialmente, do ponto de vista de minimização destes nuclídeos nos processos de tratamento e disposição final dos rejeitos. Esta tendência visa a redução dos riscos de contaminação ambiental e a recuperação de emissores alfa para reutilização em novos experimentos.

Normalmente, os rejeitos sólidos provenientes de laboratórios constituem-se de pequenas peças, materiais de laboratório e materiais absorventes utilizados na manutenção e limpeza. Há diversas técnicas, descritas na literatura, cuja finalidade é a recuperação de traços e o seu controle. Dentre as mais aplicadas, a lixiviação ácida é a mais indicada à solubilização dos nuclídeos. Para a concentração dispõe-se de métodos por troca iônica<sup>(1)</sup>, extração com solventes orgânicos<sup>(2)</sup> e adsorção em sólidos<sup>(3,4)</sup>.

Neste trabalho apresenta-se um procedimento para a recuperação e concentração de plutônio, presente em papéis de filtros ou outros tipos de papéis absorventes. O método baseia-se na lixiviação ácida, seguida de sorção em coluna de alumina em meio  $\text{HNO}_3$  - HF.

## PARTE EXPERIMENTAL

## 1 - Reagentes e Materiais

- óxido de alumínio cromatográfico, Merck
- solução padrão de nitrato de plutônio-239, 30µg Pu/mL, ampola de 5mL Amersham, Inglaterra
- solução de sulfamato ferroso 1M Dissolver a quente 0,547g de  $\text{Fe}^0$  e 2,844g de ácido sulfâmico com água destilada (isento de  $\text{O}_2$ ) e completar o volume a 10mL
- nitrato de sódio p A Merck
- hidrato de hidrazina p A Merck
- tenoiltrifluoracetona (TTA) 0,5M/xileno Dissolver

5,558g de TTA em 50mL de xileno

- coluna cromatográfica de vidro de 22cm de comprimento por 0,6cm de diâmetro interno, provida de alimentador

## 2 - Procedimento

### 2.1 Solubilização do plutônio

Realizaram-se estudos de solubilização, impregnando-se em materiais absorventes (papel de filtro, papel yes, algodão), uma quantidade de cerca de 4µg de plutônio. Em seguida, esse material foi colocado em bequer e recoberto com 4mL de solução de lixiviação. Em todos os experimentos manteve-se constante a quantidade de hidrazina (0,2N), variando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  entre 0,2 e 1M. Verificou-se, também, o tempo de lixiviação.

### 2.2 Sorção seletiva de plutônio em coluna de alumina

#### 2.2.1 preparação da coluna de alumina

A alumina foi previamente lavada com água e  $\text{HNO}_3$ , eliminando-se os finos. Em seguida, preparou-se a coluna com 0,8mL de alumina condicionada em  $\text{HNO}_3$  0,8M.

#### 2.2.2 ajuste da solução de alimentação, retenção e eluição do Pu

A solução resultante da lixiviação foi filtrada, e, em seguida, ajustada às condições de retenção de Pu, segundo o procedimento desenvolvido por ARAUJO<sup>(4)</sup>. Este baseia-se no ajuste de valência do Pu a Pu-IV, mediante redução de todo Pu a Pu-III com solução de sulfamato ferroso (0,005M em  $\text{Fe}^{++}$ ), seguida de reoxidação a Pu-IV com nitrito de sódio (0,05M).

O Pu é complexado pela adição de HF (0,09M). Percorreu-se esta solução com uma vazão de  $0,6\text{mL min}^{-1}$ . O plutônio retido na coluna foi eluído com solução de  $\text{HNO}_3$  3M- $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Fe}$  0,005M.

## 3 - Controle analítico do plutônio - espectrometria alfa

Fez-se uma separação prévia do plutônio por extração com

TTA 0,5M/xileno Após a sua reversão com  $\text{HNO}_3$  8M, foram preparadas fontes para medição pela técnica de evaporação Esta técnica consiste em se colocar uma alíquota da solução sobre um disco de aço inoxidável e evaporar até a secura, lentamente com uma lâmpada de infravermelho Em seguida, calcina-se a 500 - 600°C e determina-se o plutônio por espectrometria alfa Utilizou-se, nas medidas, um espectrômetro alfa constituído de um detector de superfície, analisador multicanal modelo 6240 (1024 canais), da Ortec Incorporated Company, USA

