

MELHORIAS NO PROCESSAMENTO DE REJEITOS LÍQUIDOS RADIOATIVOS DE
USINAS NUCLEARES PWR

Renata Wolter dos Reis Nery

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
NUCLEAR.

Aprovada por:

Prof. Aquilino Senra Martinez, D.Sc.

Prof. José Luiz Fontes Monteiro, D.Sc.

Prof. Fernando Carvalho da Silva, D.Sc.

Prof. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

NERY, RENATA WOLTER DOS REIS

Melhorias no Processamento de
Rejeitos Líquidos Radioativos de Usinas
Nucleares PWR [Rio de Janeiro] 2005

X, 90 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Nuclear, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Tratamento de Rejeitos 2. Mordenita
3. Troca Iônica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Aos professores Aquilino Senra e José Luiz Monteiro pelo apoio e dedicação na orientação desse trabalho;

À Sidinei Freire e Jorge Luiz Chapot pela compreensão e incentivo para o desenvolvimento desse trabalho;

Aos químicos do Laboratório de Química da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto pela amizade e ajuda nas análises de espectrometria de absorção atômica;

Aos técnicos do NUCAT, em especial ao Ayr, por todo suporte na execução da parte experimental do trabalho e à Daniele pelas análises de fluorescência de raios X;

A todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MELHORIAS NO PROCESSAMENTO DE REJEITOS LÍQUIDOS RADIOATIVOS DE USINAS NUCLEARES PWR

Renata Wolter dos Reis Nery

Abril/2005

Orientadores: Aquilino Senra Martinez
José Luiz Fontes Monteiro

Programa: Engenharia Nuclear

O presente estudo tem como objetivo avaliar um trocador iônico inorgânico para que o mesmo seja usado no processamento de rejeitos líquidos de baixa atividade de usinas nucleares PWR, de modo a reduzir a concentração dos radionuclídeos no efluente e reduzir o rejeito sólido produzido no tratamento desses rejeitos. Neste trabalho são comparados dois tipos de trocadores iônicos, um orgânico e um inorgânico, para remoção de céσιο de um efluente sintético que contém apenas esse cátion e um efluente com céσιο e cobalto. Foram utilizadas uma resina catiônica fortemente ácida, que é o trocador normalmente utilizado para processar rejeitos líquidos de baixa atividade em usinas nucleares PWR, e uma zeólita mordenita. Foram feitas caracterizações químicas da zeólita estudada para avaliação de sua capacidade de troca catiônica e experimentos comparativos entre a zeólita e a resina orgânica em uma coluna de leito fixo. Os resultados mostram que a zeólita é mais eficiente do que a resina na remoção de céσιο na presença de um cátion competidor como o cobalto e que um leito de resina e zeólita é capaz de processar uma quantidade maior de efluente contendo céσιο e cobalto do que um leito com apenas resina.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IMPROVEMENT IN THE PROCESSING OF PWR NUCLEAR PLANTS LÍQUID RADIOACTIVE WASTES

Renata Wolter dos Reis Nery

April/2005

Advisors: Aquilino Senra Martinez

José Luiz Fontes Monteiro

Department: Nuclear Engineering

The objective of the present study is evaluate an inorganic ion Exchange to process the low level liquid radwaste of PWR nuclear plants, so that the level of the radioactivity in the effluents and the solid waste produced during the treatment of these liquid radwaste can be reduced. The work compares two types of ion exchange materials, a strong acid cation exchange resin, that is the material normally used to remove radionuclides from PWR nuclear plants wastes, and a mordenite zeolite. These exchange material were used to remove cesium from a synthetic effluent containing only this ion and another effluent containing cesium and cobalt. Chemical characterizations were performed to determine the exchange capacity of the zeolite. The breakthrough curves of the zeolite and resin using a fix bed reactor were compared. The results demonstrated that the zeolite is more efficient than the resin in removing cesium from a solution containing cesium and cobalt. The results also showed that a bed combining zeolite and resin can process more volume of an effluent containing cesium and cobalt than a bed resin alone.

ÍNDICE GERAL

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	TRATAMENTOS QUÍMICOS E SISTEMAS DE TRATAMENTO DE REJEITO LÍQUIDO EM USINAS NUCLEARES PWR.....	3
2.1	Sistema de Refrigeração do Reator	4
2.2	Sistema de Controle Químico e Volumétrico.....	5
2.2.1	Sistema de Purificação do Refrigerante do Reator.....	6
2.3	Controles Químicos do Sistema Primário	8
2.4	Características do Rejeito Líquido	11
2.5	Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido em Usinas PWR.....	16
2.5.1	Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido Convencional.....	17
2.5.2	Processo com Ultrafiltração	18
2.5.3	Processo com Osmose Reversa	20
2.5.4	Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido Convencional com Evaporadores	22
3	TROCADORES IÔNICOS	27
3.1	Resinas de Troca Iônica.....	27
3.1.1	Resinas de troca catiônica fortemente ácidas	29
3.1.2	Propriedades de Troca Iônica das Resinas	30
3.1.3	Aplicações Industriais das Resinas de Troca Iônica.....	32
3.2	Zeólitas	35
3.2.1	Histórico	35
3.2.2	Propriedades e Características das Zeólitas.....	37
3.2.3	Mordenita	44
3.2.4	Aplicações Industriais das Zeólitas	46
3.3	Processos de Troca Iônica	51
3.3.1	Mecanismo de Troca Iônica	52
3.3.2	Capacidade de Troca iônica.....	52
3.3.3	Capacidade de Troca Iônica das Zeólitas	52
3.3.4	Seletividade	54
3.3.5	Seletividade da Troca Iônica em Zeólitas.....	56
3.3.6	Seletividade da Troca Iônica em Resinas	59
3.3.7	Operação com Leito Fixo	61

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
4.1	Materiais.....	64
4.2	Caracterização Química da Mordenita.....	64
4.3	Caracterização do Meio Reacional.....	65
4.4	Procedimentos.....	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1	Resultados da Caracterização Físico-Química da Mordenita.....	69
5.2	Resultados em Batelada.....	70
5.3	Curvas de Ruptura.....	72
6	CONCLUSÕES.....	85
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores médios típicos das atividades em rejeitos líquidos de usinas PWR (JACOB, 1987).....	12
Tabela 3.1 – Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros (GIANNETTO, 1990)	39
Tabela 3.2 – Características gerais das zeólitas (BRECK, 1974, GIANNETTO, 1990).....	43
Tabela 3.3 – Capacidade de troca catiônica máxima das principais zeólitas usadas como trocadores iônicos (BRECK, 1974).....	53
Tabela 3.4 – Comparação dos raios iônicos (R _i) e raios iônicos hidratados (R _h) (RUPP, 1996)	57
Tabela 3.5 – Seletividade de troca iônica em algumas zeólitas comerciais (PROPST, 1988).....	58
Tabela 3.6 – Seletividade para resinas catiônicas fortemente ácidas em soluções diluídas (PROPST, 1988)	60
Tabela 4.1 – Parâmetros operacionais para análise por absorção atômica (PERKIN ELMER, 1996)	66
Tabela 4.2 – Condições operacionais do leito fixo.....	68
Tabela 5.1 – Composição química global da zeólita mordenita.....	69
Tabela 5.2 – Análise Textural da Mordenita (HENRIQUES, 1994).....	70
Tabela 5.3 – Efeito do tempo de equilíbrio na troca catiônica para a zeólita.....	70
Tabela 5.4 – Efeito do tempo de equilíbrio na troca catiônica para a resina.....	71
Tabela 5.5 – Quantidade de céσιο removida por grama de zeólita em função da concentração de alimentação até o ponto de ruptura.....	72
Tabela 5.6 – Quantidade de céσιο removida por grama de zeólita em função da concentração de alimentação até o ponto de exaustão	73
Tabela 5.7 – Quantidade de céσιο removida por grama de resina em função da concentração de alimentação até o ponto de ruptura.....	75
Tabela 5.8– Quantidade de céσιο removida por grama de zeólita em função da concentração de alimentação	76
Tabela 5.9– Quantidade de céσιο removida por grama de material de troca até o ponto de ruptura e ponto de exaustão	78
Tabela 5.10– Quantidade de cobalto removida por grama de material de troca até o ponto de ruptura e ponto de exaustão	78
Tabela 5.11 – Quantidade de céσιο removida por grama de material de troca em função da composição do leito até o ponto de ruptura	81
Tabela 5.12 – Quantidade de cobalto removida por grama de material em função da composição do leito de troca até o ponto de ruptura	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Circuitos primário e secundário de uma usina nuclear PWR e controles químicos.	3
Figura 2.2– Desenho esquemático do Sistema de Refrigeração do Reator de uma usina PWR	5
Figura 2.3 – Desenho Esquemático do Sistema de Controle Químico e Volumétrico.....	6
Figura 2.4 – Cadeia de decaimento radioativo para o Cs-137.....	14
Figura 2.5 – Cadeia de decaimento radioativo para o Cs-134.....	14
Figura 2.6 – Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido Convencional (BUSHART, 2003).....	18
Figura 2.7 – Tamanho relativo das partículas (BUSHART, 2003)	19
Figura 2.8 – Filtração de fluxo cruzado (BUSHART, 2003)	19
Figura 2.9 – Sistema simplificado de ultrafiltração (BUSHART, 2003)	20
Figura 2.10 – Sistema de membrana de osmose reversa (BUSHART, 2000).....	21
Figura 2.11 – Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido de Angra 1	26
Figura 3.1 – Reação de produção da resina catiônica fortemente ácida (WHEATON e LEFEVRE,2000)	29
Figura 3.2 – Desenho esquemático da estrutura fixa da resina fortemente ácida na forma hidrogenada com seus sítios de troca (WHEATON e LEFEVRE,2000)	29
Figura 3.3 – Unidades estruturais básicas das zeólitas (LUZ, 1995)	37
Figura 3.4 – Unidades secundárias de construção (MEIER e OLSON, 2001).....	40
Figura 3.5 – Unidades poliédricas das estruturas zeolíticas (BRECK,1974)	41
Figura 3.6 – Diagrama de três fases para zeólitas (PROPST <i>et al.</i> , 1988).....	43
Figura 3.7 – Cella unitária e estrutura da mordenita	45
Figura 3.8 – Estrutura porosa da mordenita à vista dos dois sistemas de canais paralelos ao eixo c (PROPST <i>et al.</i> , 1988)	45
Figura 3.9 – Posição dos íons sódio na estrutura da mordenita (MAURIN <i>et al.</i> , 2003)46	
Figura 3.10– Isotermas para troca de cátions em zeólitas (BRECK, 1974)	55
Figura 3.11 – Transferência de massa na troca iônica em leito fixo (McCABE <i>et al.</i> ,1993).....	61
Figura 3.12 – Curva de Ruptura	62
Figura 4.1 – Desenho esquemático do leito fixo	67
Figura 5.1 – Percentual de troca – reator em batelada.....	71
Figura 5.2 – Curvas de ruptura para o céσιο em função da concentração de alimentação ; colunas com zeólita; alimentação 100 ppm de Cs, 1000 ppm de Cs e 1700 ppm de Cs.....	72
Figura 5.3 – Curvas de ruptura para o céσιο em função da concentração de alimentação; colunas com zeólita; alimentação 100 ppm de Cs e 1000 ppm de Cs.....	73

Figura 5.4 – Curvas de ruptura para césio em função da concentração de alimentação; colunas com resina; alimentação 100 ppm de Cs e 1000 ppm de Cs	74
Figura 5.5– Curvas de ruptura para o césio em função da concentração de alimentação; colunas com zeólita; alimentação 100 ppm de Cs e Co e 1000 ppm de Cs e Co ...	75
Figura 5.6– Curvas de ruptura para o césio; colunas com zeólita e com resina; alimentação 100 ppm de Cs e Co	77
Figura 5.7 – Curvas de ruptura para o cobalto; colunas com zeólita e com resina; alimentação 100 ppm de Cs e Co	77
Figura 5.8 – Resultado do teste com a zeólita; alimentação 1000 ppm de Cs.....	80
Figura 5.9– Curvas de ruptura para o césio em função da composição do leite; alimentação de 100 ppm de Cs e Co.....	81
Figura 5.10 – Curvas de ruptura para o cobalto em função da composição do leite; alimentação 100 ppm de Cs e Co	83

1 INTRODUÇÃO

No início da operação das usinas nucleares, as unidades processavam seu rejeito líquido radioativo de acordo com o projeto original. Diante da necessidade de baixar os custos, as usinas nucleares começaram a avaliar novas técnicas e práticas de modo a otimizar o processo e atender aos limites radioquímicos para descarga de efluentes radioativos.

As usinas nucleares do tipo PWR (“Pressurized Water Reactor”) tipicamente produzem 1 milhão de galões de rejeito líquido radioativo por ano, sendo que algumas usinas produzem muito mais. O custo do processamento do rejeito pode exceder 1 milhão a 2 milhões de dólares por ano em uma unidade PWR típica de 800 a 1000 MW. (PROSPT *et al.*, 1988).

A melhoria na performance dos sistemas de tratamento de rejeito líquido radioativo implica na redução do volume de rejeito sólido gerado. O aumento do volume de rejeito tratado por volume de material de troca iônica reflete em redução dos custos para substituição dos leitos de troca iônica, bem como processamento e armazenamento desse material. O aumento na eficiência do processo também diminui a necessidade de reprocessamento do rejeito para que sejam alcançados os limites para descarga dos efluentes para o meio ambiente.

Normalmente, o leito desmineralizador do sistema de tratamento de rejeito líquido radioativo é substituído por uma resina nova quando a concentração de um dos radionuclídeos atinge um valor muito alto para liberação e todo o leito é considerado, então, “operacionalmente exaurido”. A experiência tem mostrado que o césio é a primeira espécie radioativa que elui de um leito desmineralizador misto (leito composto de resina catiônica e resina aniônica), sendo o mesmo o limitante do processo.

O Cs-134 e o Cs-137 são produtos de fissão com meia vida aproximada de 2 e 30 anos, respectivamente. Eles ingressam no refrigerante do reator pela fissão do urânio residual (“tramp uranium”) ou difusão através de falhas no revestimento do combustível e são transferidos para o sistema de processamento de rejeito líquido através de vazamentos do Sistema de Refrigeração do Reator ou através de drenagem de equipamentos da usina. Quando esses radionuclídeos são liberados para o meio ambiente, eles podem se concentrar em vários passos da cadeia

alimentar. Como o céσιο tem propriedades semelhantes ao potássio, no caso de ingestão desses radionuclídeos, os mesmos serão absorvidos pelas células do corpo humano do mesmo modo que o potássio. Como a maior parte do potássio se encontra no sangue, que flui por todo o corpo humano, o Cs-134 e o Cs-137 estarão distribuídos uniformemente pelo mesmo. O transporte de radionuclídeos no meio ambiente é bastante complexo e depende de condições climáticas, espécies de plantas e animais e tipo de agricultura. O caminho crítico que é mais relevante para humanos e animais depende da quantidade e do tipo de comida ingerida. O modelo de transporte desenvolvido para a usina de Angra 1 estabelece que o caminho crítico para a bioacumulação do Cs-134 e Cs-137 é a ingestão de peixes e invertebrados.

Além do risco da exposição interna, o Cs-137 também oferece riscos de exposição externa, visto que o mesmo decai, através da emissão de partículas beta, em Ba-137m (metaestável), que, por sua vez, emite raios gama energéticos para se estabilizar.

O presente estudo tem como objetivo a avaliação do uso de um material de troca iônica inorgânico para remover seletivamente céσιο, e deste modo, aumentar a capacidade de processamento dos desmineralizadores no tratamento de rejeitos radioativos, gerando uma menor quantidade de rejeitos sólidos.

Neste trabalho são comparados dois tipos de trocadores iônicos, uma resina catiônica fortemente ácida, que é o trocador normalmente utilizado no processamento dos rejeitos líquidos radiativo em usinas nucleares PWR, e uma zeólita mordenita, para remoção de céσιο de um efluente sintético que contém apenas esse cátion e um efluente contendo céσιο e cobalto, que são os principais radionuclídeos presentes em rejeitos líquidos de baixa atividade de usinas nucleares PWR.

No capítulo 2 são descritos o Sistema de Refrigeração do Reator e Sistema de Controle Químico e Volumétrico, os controles químicos empregados no Sistema Primário nas diversas condições operacionais da usina, bem como a composição química dos rejeitos líquidos radioativos produzidos por usinas do tipo PWR e os processos utilizados para tratamento desse rejeito. No capítulo 3 são descritas as propriedades e características dos dois trocadores iônicos e processos de troca iônica. No capítulo 4 são descritos o desenvolvimento experimental e análise dos resultados. No capítulo 5 são descritas as principais conclusões do trabalho.

2 TRATAMENTOS QUÍMICOS E SISTEMAS DE TRATAMENTO DE REJEITO LÍQUIDO EM USINAS NUCLEARES PWR

O condicionamento químico do Sistema Primário tem uma grande influência na composição radioquímica do rejeito líquido produzido pela usina. Um controle químico adequado reduz a quantidade de produtos de corrosão ativados gerada, a deposição dos produtos de corrosão no núcleo do reator e reduz possíveis falhas no revestimento dos elementos combustíveis, diminuindo, conseqüentemente, a concentração de espécies radioquímicas no rejeito líquido. A composição radioquímica do rejeito também dependerá da condição operacional da usina.

A figura 2.1 mostra os circuitos primário e secundário de uma usina nuclear do tipo PWR e seus controles químicos.

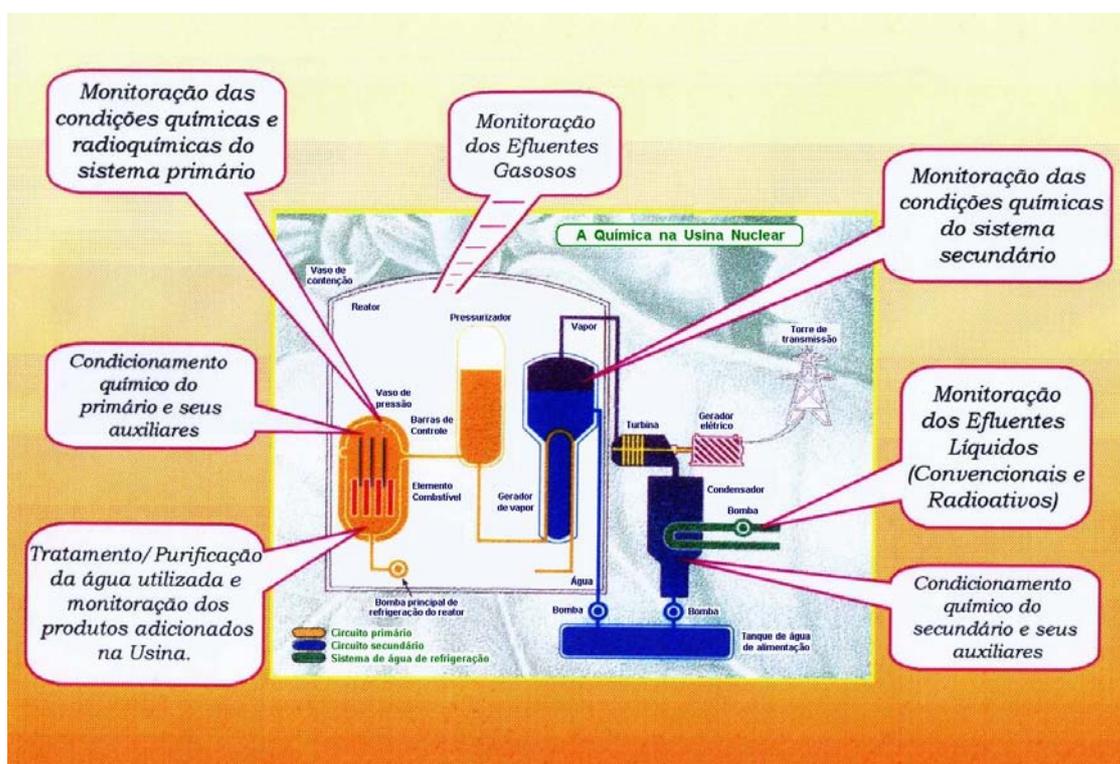


Figura 2.1 – Circuitos primário e secundário de uma usina nuclear PWR e controles químicos

Neste capítulo, são descritos o Sistema de Refrigeração do Reator e o sistema utilizado para purificação do refrigerante do reator, os controles químicos empregados nas diversas condições operacionais da usina, bem como a composição química dos rejeitos líquidos radioativos produzidos por usinas do tipo PWR. Também são apresentados os diversos processos para tratamento desses rejeitos.

2.1 Sistema de Refrigeração do Reator

Em uma usina do tipo PWR, o Sistema de Refrigeração do Reator consiste de dois, três ou quatro circuitos conectados em paralelo ao vaso do reator (figura 2.2). Cada circuito contém uma bomba de refrigeração do reator e um gerador de vapor. O Sistema de Refrigeração do Reator também possui um pressurizador, válvulas de segurança, válvulas de alívio, tanque de alívio do pressurizador e tubulações.

A principal função do Sistema de Refrigeração do Reator é transportar a energia térmica gerada no reator até os geradores de vapor, onde esta energia é transferida ao sistema secundário.

O sistema ainda tem como funções servir de barreira de contenção para os produtos de fissão formados durante operação normal da usina, transportar o veneno solúvel (boro) utilizado para controle da reatividade do núcleo, remover a energia gerada no combustível devido ao decaimento dos produtos de fissão após o desligamento do reator e atuar como moderador de nêutrons.

Os circuitos de transferência de calor são divididos em 3 trechos:

- a) perna quente – Trecho de linha entre o vaso do reator e os geradores de vapor;
- b) perna intermediária – Trecho de linha entre os geradores de vapor e as bombas de refrigeração do reator;

- c) perna fria – Trecho de linha entre as bombas de refrigeração do reator e o vaso do reator.

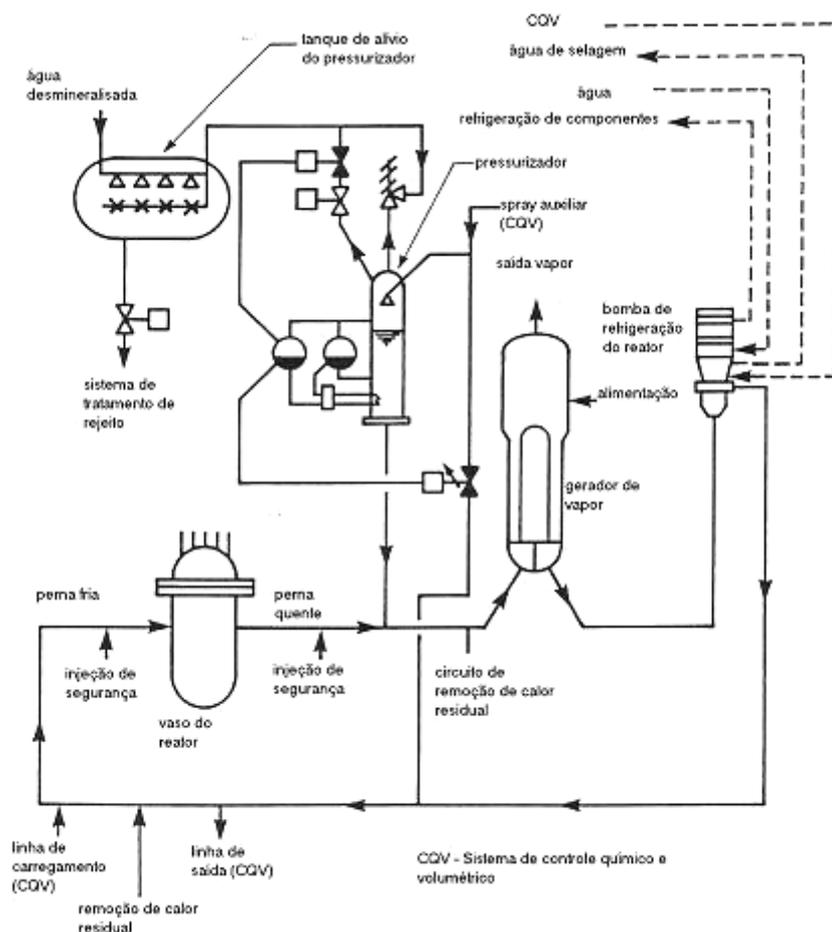


Figura 2.2– Desenho esquemático do Sistema de Refrigeração do Reator de uma usina PWR

2.2 Sistema de Controle Químico e Volumétrico

O Sistema de Controle Químico e Volumétrico (figura 2.3) está conectado à perna fria de um dos circuitos do Sistema de Refrigeração do Reator. Nesse sistema a atividade do refrigerante é purificada através da remoção de espécies radioativas (produtos de fissão e de ativação) e de contaminantes químicos.

Além da função de purificar o refrigerante do reator, o Sistema de Controle Químico e Volumétrico tem as seguintes funções:

- a) manter as características químicas do refrigerante do reator através da adição de produtos químicos;
- b) ajustar a concentração de boro no refrigerante do reator;
- c) possibilitar o enchimento e drenagem do Sistema de Refrigeração do Reator;
- d) manter o nível programado de água no pressurizador;
- e) manter o fluxo de água de selagem para as bombas de refrigeração do reator.