#### 4 - Aplicação ao tratamento e recuperação de plutônio de rejeitos sólidos de baixa atividade

Neste experimento utilizou-se uma coluna cromatográfica de 30cm de comprimento por 1cm de diâmetro interno contendo 4mL de alumina Trataram-se 233g de rejeito sólido ( papel yes) com 1L da solução de lixiviação ( $\text{HNO}_3$  0,5M- $\text{N}_2\text{H}_5$  0,2M) , deixando-se a mistura em repouso, durante 1 dia Após este período, filtrou-se a solução e, em seguida, lavou-se o resíduo com 200mL de  $\text{HNO}_3$  0,5M A solução resultante ( -1200mL) apresentou a seguinte composição

$$[ \text{H}^+ ] = 0,4\text{M}$$

$$[ \text{U} ] = 9,6\text{g/L}$$

$$[ \text{Pu} ] = 0,27\mu\text{g/mL}$$

Fez-se o ajuste da solução em  $[ \text{H}^+ ] = 0,8\text{M}$  e do plutônio a Pu-IV, seguida de complexação com HF Percolou-se a solução resultante na coluna de alumina com uma vazão de  $0,6\text{mL min}^{-1}$  Após a lavagem da coluna, o plutônio foi recuperado usando-se como eluente a mistura constituída por  $\text{HNO}_3$  3M- $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Fe}$  0,005M

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1 - Solubilização de plutônio de rejeito sólido

Os resultados obtidos, variando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  (0,2M, 0,5M, 1,0M) para uma concentração fixa de hidrazina

(0,2M), e tempos de lixiviação de 1,2,3,4,5,7 e 24 horas, encontram-se na Tabela I. Pelos dados verifica-se que há solubilização total do plutônio impregnado no papel absorvedor, a partir de 1 hora de lixiviação, tanto em meio  $\text{HNO}_3$  mais diluído quanto no mais concentrado (1M). A escolha da concentração do ácido, dependerá da quantidade de Pu a ser lixiviado, a fim de se evitar problemas de hidrólise. Como medida de segurança, recomenda-se o  $\text{HNO}_3$  0,5M.

Tabela I Influência da concentração de  $\text{HNO}_3$  e o tempo de lixiviação na solubilização do plutônio  
(  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,2\text{M}$ ,  $\text{Pu} = 3,98\mu\text{g}$  )

Tempo de lixiviação ( h )	Pu ( $\mu\text{g}$ )		
	$\text{HNO}_3$ 0,2M	$\text{HNO}_3$ 0,5M	$\text{HNO}_3$ 1,0M
1	3,99	4,24	4,26
2	4,06	4,02	4,43
3	4,21	4,35	4,36
5	4,21	4,74	4,34
7	3,81	4,09	3,84
24	3,74	3,91	4,09

## 2 - Sorção em coluna cromatografica de alumina

Os experimentos realizados, para determinação da capacidade da coluna, mostraram que uma coluna com 0,8mL de alumina retém 353 $\mu\text{g}$  de plutônio. Nas condições experimentais, verificou-se que com esta massa não se atinge o ponto de break-through, indicando que a coluna representa uma capacidade de retenção superior à massa de 353 $\mu\text{g}$ . Não se prosseguiu até a saturação da coluna, pois foge a finalidade proposta.

Na fase posterior de lavagem, estudaram-se diversas soluções de composições diferentes. Os dados encontram-se na



Tabela II

Tabela II Porcentagem de perda na fase de lavagem da coluna

Solução de Lavagem	% de perda
HNO <sub>3</sub> 0,1M - HF 0,05M	0,41
HNO <sub>3</sub> 0,1M - HF 0,1M	0,81
HNO <sub>3</sub> 0,1M - HF 0,1M - NaNO <sub>2</sub> 0,4M	2,4
HNO <sub>3</sub> 0,1M - HF 0,05M - NaNO <sub>2</sub> 0,004M	0,34

Pelos dados na Tabela II, verifica-se que com a mistura HNO<sub>3</sub> 0,1M - HF 0,05M - NaNO<sub>2</sub> 0,004M, obtêm-se menor porcentagem de perda durante a lavagem da coluna. Entretanto, selecionou-se como solução de lavagem, a mistura HNO<sub>3</sub> 0,1M-HF 0,05M, pois, a adição de nitrito provoca a formação de bolhas, dificultando a operação da coluna.

O plutônio retido na coluna foi eluído com uma solução constituída de HNO<sub>3</sub> 3M - (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe 0,005M, obtendo-se uma recuperação de 96%. A curva de eluição está ilustrada na Figura 1.