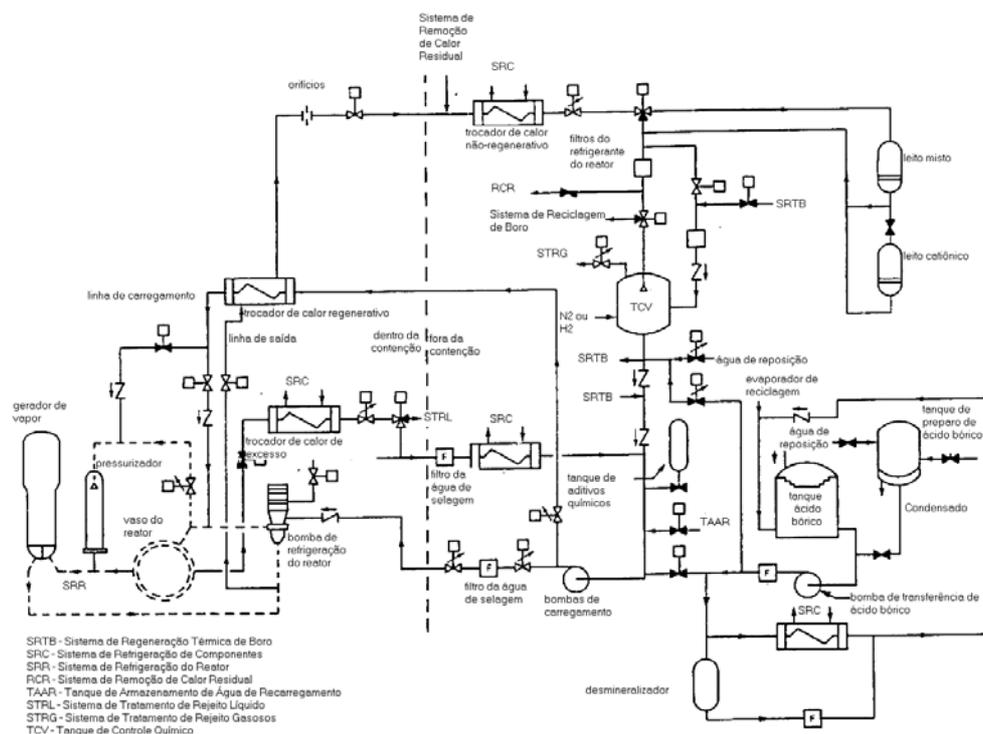


Figura 2.3 – Desenho Esquemático do Sistema de Controle Químico e Volumétrico

2.2.1 Sistema de Purificação do Refrigerante do Reator

O Sistema de Purificação do Refrigerante do Reator é projetado para remover as impurezas, produtos de corrosão e espécies radioativas durante operação e desligamento da usina. Nesse sistema, o refrigerante do reator passa através de filtros e desmineralizadores, depois que sua temperatura e pressão são reduzidas. Os componentes desse sistema são de aço inoxidável austenítico.

O projeto típico desse sistema inclui dois ou mais filtros de cartucho, um em serviço e os outros em reserva; dois leitos mistos de resina e um leito catiônico. A maioria das usinas nucleares tem filtros após os desmineralizadores.

O sistema de purificação é projetado para remover impurezas iônicas solúveis e filtrar material em suspensão. Normalmente, um leito misto, com resina catiônica na forma litiada e resina aniônica na forma borada, é utilizado para remover as impurezas solúveis.

Como o lítio é produzido principalmente pela reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ e a diluição rotineira do Sistema de Refrigeração do Reator não é suficiente para manter a concentração de lítio dentro dos valores especificados, um leito catiônico não litiado ou um leito misto não litiado é periodicamente colocado em serviço para manter a concentração de lítio dentro dos limites operacionais.

Perto do fim do ciclo, quando o controle de boro no Sistema de Refrigeração do Reator pela diluição pode produzir um rejeito líquido excessivo, um trocador aniônico ou um Sistema de Remoção Térmica de Boro pode ser usado.

Durante o desligamento/resfriamento da usina, o leito catiônico ou o leito misto não litiado é geralmente colocado em serviço para reduzir a concentração de lítio do Sistema de Refrigeração do Reator e remover Co-58, Co-60 e níquel que são liberados. Se uma falha de combustível significativa ocorrer, uma resina catiônica na forma hidrogenada deve ser usada para remover Cs-134 e Cs-137, já que a resina litiada tem pouca afinidade pelo cézio. Essa resina também removerá lítio, e adições do mesmo podem ser necessárias para mantê-lo dentro da faixa operacional.

2.3 Controles Químicos do Sistema Primário

Durante a operação em potência, o refrigerante do reator é mantido levemente alcalino com pH na temperatura do Sistema Primário variando de 6,9 até 7,4. Isto é facilmente conseguido utilizando baixas concentrações de hidróxido de lítio para neutralizar o efeito do ácido bórico, que é um ácido muito fraco nas temperaturas de operação. Além do controle de pH, um excesso de hidrogênio (H_2) é mantido para minimizar a formação de espécies oxidantes criada pela radiólise da água e para combinar com o oxigênio proveniente das diversas fontes de reposição de água.

Esta condição alcalina-redutora é mantida para minimizar a corrosão dos materiais do Sistema de Refrigeração do Reator, minimizar a corrosão do encamisamento do combustível e minimizar a deposição de produtos de corrosão no combustível.

Para manter as condições químicas durante a operação do reator os seguintes produtos químicos são adicionados ao Sistema Primário:

- a) hidrogênio (H_2) é introduzido no refrigerante do reator, através do tanque de controle volumétrico (TCV), para reduzir a corrosão, frear a dissociação da água, converter todo o oxigênio dissolvido em água e prevenir a formação de ácido nítrico. A dissolução do hidrogênio no refrigerante é feita pelo borrifamento do refrigerante na atmosfera de H_2 mantida no TCV;
- b) hidróxido de lítio é introduzido no refrigerante do reator através do Tanque de Adição Química do Sistema de Controle Químico e Volumétrico e tem a finalidade de controlar o pH do refrigerante para reduzir a corrosão e minimizar a deposição de produtos de corrosão nas superfícies de troca de calor;
- c) ácido bórico é introduzido no tanque de controle volumétrico ou na sucção das bombas de carregamento para controle de reatividade do núcleo.

O estado químico do refrigerante muda drasticamente durante o desligamento e resfriamento da unidade devido a diversos fatores. Em primeiro lugar, o ácido bórico se torna um ácido muito mais forte com a diminuição da temperatura. Segundo, a concentração de ácido bórico é aumentada para compensar o aumento de reatividade inerente ao resfriamento e até mesmo promover uma margem de reatividade negativa no desligamento a frio. Os dois fatores causam a queda de pH para a faixa de 4 a 5. Além disso, após a remoção de hidrogênio dissolvido, antes da abertura da tampa do vaso do reator para recarregamento, espécies oxidantes radioliticamente produzidas tais como peróxido e oxigênio passam a estar presentes, levando a uma condição ácida e oxidante. A mudança das condições de redutora e alcalina (operação em potência) para oxidante e ácida (desligamento), combinada com a própria mudança de temperatura, implica em um choque químico severo para os depósitos de produtos de corrosão que se encontram em equilíbrio nas condições normais de operação. Uma conseqüência é a solubilização dos radiocobaltos, particularmente Co-58, a partir de depósitos nos internos do núcleo.

As condições químicas durante a partida são quase iguais às do desligamento, porém em ordem inversa. A solubilização dos produtos de corrosão decresce com o aumento da temperatura e pH durante a partida da unidade.

Durante as fases ácida-oxidante e ácida-redutora da partida, a taxa de purificação do refrigerante do reator é mantida mais alta possível para remoção dos produtos de corrosão e ativação solúveis, reduzindo a deposição dos mesmos durante o aquecimento e aumento do pH.

Depois de completar o processo de recarregamento e na preparação para o aquecimento inicial, o reator está normalmente saturado com ar a temperatura

ambiente, concentração de boro de 2000 ppm, menos de 0,1 ppm de lítio e pH em torno de 4,7.

A fase ácida-redutora é iniciada quando o reator é aquecido sem adição de lítio e reduz-se a concentração de oxigênio. Nesta fase pode ocorrer solubilização de óxidos de Ni e Co.

Os produtos de corrosão e ativação, solubilizados nas fases ácida-oxidante e ácida-redutora da partida/aquecimento da unidade, podem precipitar quando a condição alcalina-redutora é estabelecida.

Inicialmente, o excesso de oxigênio atmosférico é removido mecanicamente. No processo de “vent” dinâmico, as bombas de refrigeração do reator são ligadas por períodos curtos. A circulação do refrigerante faz com que o ar retido nos lugares mais altos do circuito e nos geradores de vapor seja levado para o vaso do reator, onde o ar pode ser retirado.

O tratamento do refrigerante do reator com hidrazina é usado para eliminar o oxigênio dissolvido, enquanto a usina está sendo aquecida de 65 a 121°C. O tratamento com hidrazina é mais eficiente para baixas concentrações de oxigênio (poucos ppm), ou seja, para eliminar oxigênio residual remanescente do processo mecânico. A reação entre o oxigênio e a hidrazina é mostrada abaixo:



Após ter sido confirmado que o oxigênio no TCV foi reduzido para < 2%, calcula-se a quantidade de hidrazina que deve ser adicionada e o tratamento é iniciado.

Após reduzir a concentração de oxigênio para < 2000 ppb, o aquecimento do refrigerante poderá ser reiniciado de 82 até 121°C.

O tratamento com hidrazina estará completo quando o oxigênio dissolvido no refrigerante for reduzido para ≤ 100 ppb, e a temperatura do refrigerante, então, poderá ser elevada acima de 121°C.

Durante o aquecimento para retorno à operação, uma concentração de pelo menos 1 ppm de lítio é estabelecida no refrigerante a 177°C.

Durante o processo de aumento de temperatura de 121°C até a temperatura de operação, a atmosfera de nitrogênio do TCV é trocada para hidrogênio, e a concentração de hidrogênio dissolvido aumenta no refrigerante até atingir o limite para criticalidade ($15\text{cm}^3/\text{kg}$ de H_2O).

Após a criticalidade, a concentração de hidrogênio deverá ser elevada para a faixa de 25 a $50\text{ cm}^3/\text{kg}$ de H_2O . O excesso de hidrogênio mantido no refrigerante do reator reagirá com o oxigênio proveniente da radiólise da água e da água de reposição.

2.4 Características do Rejeito Líquido

O rejeito líquido contém várias espécies químicas, entre elas sódio de sabão e detergentes usados na lavanderia, magnésio e cálcio dos poços de dreno dos pisos, boro do refrigerante do reator, cloreto da água de serviço, e orgânicos de sabão e óleos.

Além das espécies químicas, o rejeito líquido contém espécies radioativas que devem ser removidas antes da sua liberação para o meio ambiente. As principais espécies radioativas que devem ser removidas são Cs-134, Cs-137, Co-58, Co-60 e I-131.

As concentrações das espécies radioativas são extremamente menores do que as das espécies químicas.

A tabela 2.1 mostra valores médios típicos dos radioisótopos no rejeito líquido de baixa atividade de usinas tipo PWR.

Tabela 2.1 – Valores médios típicos das atividades em rejeitos líquidos de usinas PWR (JACOB, 1987)

Radionuclídeo	Atividade ($\mu\text{Ci/g}$)
Cr-51	1,4E-04
Mn-54	1,8E-05
Co-58	8,0E-04
Co-60	2,5E-04
I-131	1,8E-04
Cs-134	1,0E-03
Cs-137	1,5E-03

Os principais modos de produção das espécies radioativas presentes nos rejeitos líquidos são a fissão de materiais físeis, ativação de produtos de corrosão e ativação de impurezas contidas na água de refrigeração do reator.

Produção de Cs-134 e Cs-137

Um núcleo, pelo processo da fissão, normalmente se divide em dois núcleos de massas diferentes. Os fragmentos da fissão térmica do U-235 têm provavelmente seu número atômico entre 30 e 66 e sua massa atômica entre 72 e 161. Esses produtos de fissão sofrem decaimento beta para núcleos de mesma massa e número atômico maior, até atingirem uma condição estável. Em média um fragmento necessita de três decaimentos betas para atingir a estabilidade.

Os produtos de fissão podem ser introduzidos na água do reator de dois modos:

- a) através da fissão de impurezas de urânio presentes no encamisamento do elemento combustível, do urânio residual presente na superfície do revestimento do elemento combustível proveniente do processo de fabricação dos mesmos e do urânio remanescente de falhas no revestimento combustível ocorridas em ciclos anteriores;
- b) liberação de produtos de fissão do combustível através de falhas no encamisamento dos elementos combustíveis.

Quando o combustível é fabricado, as pastilhas de óxido de urânio são colocadas dentro de um encamisamento projetado para conter todos os produtos de fissão. Este encamisamento é feito normalmente de zircaloy.

Durante a fabricação do combustível, parte do óxido de urânio deposita-se na superfície do encamisamento na forma de um pó fino. Uma vez fabricadas, as varetas são limpas para remoção desse óxido. Caso algum resíduo de óxido de urânio fique inadvertidamente na superfície do encamisamento, esse material se fissionará e os produtos de fissão estarão em contato direto com o refrigerante do reator. O limite típico para atividade alfa de urânio enriquecido na superfície do zircaloy é de 0,01dpm/cm².

O zircaloy normalmente apresenta tipicamente 1 ppm de urânio natural como impureza.

Grande parte dos produtos de fissão produzidos no combustível permanece nas pastilhas de dióxido de urânio (UO₂). Entretanto, uma pequena fração dos produtos de fissão mais voláteis, particularmente gases nobres e halogênios, tende a difundir da matriz do combustível para o espaço vazio entre as pastilhas e o encamisamento. No

caso de ocorrência de um defeito no encamisamento do elemento combustível, esses produtos de fissão que estão no espaço vazio da vareta serão liberados para o refrigerante do reator através da falha do encamisamento. A atividade no refrigerante do reator produzida por esse tipo de mecanismo é consideravelmente maior que a gerada pelos dois mecanismos descritos acima.

O céσιο 137 é um produto de fissão. Ele possui uma meia-vida de 30,17 anos e uma produção de fissão acumulada de 6,19% do U-235 e 6,60% do Pu-239. A figura 2.4 mostra a cadeia de decaimento radioativo para o Cs-137 (CHENG,2003).

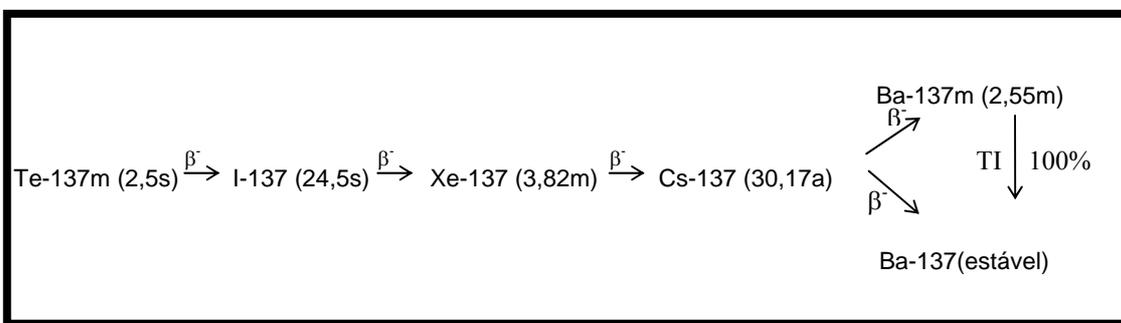


Figura 2.4 – Cadeia de decaimento radioativo para o Cs-137

Como pode ser observado na cadeia de decaimento dos isótopos de massa 133 e 134 (figura 2.5), o Xe-134, que seria o precursor do Cs-134 na cadeia de decaimento é estável, e o Cs-134 é formado principalmente pela captura neutrônica do Cs-133, que é um produto de fissão estável. A produção por fissão do Cs-134 é da ordem de $8 \times 10^{-6} \%$ (CHENG,2003).

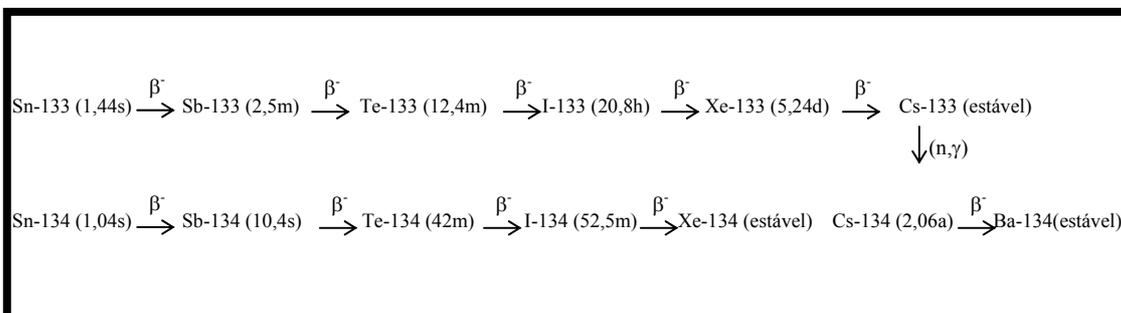


Figura 2.5 – Cadeia de decaimento radioativo para o Cs-134

Quimicamente, o céσιο é um metal alcalino, que está presente no refrigerante do reator na forma catiônica (carga positiva).

Produção de Co-58 e Co-60

Enquanto os produtos de fissão estão presentes em quantidades significativas somente quando há falhas no encamisamento do combustível, os produtos de ativação estão presentes no refrigerante do reator havendo ou não falhas no encamisamento.

Os produtos de ativação podem ser divididos em dois grupos:

- a) ativação dos produtos de corrosão;
- b) ativação de impurezas contidas no refrigerante do reator.

Tanto o Co-58 quanto o Co-60 são produtos de ativação de materiais estruturais. Qualquer sistema que está em contato com água produz uma pequena quantidade de produtos de corrosão. Em uma Usina Nuclear, pequenas quantidades de produtos de corrosão, até mesmo microgramas, podem produzir altos níveis de radiação se os produtos de corrosão se tornarem ativados no reator.

A principal fonte de produção do Co-58 é a ativação do níquel em ligas do Sistema de Refrigeração do Reator à base desse elemento, como o Inconel dos tubos dos geradores de vapor e o aço inoxidável. O Co-58 tem uma meia-vida de 71,4 dias e é produzido pela seguinte reação:



O cobalto-60 é normalmente um dos principais radionuclídeos que produzem níveis de radiação em desligamentos e resfriamento da Usina. O Co-60 tem meia-vida de 5,2 anos é produzido pela ativação do cobalto natural, presente em componentes do Sistema Primário como válvulas e alguns mecanismos de controle de barras, que é liberado para o refrigerante como produto de corrosão. O metal de cobalto natural é 100% Co-59 e é ativado pela reação abaixo:



Quimicamente o cobalto é do grupo VIII dos metais de transição e está presente no refrigerante do reator na forma iônica (Co^{+2}) ou complexada. 70 a 90% do cobalto estão dissolvidos no refrigerante do reator, sendo que o restante se encontra na forma particulada ou coloidal.

2.5 Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido em Usinas PWR

O Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido tem como função coletar e armazenar todo o rejeito líquido gerado durante operação da usina e na parada para manutenção e reabastecimento de combustível, e processar esse rejeito, de modo a remover contaminantes não desejados, para condicioná-lo para liberação ao meio ambiente dentro dos padrões estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores (CNEN e FEEMA).

Os rejeitos líquidos radioativos podem ser divididos em:

- a) rejeito líquido proveniente do sistema primário e seus sistemas auxiliares;
- b) rejeito líquido proveniente de drenos de pisos e equipamentos dos Edifícios do Reator, Combustível e Auxiliares;
- c) rejeito líquido gerado nos trabalhos da lavanderia.

As propriedades químicas e físicas dos rejeitos líquidos podem variar freqüentemente. Por exemplo, se o piso do Edifício Auxiliar estiver sendo descontaminado, o efluente do tanque de drenos do piso pode conter sólidos em suspensão e produtos químicos provenientes do produto utilizado na descontaminação. Se a usina estiver em Parada com manutenção de equipamentos, o rejeito líquido pode conter grandes volumes de drenagem de refrigerante do reator. Se um sistema de refrigeração tem um vazamento nos Edifícios do Reator ou Auxiliares, o rejeito líquido pode conter alta concentração de inibidores de corrosão.

As propriedades radioquímicas dos rejeitos líquidos também podem variar muito. Durante o desligamento e resfriamento da unidade, assim como durante a partida, o rejeito pode conter grandes quantidades de produtos de corrosão ativados. No caso de falhas no encamisamento do elemento combustível o rejeito líquido pode conter grande quantidade de produtos de fissão.

2.5.1 Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido Convencional

O processo convencional de tratamento de rejeitos líquidos de baixa atividade consiste de vários vasos em série contendo resinas catiônica, aniônica e mistas, com um filtro a montante desses vasos (figura 2.6). O elemento filtrante pode ser carvão ativado ou outros tipos de filtro como o de cartucho. Esse filtro tem a finalidade de remover sólidos em suspensão e evitar o aumento da pressão diferencial pelos leitos de resina. O aumento da pressão diferencial pode reduzir a área de superfície ativa dos meios nos leitos, diminuindo a taxa de transferência de massa, o que pode requerer que o rejeito seja reprocessado ou a troca dos meios, gastando recursos ou gerando rejeito sólido adicional.

Os meios utilizados nos vasos removem as impurezas por troca iônica, absorção ou adsorção.

Como algumas espécies radioativas na forma particulada podem ser pequenas o bastante para passar pelo sistema de processamento convencional, algumas usinas utilizam outros tipos de membranas como a ultrafiltração para remover essas partículas da ordem de submicron no lugar dos filtros convencionais e assim atingir suas metas de liberação de rejeito.

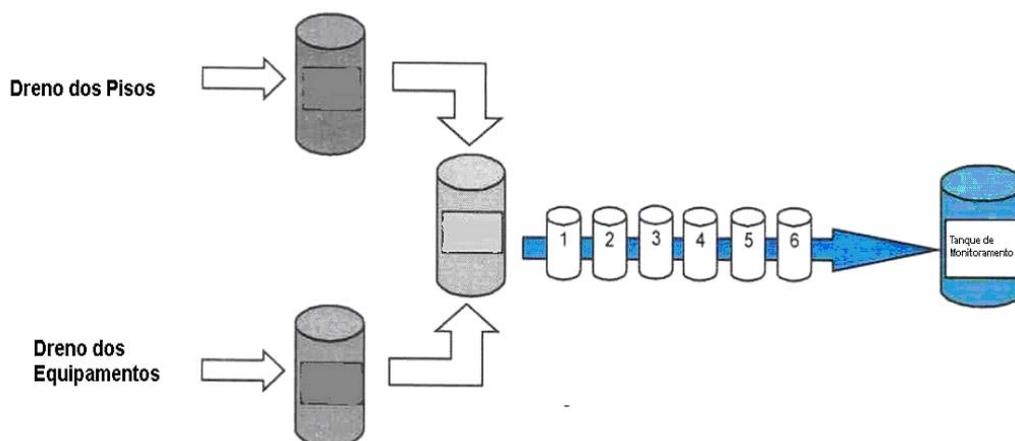


Figura 2.6 – Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido Convencional (BUSHART, 2003)

2.5.2 Processo com Ultrafiltração

O uso da ultrafiltração antes dos leitos de processo de rejeito tem a mesma finalidade que os outros elementos filtrantes dos sistemas convencionais de tratamento de rejeito líquido de baixa atividade. Entretanto o uso da ultrafiltração gera menos rejeito sólido e é capaz de remover partículas menores que os filtros de carvão ativado ou de cartucho. Alguma atividade, particularmente Co-58, pode ser da ordem de submicron ou coloidal. A ultrafiltração pode remover essa atividade, enquanto muitos sistemas convencionais podem não atingir o mesmo nível de performance (BUSHART, 2003). A figura 2.7 mostra o tamanho relativo das partículas.

O processo de ultrafiltração opera a uma pressão alta o suficiente para o fluxo permear pela membrana, mas baixa o suficiente para prevenir partículas forçantes para dentro da superfície da membrana. Em geral a taxa de permeação aumenta com o aumento da pressão trans-membrana.

Os sólidos suspensos que permanecem no tubo são chamados de “concentrado” e são recirculados para produzir uma alta velocidade axial. O fluxo do líquido paralelo à membrana tem velocidade suficiente para remover as partículas retidas na superfície da membrana (figura 2.9).

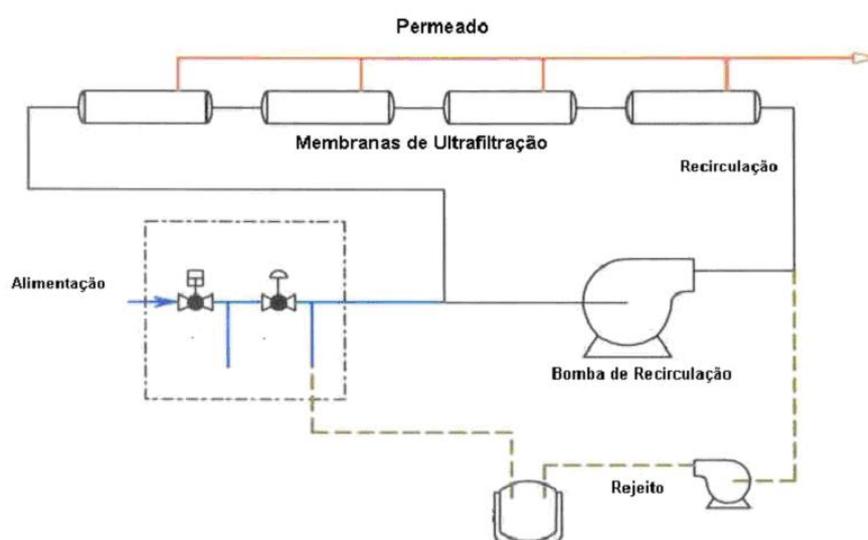


Figura 2.9 – Sistema simplificado de ultrafiltração (BUSHART, 2003)

2.5.3 Processo com Osmose Reversa

As membranas de osmose reversa são filtros com porosidade tão baixa, que conseguem remover íons dissolvidos na água. O processo de osmose reversa consiste na passagem da água bruta pelas membranas, sendo a mesma separada em dois canais: permeado e rejeito. O permeado é o canal de água tratada e o rejeito é o canal de água concentrada.

Um esquema típico de um sistema de membrana de osmose reversa para processamento de rejeito líquido de baixa atividade é mostrado na figura 2.10. Ele é composto de subsistemas (pré-tratamento, osmose reversa e pós-tratamento) e processos de suporte (evaporação e secagem do concentrado) (BUSHART, 2000).