### 3 - Recuperação do plutônio de rejeito sólido

O tratamento de rejeito sólido de baixa atividade (233g de papel yes) resultante dos trabalhos desenvolvidos na MQR, segundo o procedimento proposto, mostrou uma recuperação do plutônio da ordem de 94% a partir de uma lixívia nítrica contendo 9,6g U/L e 0,27ug Pu/mL.

### CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostraram que o procedimento

de lixiviação nítrica, seguida da complexação do Pu com HF e sorção seletiva em coluna cromatográfica de alumina é uma técnica eficaz. Esta pode ser usada em laboratórios que manuseiam transurânicos, com segurança e facilidade de operação, reduzindo-se os riscos de contaminação ambiental.

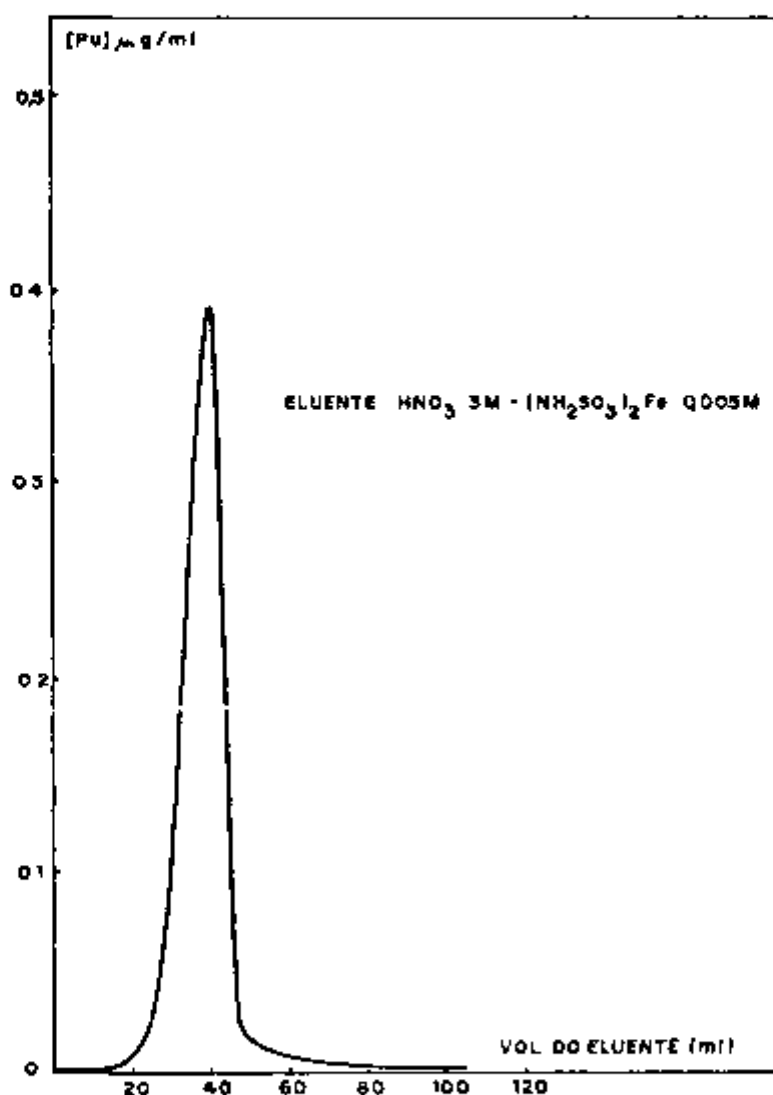


FIGURA 1 - CURVA DE ELUIÇÃO DO PLUTÔNIO

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 YAMATO, A An anion exchange method for the determination of  $^{241}\text{Am}$  and plutonium in environmental and biological samples  
J Radional Chem , 75 265-73, 1982
- 2 SINGH, N P., LIN SALATA, P , GENTRY, R , WERNN, M E  
Determination of plutonium in sediments by solvent extraction and  $\alpha$ -spectrometry  
Anal Chim Acta, 111 265-74, 1979
- 3 RAO, M S , GAIKWAD, A M , RAO, V K , NATARAJAN, P R  
Studies on the adsorption of plutonium IV on alumina from aqueous nitric acid-oxalic acid solutions  
Radiochem Radional Lett , 56(5) 281-90, 1982
- 4 ARAUJO, J A Estudo da sorpção de plutônio em coluna de alumina no sistema  $\text{HNO}_3$ -HF Aplicação à recuperação de plutônio de soluções de tratamento do combustível nuclear irradiado São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977 (Tese de Doutorado)