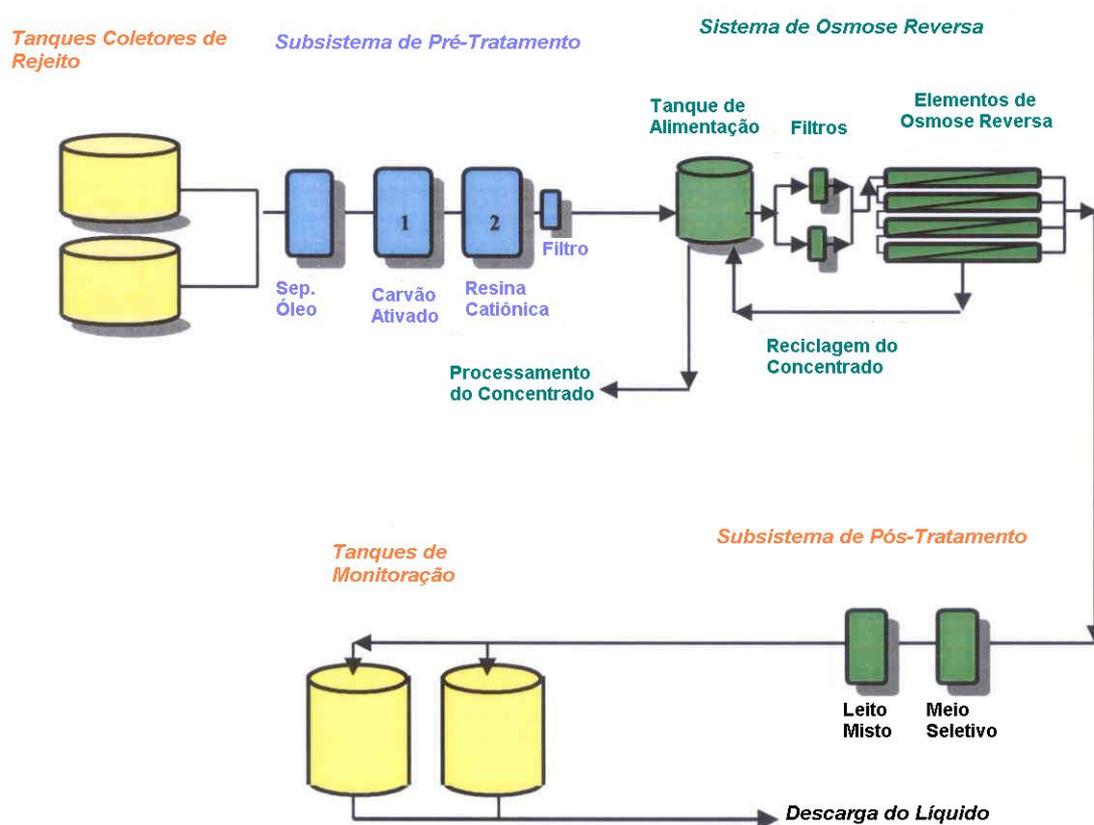


Figura 2.10 – Sistema de membrana de osmose reversa (BUSHART, 2000)

O pré-tratamento tem como finalidade a remoção de impurezas tais como óleos e graxas, sólidos em suspensão e íons específicos que podem formar compostos de baixa solubilidade no sistema de osmose reversa.

O material particulado e óleo podem ser aglomerados e capturados por um separador. O material orgânico é drenado por gravidade para um tanque de óleo usado para ser processado separadamente. O efluente é bombeado através de uma série de vasos de processo e filtros de cartucho. Um sistema típico utiliza carvão ativado no primeiro

vaso. O segundo vaso é carregado com material de troca catiônica. Depois o líquido passa por um filtro de cartucho de 1 μm para remover os sólidos em suspensão remanescentes antes de ser direcionado para o sistema de osmose reversa.

O líquido pré-condicionado entra no sistema de osmose reversa por um tanque de alimentação. O líquido é bombeado por filtros de cartuchos dispostos em paralelo. A pressão do líquido é aumentada por uma bomba “booster” para 250 a 300 psi e é direcionado para a unidade de osmose reversa.

O concentrado do último estágio de membrana é recirculado para o tanque de alimentação para reprocessamento. O líquido purificado que permea por cada estágio é coletado e direcionado para a seção de pós-tratamento.

Após o processamento pelo sistema de osmose reversa, o líquido flui através de uma série de vasos de processo contendo meios de troca iônica para um polimento final. O efluente é então direcionado para tanques de monitoramento para análise e liberação.

2.5.4 Sistema de Tratamento de Rejeito Líquido Convencional com Evaporadores

A evaporação é um processo de concentração na qual o rejeito é aquecido. A água é evaporada até restar um concentrado contendo boro e os radionuclídeos presentes no rejeito. Esse concentrado resultante tem um volume muito menor que o rejeito inicial. Ele é encapsulado em tambores especiais, que são armazenados em depósitos.

O sistema para processamento de rejeitos líquidos radioativos da usina Angra 1 (figura 2.11) está descrito a seguir.

O sistema de tratamento de rejeito líquido em Angra 1 consiste principalmente de quatro grandes tanques de armazenamento de rejeito, o tanque de espera de reciclagem de boro 1 e 2 (TERB), o tanque de drenos de pisos (TDP) e o tanque de espera de rejeitos (TERj); dois evaporadores, um de reciclagem e um de rejeito; dois tanques de monitoramento de rejeito e um leito de troca iônica ligado a esses dois tanques.

O rejeito líquido gerado no Edifício do Reator (ERE), no Edifício do Combustível (ECB) ou em um dos Edifícios Auxiliares é coletado em um ou mais poços coletores de drenos, existentes na elevação inferior desses edifícios. Esses coletores têm capacidade média de 3000 L e são usados para armazenamento temporário desses efluentes. A partir desses coletores, o rejeito líquido pode ser transferido por bombas centrífugas para o tanque de espera de rejeitos (TERj) ou para o tanque de drenos de pisos (TDP).

O rejeito contido nesses dois tanques pode ter contaminações químicas e radioquímicas que impedem sua liberação direta para o meio ambiente sem antes condicioná-lo de modo a atender aos limites estabelecidos pelas normas.

O rejeito líquido contido no tanque de espera de rejeito (TERj) é processado no evaporador de rejeitos. Antes do seu processamento, as condições químicas e radiológicas do rejeito são determinadas, bem como o tempo necessário de processamento do rejeito no evaporador. O líquido é evaporado até que a concentração de boro de 21000 ppm (12% de ácido bórico) seja atingida no fundo do evaporador. Esse concentrado é transferido para tambores especiais, que são, então, armazenados em um depósito, enquanto o destilado gerado no processo é direcionado para um dos dois tanques de monitoramento de radiação, normalmente para o TMR-2. Dependendo do nível de atividade radiológica do efluente líquido

contido no TMR, ele é recirculado através do leito de troca iônica para remoção adicional de contaminantes. Depois que o rejeito líquido atinge os valores químicos e radioquímicos estabelecidos nas normas para liberação, o mesmo é descarregado para o meio ambiente.

O líquido contido no tanque de drenos de pisos (TDP), que armazena os rejeitos aerados não tritiados e não recicláveis, dependendo de suas condições químicas e radiológicas, pode ser liberado diretamente para o meio ambiente ou pode ser processado no evaporador de rejeito ou através da recirculação pelo leito trocador de íons, da mesma forma descrita para o processamento do rejeito do TERj.

O líquido tritiado aerado e desaerado procedente do sistema primário e seus sistemas auxiliares são coletados no tanque de espera de reciclagem de boro (TERB). A partir desse tanque, o líquido é recirculado através de leitos de troca iônica para remoção de lítio e outros contaminantes químicos que possam estar presentes (Ca, Mg, Cl, F, SiO₂, etc) e então, é direcionado para o evaporador de reciclagem. O líquido é evaporado até que a concentração de 4% de ácido bórico seja atingida no fundo do evaporador. Esse concentrado é transferido para os tanques de armazenamento de boro 1 e 2 (TAB). O destilado gerado no processo pode ser reaproveitado dependendo de suas condições químicas, sendo direcionado para o tanque de armazenamento de água de reposição (TAAR), entretanto, normalmente, o mesmo é transferido para um dos dois tanques de monitoramento de radiação, preferencialmente para o TMR-2, devido à concentração de oxigênio dissolvido e outros contaminantes no destilado.

O rejeito líquido gerado nos trabalhos da lavanderia é armazenado em um reservatório próprio, o tanque de lavanderia e chuveiros quentes (TLCQ). Esse tipo de rejeito normalmente contém baixo nível de impureza e radiação e é transferido do TLCQ para o tanque de monitoramento de radiação 1 (TMR1) para determinação de suas

condições químicas e radiológicas e posterior liberação ao meio-ambiente. Eventualmente, esse rejeito pode apresentar contaminação radiológica acima do limite permitido pelas normas para liberação para o meio ambiente. Então, ele é processado no evaporador de rejeitos da mesma forma que o rejeito do TERj, porém com alguns cuidados adicionais devido à presença de sabão e detergentes utilizados na lavagem das roupas. Esse rejeito devido às condições químicas não é processado no leito desmineralizador dos tanques de monitoramento.

Há também um subsistema coletor de efluentes, denominado Sistema de Drenos do Refrigerante do Reator, que acomoda extravasamentos tritados desaerados procedentes do Sistema Primário e seus sistemas suporte. Sua finalidade é recolher os efluentes do primário, resfriá-los e transferi-los a um outro ponto da unidade conforme a condição de operação da usina. Em condições normais de operação à potência, a fonte principal para o tanque de drenos do refrigerante do reator (TDRR) é o extravasamento dos selos 2 e 3 das bombas de refrigeração do reator. O nível do tanque é controlado entre 20% e 38 %, sendo o excesso desviado para um dos dois tanques de espera de reciclagem de boro (TERB). Em outras condições de operação da unidade, como, por exemplo, parada para reabastecimento de combustível ou manutenção, o conteúdo do TDRR é direcionado para o TERj para seu processamento e posterior liberação para o meio ambiente, ou é direcionado para a sucção da bomba de purificação da água de recarregamento.

3 TROCADORES IÔNICOS

3.1 Resinas de Troca Iônica

As resinas de troca iônica são materiais orgânicos, normalmente sólidos porosos que contêm espécies iônicas fixas (sítios de carga eletrostática fixos) e contra-íons móveis.

Toda a resina, com exceção do contra-íon móvel, é inerte no processo de troca iônica.

Os materiais contendo íons com carga positiva (cátions) como contra-íons são chamados de material de troca catiônica, ou seja, removem íons de carga positiva da solução. Já os materiais contendo íons com carga negativa (ânions) como contra-íons são chamados de material de troca aniônica, ou seja, removem íons de carga negativa da solução.

Quimicamente, ambos os tipos de resina são similares e pertencem a um grupo de compostos chamados polímeros, que são moléculas extremamente grandes que são formadas pela combinação de várias moléculas de um ou dois compostos em uma estrutura que se repete e produz longas cadeias.

As resinas catiônicas fortemente ácidas são produzidas pela sulfonação da cadeia de divinil-estireno. Essas cadeias, que são usadas como espinha dorsal da maior parte das resinas de troca iônica, são produzidas por polimerização. Quando um monômero como o estireno é copolimerizado com um monômero similar tal como o divinilbenzeno, que possui dois grupos funcionais, um polímero com ligações cruzadas é formado. O divinilbenzeno é quem liga as porções de estireno no polímero. Tipicamente, 8 a 12% de divinilbenzeno são adicionados para se obter 8 a 12% de ligações cruzadas (“crosslinking”).

Dependendo do modo que essas cadeias são polimerizadas, produzem-se as resinas tipo gel ou as resinas macroporosas.

Se apenas os dois monômeros, divinilbenzeno e estireno, são polimerizados, produz-se um polímero esférico com longas cadeias de estireno ligadas por moléculas de divinilbenzeno. Os grãos formados desse modo são microporosos e as resinas são chamadas de tipo gel.

As resinas macroporosas são produzidas sob condições especiais. Um dos processos consiste na copolimerização do divinilbenzeno e estireno na presença de um reagente inerte. Esse reagente é um solvente para esses monômeros, mas não dissolve o polímero resultante. O polímero produzido é mais rígido e contém poros de duas faixas de tamanho bem diferentes.

Nos polímeros tipo gel a quantidade de divinilbenzeno adicionada na polimerização é a principal responsável pelas diferenças nas propriedades desses polímeros.

As resinas catiônicas são produzidas pela reação do polímero de divinilbenzeno-estireno com ácidos e/ou outros reagentes. As resinas produzidas podem ser de três tipos:

- a) Resina de troca catiônica fortemente ácida;
- b) Resina de troca catiônica fracamente ácida;
- c) Resinas quelantes.

Normalmente as resinas de troca catiônica que são usadas no tratamento de rejeito são polímeros de divinilbenzeno-estireno sulfonados (resinas de troca catiônica fortemente ácidas) e serão tratadas a seguir.

3.1.1 Resinas de troca catiônica fortemente ácidas

As resinas catiônicas fortemente ácidas são resinas plásticas obtidas pela reação do divinilbenzeno-estireno com um reagente de sulfonação, que pode ser ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorosulfônico (HSO_3Cl) e trióxido de enxofre (SO_3) (figura 3.1).

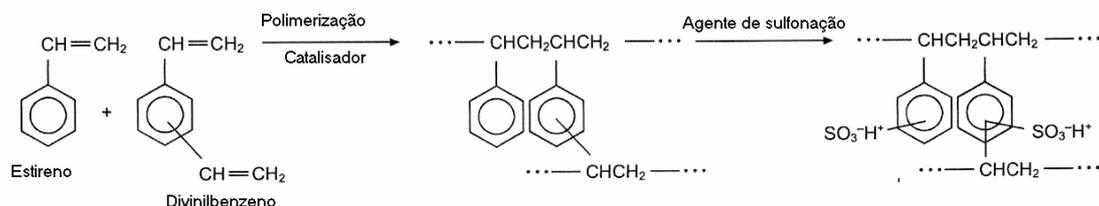


Figura 3.1 – Reação de produção da resina catiônica fortemente ácida (WHEATON e LEFEVRE,2000)

A cor do grão da resina depende do grau de sulfonação. Quanto maior a sulfonação, mais escura é a resina. Após a sulfonação, o próton (íon hidrogênio) do grupo sulfonil pode ser substituído por sódio para produzir as resinas na forma sódica. Se o próton não for substituído diz-se que a resina está na forma “hidrogenada”.

A figura 3.2 mostra um desenho esquemático da estrutura fixa da resina fortemente ácida na forma hidrogenada com seus sítios de troca.

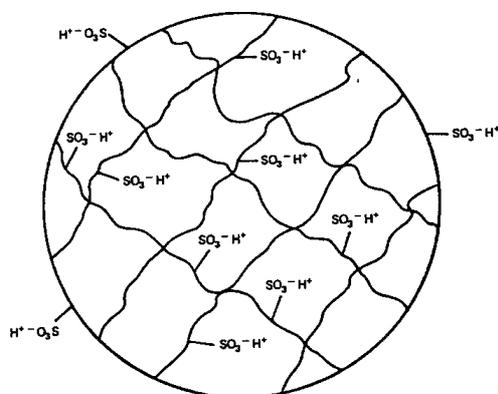


Figura 3.2 – Desenho esquemático da estrutura fixa da resina fortemente ácida na forma hidrogenada com seus sítios de troca (WHEATON e LEFEVRE,2000)

As resinas fortemente ácidas têm propriedades parecidas com o ácido sulfúrico. Elas trocam cátions em uma faixa de pH de 2 a 14. Elas podem ter estruturas tipo gel ou macroporosas, dependendo da técnica usada para produção do polímero. As resinas tipo gel possuem somente microporos, enquanto as macroporosas têm micro e macroporos (PROPST *et al.*, 1988).

3.1.2 Propriedades de Troca Iônica das Resinas

a) Ligações Cruzadas (“crosslinking”)

A quantidade de ligações cruzadas depende das proporções utilizadas dos monômeros no passo de polimerização. A faixa comum de ligações cruzadas é de 4 a 16%. As propriedades que estão relacionadas às ligações cruzadas são:

- teor de umidade

Os grupos ácidos sulfônicos atraem água, que é mantida dentro das partículas de resina. O teor de umidade é uma propriedade física das resinas de troca iônica que depende do grau de ligações cruzadas. Quanto maior o grau de ligações cruzadas, menor o teor de umidade da resina;

- capacidade

Quanto maior o grau de ligações cruzadas, mais difícil se torna a introdução de grupos funcionais adicionais no polímero. A sulfonação ocorre após a produção do polímero, sendo que os grupos ácidos sulfônicos são introduzidos dentro e na superfície das partículas de resina. Poucos grupos funcionais são introduzidos dentro das partículas de resina quando a mesma possui alto grau de ligações cruzadas. Logo, a capacidade total diminui um pouco na base seca (meq/g). A situação é invertida quando a base úmida é usada para medir a capacidade de troca iônica da resina. Embora se tenha

introduzido menos grupos funcionais nas resinas com alto grau de ligações cruzadas, esses grupos estão menos distanciados, devido à redução no teor de água das partículas, causada pelas ligações cruzadas adicionais. A capacidade na base volumétrica (meq/mL) aumenta com o aumento do grau de ligações cruzadas;

- taxa de equilíbrio

As reações de troca iônica são reversíveis, com condições diferentes de equilíbrio para cada íon. O grau de ligações cruzadas influencia no tempo requerido para um íon alcançar o equilíbrio. Uma resina com alto grau de ligações cruzadas é mais resistente à difusão dos íons pela mesma, fazendo com que o tempo requerido para atingir o equilíbrio seja muito maior. Em geral, quanto maior o íon ou molécula difundido pela partícula de troca iônica, ou quanto maior o grau de ligações cruzadas do polímero, maior será o tempo necessário para alcançar a condição de equilíbrio.

b) Tamanho das partículas

O tamanho das partículas de resina é controlado durante a polimerização. As propriedades das resinas trocadoras de íons que estão ligadas ao tamanho das partículas são:

- taxa de equilíbrio

O tamanho da partícula da resina de troca iônica influencia no tempo requerido para estabelecer a condição de equilíbrio. Existem dois tipos de difusão que devem ser considerados no equilíbrio da troca iônica. O primeiro tipo é a difusão pelo filme, ou seja, é o movimento dos íons da solução circundante para a superfície da partícula de troca iônica. O segundo tipo é a difusão interna, que é o movimento dos íons da superfície para o interior das partículas. A difusão pelo filme é normalmente o passo controlador da reação em soluções diluídas, enquanto a difusão interna é quem controla a reação quando se utilizam soluções mais concentradas. O tamanho da

partícula de troca iônica afeta tanto a difusão pelo filme quanto à difusão interna. Uma partícula com mesh maior apresenta maior área de superfície para a difusão pelo filme. Ela também contém um volume menor pelo qual um íon tem que difundir. Logo uma partícula menor diminui o tempo requerido para alcançar o equilíbrio;

- taxa de fluxo

O processo de troca iônica é normalmente conduzido em colunas com as resinas apoiadas em um suporte apropriado. O líquido pode ser processado tanto de baixo para cima como de cima para baixo. As partículas esféricas resistem ao fluxo do líquido por elas e em volta delas. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a resistência contra qual o líquido terá que fluir. Essa resistência cresce rapidamente quando partículas menores que as de 100 mesh são usadas na troca iônica.

3.1.3 Aplicações Industriais das Resinas de Troca Iônica

A introdução de resinas trocadoras iônicas orgânicas em 1935, resultou da síntese de polímeros orgânicos, através da reação de condensação entre o fenol e o formaldeído, contendo grupos sulfônicos ou aminas, que podiam ser usados para troca reversível de cátions ou ânions. Algumas das aplicações industriais das resinas de troca iônica estão listadas a seguir (DOFNER, 1972, PROPST *et al.*, 1988, WHEATON e LEFEVRE, 2000):

- a) abrandamento de água – O abrandamento de águas é a principal aplicação das resinas de troca iônica. A passagem da água por rochas sedimentares faz com que os íons mais comuns nas águas naturais sejam o cálcio e magnésio. Estes cátions, quando se encontram em altas concentrações, são responsáveis pela dureza da água. O abrandamento de água envolve a troca de cálcio e magnésio pelo sódio da resina. Tipicamente, a água dura passa por um leito de resina catiônica na forma sódica;

- b) dealcalinização – muitos processos industriais requerem que a dureza e a alcalinidade sejam removidas da água bruta antes que ela seja usada em processos. Um dos principais processos envolvendo troca iônica que é usado para dealcalinização é a remoção de sólidos da água bruta passando a mesma por um leito de resina catiônica fracamente ácida na forma hidrogenada.
- c) desmineralização – a desmineralização por troca iônica é um processo de duas etapas envolvendo o tratamento da água com uma resina catiônica e uma aniônica. A água é passada primeiro por uma coluna com resina catiônica fortemente ácida na forma hidrogenada para trocar os cátions na solução por íons hidrogênio. O efluente da resina catiônica é passado então por um leito com resina aniônica na forma de hidróxido para substituir os ânions da solução por íons hidróxido. Alternativamente a água pode ser passada por um leito contendo resina catiônica misturada com resina aniônica;
- d) polimento de condensado – leitos simples ou mistos são usados para redução de material particulado e contaminantes dissolvidos em condensados de usinas termoelétricas;
- e) água ultrapura – a água ultrapura é essencial para a fabricação de circuitos integrados na indústria de semicondutores. Leitos simples, mistos e também osmose reversa são usados na produção de água ultrapura;
- f) dessecação – resinas de troca iônica, particularmente, resinas catiônicas fortemente ácidas na forma seca são úteis como dessecantes. As resinas exibem sua maior capacidade como dessecantes na secagem de solventes hidrofóbicos;

- g) separação cromatográfica – separação cromatográfica é um processo industrial que usa resina para separar um componente dissolvido de outro. É aplicado na indústria de açúcar para purificação de compostos como glicose, frutose e manitol;
- h) farmácia e fermentação – as resinas são úteis como carreadores para materiais medicinais. As resinas também são usadas em vários processos de fermentação e biotecnológicos;
- i) tratamento de rejeitos – os sistemas de tratamento radioativo em usinas termonucleares incluem sistemas de troca iônica para remoção de traços de radionuclídeos das águas que serão liberadas para o meio ambiente. Nesses sistemas são usados leitos mistos. As resinas também são usadas nas etapas do ciclo de obtenção do combustível nuclear;
- j) processos químicos e catálise – como as resinas são sólidos, ácidos insolúveis (mas reativos), bases ou sais, elas podem substituir álcalis, ácidos e catalisadores metálicos em reações de hidrólise, inversão, esterificação, hidratação ou desidratação, polimerização, hidroxilação e epoxidação. Uma das vantagens das resinas como catalisadores é a fácil separação dos produtos de reação;
- k) purificação – a purificação por troca iônica é usada para remover ácidos, álcalis, sais ou misturas de contaminantes de substâncias orgânicas e inorgânicas não-ionizadas ou levemente ionizadas;

- l) extração de metal, separação e concentração – em misturas aquosas ou em solventes contendo grande quantidade de um soluto desejado, as resinas de troca iônica podem ser usadas para isolar e concentrar seletivamente o soluto desejado.

3.2 Zeólitas

3.2.1 Histórico

As zeólitas são sólidos cristalinos, tridimensionais, microporosos com estruturas bem definidas que contêm alumínio, silício, e oxigênio. A seguir são apresentados alguns fatos significativos relacionados à descoberta e utilização das zeólitas.

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descobriu que a estilbita, um mineral natural, visivelmente perdia água quando aquecida. Ele nomeou essa nova classe de material de **zeólita**, que vem do Grego e significa “pedra que ferve”. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia (LUZ,1995).

A troca iônica tem sido usada industrialmente desde 1910, com o abrandamento de águas usando zeólitas naturais e depois sintéticas (WHEATON e LEFEVRE, 2000).

Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular (LUZ,1995, LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Houve pouco interesse nas zeólitas até a década de 30, quando Barrer começou a caracterização da química e estrutura das zeólitas. Seu primeiro trabalho de estudo sobre zeólitas chamado “The Sorption of Polar Gases by Zeolites” confirmou as

propriedades de peneira molecular do sólido microporoso. Seus outros estudos detalharam o primeiro método de síntese de zeólitas em laboratório, as mudanças que ocorrem na troca iônica e a propriedade de seletividade de forma, que tornava interessante seu uso em catálise.

Essas descobertas despertaram o interesse na síntese das zeólitas com seletividade de forma em catálise em companhias como a Union Carbide Corporation e Mobil Oil Corporation. Nos anos 50 e começo dos anos 60, Milton e Breck da Divisão Linde da Union Carbide Corporation desenvolveram e caracterizaram as zeólitas Linde A, X e Y, que se tornaram três das zeólitas de maior importância comercial (RUPP,1996, SHERMAN, 1999).

Em 1954, a Union Carbide Corporation começou a comercializar zeólitas sintéticas para secagem de gases refrigerantes e gás natural, e em 1959, a Union Carbide Corporation passou a comercializar um processo para separação de parafinas normais das ramificadas e um catalisador de isomerização baseado na zeólita Y (RUPP,1996, SHERMAN, 1999).

Em 1974, a Henkel introduziu a zeólita A nos detergentes, em substituição aos fosfatos que até então eram usados e são nocivos ao meio ambiente (SHERMAN, 1999).

Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas. (GIANNETTO, 1990). O uso significativo das zeólitas como trocadores iônicos só ocorreu recentemente em função do conhecimento de novas propriedades e, portanto, do desenvolvimento de novas aplicações industriais.

3.2.2 Propriedades e Características das Zeólitas

As zeólitas são materiais duros e abrasivos com uma estrutura cristalina altamente ordenada. A estrutura apresenta canais e cavidades regulares e uniformes, com dimensão de alguns ângstrons.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que tem uma estrutura tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 , unidos entre si através de átomos de oxigênios comuns. Os átomos de alumínio ou silício ocupam o centro do tetraedro, enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices (figura 3.3).

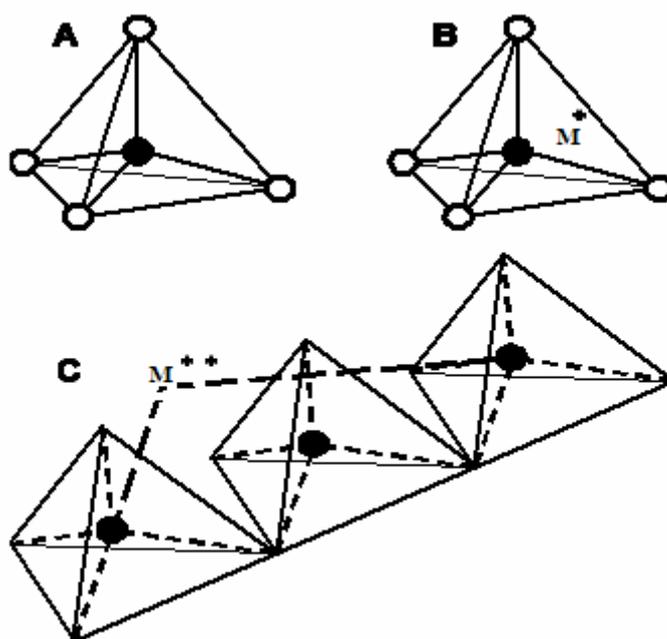


Figura 3.3 – Unidades estruturais básicas das zeólitas (LUZ, 1995)

- A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices;
- B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al;
- C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros).

Segundo a regra de Loewenstein, a distribuição de tetraedros não é totalmente aleatória em aluminossilicatos cristalinos ou amorfos. Sempre que dois tetraedros estão ligados por um oxigênio e o centro de um dos tetraedros é ocupado por um alumínio, o centro do outro tetraedro tem que ser ocupado por um silício ou por outro

cátion de eletrovalência igual ou superior a quatro, tal como o fósforo. Logo, em uma zeólita a razão de Si/Al é ≥ 1 ou a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é ≥ 2 (BRECK, 1974).

Como o alumínio é trivalente, os tetraedros de AlO_4 produzem cargas negativas na estrutura, que têm que ser compensadas por cátions, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou intercambiáveis.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (GIANNETTO, 1990)

A estrutura da zeólita, expressa pela cela unitária, que é a menor estrutura capaz de representar a zeólita, isto é, é a estrutura básica que se repete ao longo do cristal, pode ser representada por:



onde:

M = cátion de valência n

w = número de moléculas de água

x = número de tetraedros de Al por cela unitária

y = número de tetraedros de Si por cela unitária

x+y = número de tetraedros por cela unitária

O cátion de compensação geralmente é um íon dos grupos IA ou IIA (Na, K, Ca, Mg ou Ba), embora outros cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos possam também ser usados para balancear a carga da estrutura; w é o número de moles de água de hidratação, que é muito variável, e a soma $(x+y)$ indica o número total de tetraedros por cela unitária. Dependendo da estrutura zeolítica, a razão y/x varia normalmente entre 1 e 5 (BRECK, 1974).

As zeólitas sintéticas podem conter uma grande variedade de cátions de compensação (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , La^{+3} e cátions orgânicos), que são provenientes da síntese ou podem ser substituídos por troca iônica.

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o diâmetro de seus poros, conforme mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros (GIANNETTO, 1990)

Tamanho do Poro	Átomos de O que formam a abertura do poro	Diâmetro do Poro Å	Exemplos
Extra-grande	18	$9 < d$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 < d < 9$	Y, β , Mordenita
Médio	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeno	8	$3 < d < 5$	Erionita, A

Em 1968, W.M. Meier, baseado em estudos cristalográficos, apresentou uma classificação estrutural das zeólitas baseada na existência de 8 unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit-SBU) (GIANNETTO, 1990).

A unidade primária de construção das zeólitas tem a configuração de um átomo central T, normalmente de Si ou Al. As unidades de construção secundária contêm até 16T átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R). Atualmente, considera-se a existência de 20 dessas unidades (Figura 3.4) (MEIER e OLSON,2001).

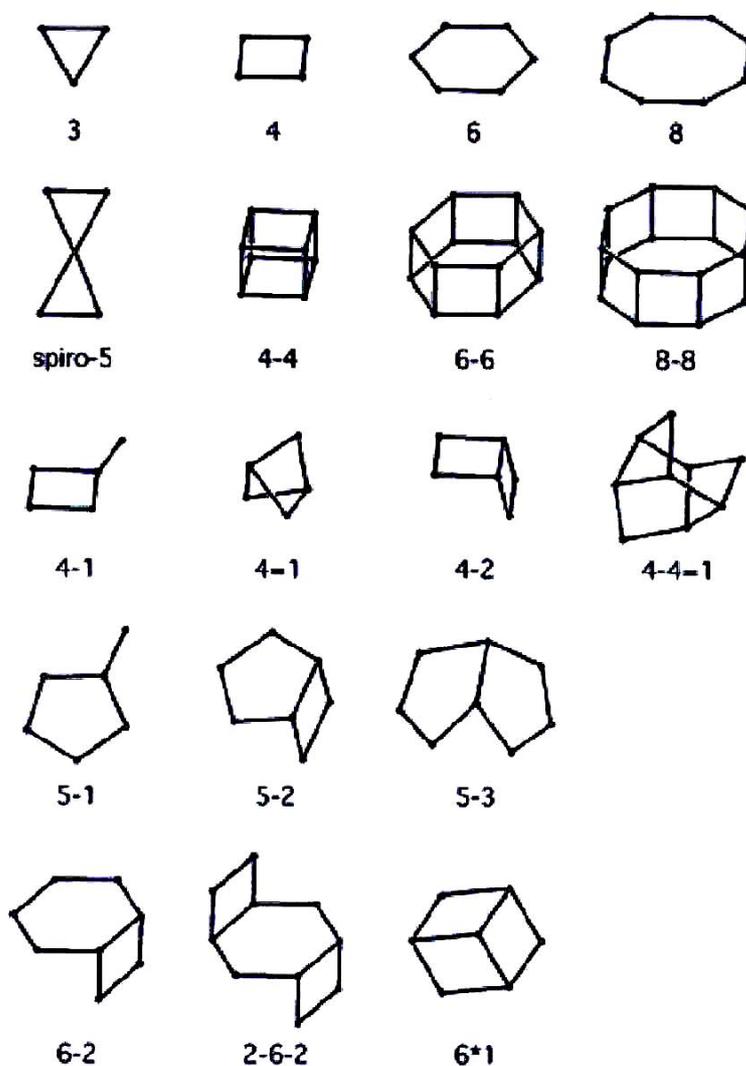


Figura 3.4 – Unidades secundárias de construção (MEIER e OLSON, 2001)

A estrutura das zeólitas pode também ser apresentada através de formas poliédricas, formadas através da união das unidades secundárias (Figura 3.5).

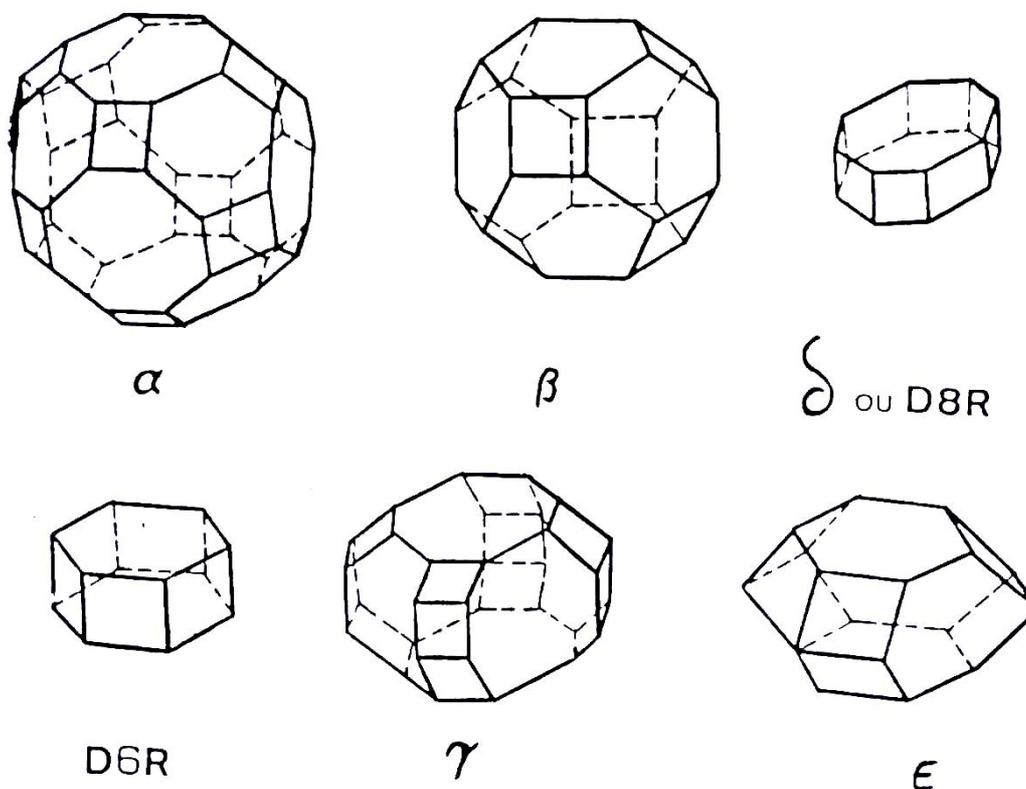


Figura 3.5 – Unidades poliédricas das estruturas zeolíticas (BRECK,1974)

As zeólitas também podem apresentar três tipos de sistema de canais:

- unidimensional ou monodimensional, onde os canais não se interceptam;
- bidimensional, onde dois tipos de canais se interceptam, cujas dimensões podem ser as mesmas ou não;
- tridimensional, onde canais em três dimensões se interceptam. Os canais podem ter todos as mesmas dimensões ou pelo menos um deles pode ter dimensão diferente dos demais.

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como (BRECK, 1974):

- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) condutividade elétrica;
- g) adsorção de gases e vapores;
- h) propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por canais e/ou cavidades. Por exemplo, a mordenita tem uma superfície interna de 400 m²/g e a clinoptilolita de 300 m²/g. Para o caso da mordenita a quantidade de SO₂ adsorvido é 47-120 mL/g (LUZ, 1995).

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.

A tabela 3.2 resume as principais características das zeólitas. Essas características dependem basicamente da estrutura e composição química de cada zeólita.

Tabela 3.2 – Características gerais das zeólitas (BRECK, 1974, GIANNETTO, 1990)

Diâmetro do poro: 2 a 12 Å
Diâmetro da cavidade: 6 a 12 Å
Densidade: 1,9 a 2,8 g/cm ³
Capacidade de intercâmbio iônico: 0 a 650 meq/ 100g
Estabilidade Térmica: 200 °C até mais de 1000 °C
Capacidade de adsorção: <0,35 cm ³ /g
Área superficial: 300 a 800 m ² /g

Os componentes químicos (sílica, alumina, metais alcalinos ou alcalinos terrosos) das zeólitas podem ser representados em um diagrama de três fases (figura 3.6), que é útil para classificar os vários tipos de zeólitas e resumir suas propriedades. Em geral, quanto maior o conteúdo de sílica, maior a estabilidade ácida da zeólita e a estabilidade térmica. Por exemplo, a mordenita, com razão de SiO₂/Al₂O₃ de 10:1 apresenta estabilidade ácida e térmica maior que a chabazita que tem uma razão de SiO₂/Al₂O₃ de 5:1. Do mesmo modo a chabazita apresenta maior estabilidade que a zeólita tipo A (PROPST *et al.*, 1988).

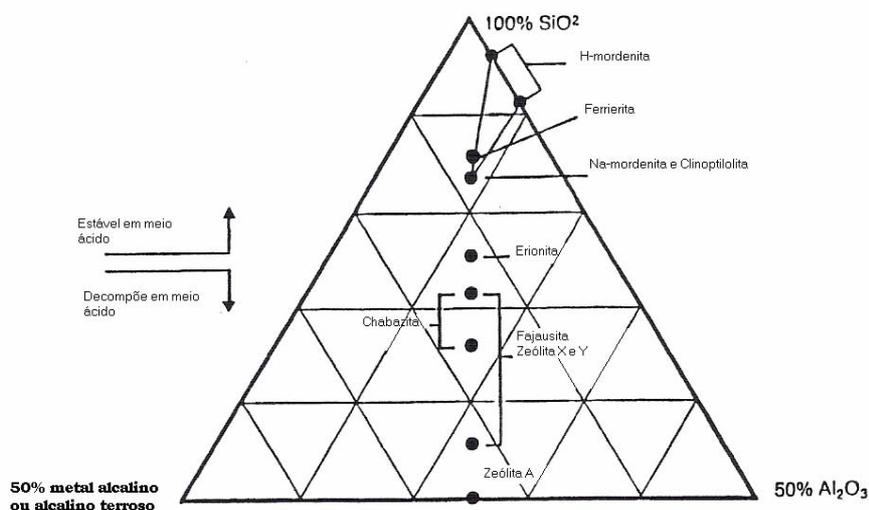


Figura 3.6 – Diagrama de três fases para zeólitas (PROPST *et al.*, 1988)

3.2.3 Mordenita

A mordenita apresenta razão de Si/Al próxima a 5, o que a torna muito resistente a tratamentos térmicos e químicos.

Sua estrutura cristalográfica foi determinada por Meier em 1962. Ela apresenta estrutura ortorrômbica com os seguintes parâmetros de cela unitária na forma sódica: $a=18,3 \text{ \AA}$, $b=20,5 \text{ \AA}$ e $c=7,5 \text{ \AA}$ (MEIER e OLSON, 2001).

Segundo a classificação de Meier, esta zeólita pertence ao grupo estrutural C_5-T_1 . A construção de sua estrutura pode ser visualizada através de unidades básicas formadas por anéis de cinco tetraedros unidos entre si por anéis de quatro tetraedros. A união dessas unidades básicas forma cadeias que ao se combinar entre si formam lâminas características da mordenita. A combinação dessas lâminas gera a estrutura tridimensional da zeólita (GIANNETTO, 1990).

A união das cadeias forma um sistema poroso constituído de três tipos de canais elípticos (figura 3.7 e 3.8) (MEIER, 2001, SISMONCIC e ARMBRUSTER, 2004):

- a) Sistema de canais grandes, paralelo ao eixo c, formado por anéis de 12 átomos de oxigênio com um diâmetro de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$;
- b) Sistema de canais pequenos, paralelo ao eixo c, formado por anéis de 8 átomos de oxigênio com um diâmetro de $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$;
- c) Sistema de canais pequenos, paralelo ao eixo b, formado por anéis de 8 átomos de oxigênio com um diâmetro de $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$.

Esses dois últimos sistemas de canais são tão pequenos que, para a maioria das moléculas de interesse, a mordenita se comporta como se o sistema poroso fosse unidimensional. A mordenita não possui grandes cavidades.

A cela unitária da mordenita contém 48 tetraedros e sua composição típica, na forma sódica e completamente hidratada, pode ser representada por:

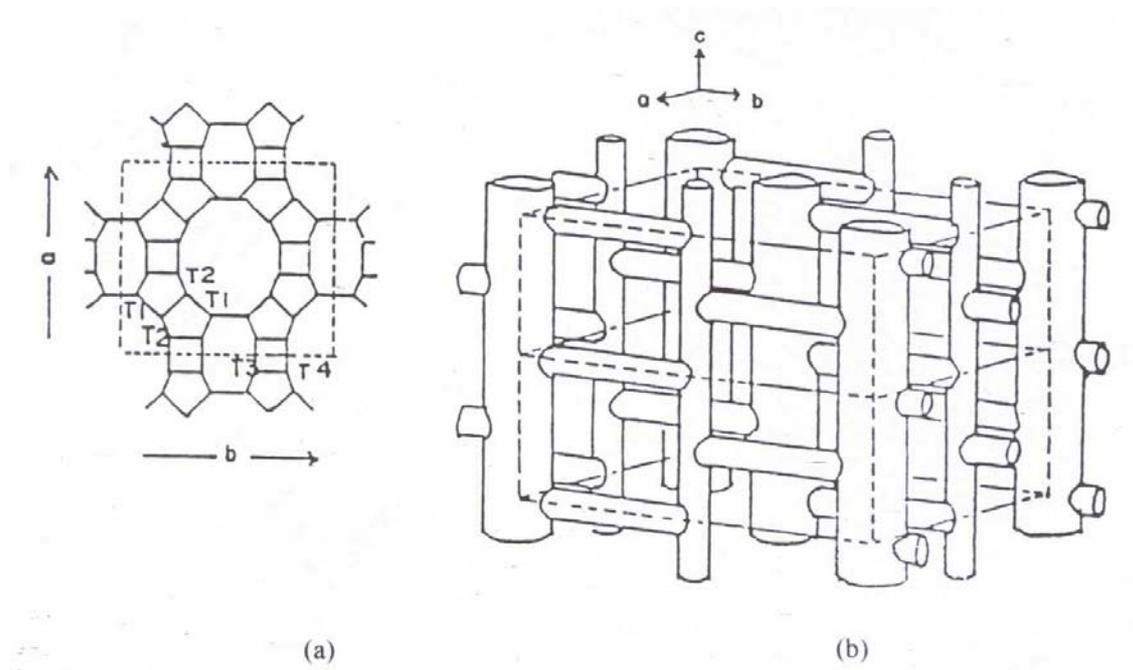


Figura 3.7 – Cella unitária e estrutura da mordenita

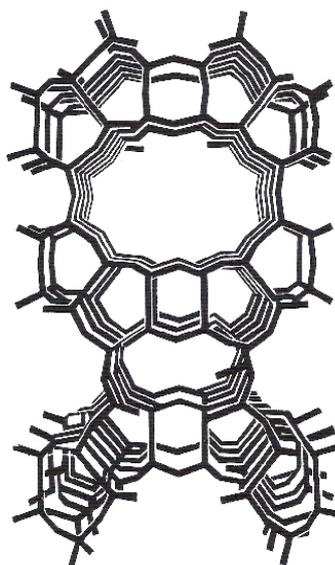


Figura 3.8 – Estrutura porosa da mordenita à vista dos dois sistemas de canais paralelos ao eixo c (PROPST *et al.*, 1988)

A figura 3.9 mostra as posições dos íons sódio (cátion de compensação) na estrutura da mordenita com razão de Si/Al=5. Quatro íons sódio estão divididos igualmente entre as posições IV e VI nos canais principais e quatro íons sódio estão localizados na posição I nos canais pequenos (MAURIN *et al.*, 2003).

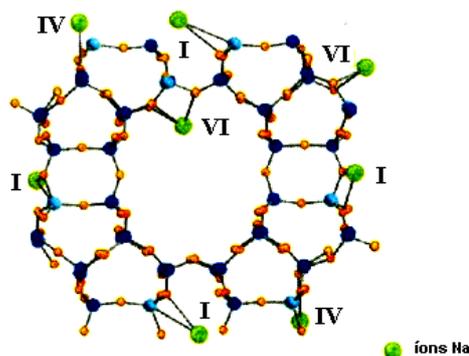


Figura 3.9 – Posição dos íons sódio na estrutura da mordenita (MAURIN *et al.*, 2003)

Em estudo realizado por Schlenker *et al.* (1978), onde foram trocados íons céσιο em uma mordenita natural, verificou-se que os íons céσιο trocados ocupam as mesmas posições que as observadas por Maurin *et al.* (2003) para o sódio.

Barrer e Townsend (1975) observaram, em um estudo onde metais de transição, dentre eles o Co^{2+} , foram trocados por íons NH_4^+ em uma mordenita sintética, que esses metais devem ocupar somente as posições nos canais principais.

3.2.4 Aplicações Industriais das Zeólitas

Desde a época dos romanos, as cinzas vulcânicas e rochas tufoas alteradas têm sido usadas na fabricação de cimento pozolânico e concreto e, no decorrer da história, em diversas partes do mundo, como agregados leves na construção civil. No entanto, só nos últimos 40 anos, as zeólitas passaram a ser identificadas na maioria desses materiais. A partir da década de cinquenta, ocorreram as descobertas de centenas de depósitos sedimentares de zeólita, motivadas pelos baixos custos de lavra desses depósitos e pela potencialidade de uso industrial da zeólita natural, a partir das propriedades físicas e químicas da sua estrutura cristalina (MUMPTON, 1999).

3.2.4.1 Principais Aplicações das Zeólitas Naturais

a) Uso dependente das propriedades de troca catiônica

A alta capacidade de seletividade de troca catiônica faz com que as zeólitas sejam especialmente úteis em controlar a concentração de cátions específicos na água, na agricultura e outras áreas.

- cultura aquática

Quando os peixes se alimentam, seus processos biológicos normais contaminam a água na qual eles vivem com amônia. As zeólitas podem ser usadas para remover essa amônia em cultura de peixes, aquários e transporte de peixes (GRIFFTHS,1987).

- agricultura

Há mais de um século que o Japão vem usando a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura. As zeólitas podem ser usadas para corrigir deficiências do solo através da liberação lenta de potássio e amônia para o mesmo. As zeólitas também são usadas para melhorar a retenção de amônia, reduzindo com isso a perda de nitrogênio dos fertilizantes, que são causadas pelo lixiviamento de nitrogênio pelo excesso de chuva ou irrigação excessiva. A capacidade de troca catiônica das zeólitas favorece a retenção de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio, pelo solo. Devido à sua alta capacidade na retenção de água, as zeólitas também são utilizadas como condicionador de solo (MUMPTON,1999, MUMPTON, 1985, GRIFFTHS,1987).

- tratamento de águas

As zeólitas naturais são usadas no tratamento de efluentes, águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia. Nos Estados Unidos várias usinas industriais utilizam zeólita, reduzindo com isso a concentração de amônia nos efluentes de 15 ppm para

2 ppm. A zeólita pode ser regenerada com salmoura, e a amônia recuperada é vendida como fertilizante. Íons metálicos tóxicos, tais como de cádmio, chumbo, arsênio e outros, também podem ser removidos de efluentes industriais com o uso de zeólitas (GRIFFTHS,1987, LUZ,1995).

- tratamento de rejeitos radioativos

A zeólita natural clinoptilolita tem sido usada para a remoção de íons radioativos de cézio (Cs-137) e estrôncio (Sr-90) provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares nos Estados Unidos, Alemanha, países da antiga União Soviética, Canadá, França etc. Quando o trocador, no caso a zeólita, atinge a saturação, ela é substituída e encapsulada em depósitos de cimento. Zeólitas natural e sintética (zeólita A) mostraram que são estáveis até sob altos níveis de radiação quando foram utilizadas na operação de limpeza após o acidente de Three Mile Island e de Chernobyl. A água radioativa foi bombeada através de colunas contendo a mistura das zeólitas e, dessa forma, removeu-se cézio e estrôncio. As zeólitas também são misturadas aos rejeitos radioativos sólidos, antes que eles sejam empacotados e armazenados em aterros subterrâneos, prevenindo que a radioatividade penetre no chão após armazenamento prolongado(MUMPTON,1999, GRIFFTHS,1987).

b) Usos em função das propriedades de adsorção de água

As zeólitas possuem alta afinidade por água e têm a capacidade de adsorver e dessorver moléculas de água sem que isso cause danos à sua estrutura cristalina. Essa propriedade torna as zeólitas úteis em dessecações e armazenamento de calor.

- dessecação

As zeólitas têm mostrado maior eficiência no controle do teor de umidade, especialmente em baixos níveis de umidade, onde outros dessecantes, tais como os géis de sílica e alumina, são menos eficientes (GRIFFTHS,1987, LUZ,1995)).

- armazenamento de calor e radiação solar

A alta adsorção de calor pelas zeólitas e suas propriedades de adsorção/dessorção permitem que as zeólitas armazenem calor para uso posterior. Elas fornecem um meio eficiente, a baixo custo, para armazenamento de calor e aplicações de refrigeração solar (GRIFFTHS,1987).

c) Usos em função das propriedades de adsorção de gases

O tamanho específico dos canais de várias zeólitas permite que esses minerais atuem como peneiras moleculares para gases e adsorvedores seletivos de gases como amônia, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor, oxigênio, nitrogênio, formaldeídos e etc.

- purificação e separação industrial de gases

A chabazita tem sido usada para purificar gás metano através da remoção de contaminantes, tais como água, SO₂, CO₂. Desde 1968 que os Estados Unidos vêm utilizando industrialmente a mordenita na adsorção de CO₂ de gás natural (MUMPTON,1999, GRIFFTHS,1987)

- controle de odor

As zeólitas têm sido utilizadas para controlar o odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico, em áreas onde se pratica a criação de animais confinados (MUMPTON,1999, MUMPTON, 1985, GRIFFTHS,1987).

- nutrição animal

A utilização de 5 a 10% de clinoptilolita e mordenita na dieta alimentar de animais (galinha, porco, bezerro) mostrou-se eficaz no ganho de peso e controle de doenças intestinais. Trabalhos realizados quanto à função bioquímica das zeólitas na nutrição

parecem indicar que a propriedade adsorvente da zeólita faz com que as moléculas do nutriente sejam retidas no sistema de digestão animal por um período mais prolongado permitindo assim, um uso mais eficiente da alimentação (MUMPTON,1999, MUMPTON,1985, GRIFFTHS,1987).

3.2.4.2 Principais Aplicações das Zeólitas Sintéticas

- detergentes

O uso de água dura tanto nos processos industriais como no uso doméstico, provoca problemas de formação de depósitos e incrustações e dificulta a ação de detergentes, já que se formam espumas e precipitados que reduzem sua eficiência. Durante muitos anos utilizou-se somente o tripolifosfato de sódio nos detergentes em pó de lavanderia para remoção do cálcio e magnésio. O fósforo, por ser um nutriente, contribui para a criação de um ambiente eutrófico. Isto, em abundância, pode resultar num crescimento rápido de algas, que por outro lado resulta em consumo excessivo de oxigênio e, finalmente, a morte das algas. A falta de oxigênio e a produção de H_2S , metano e CO_2 , gerados pela deterioração das algas, pode levar à morte de peixes e outros organismos. Por isso, na última década, o tripolifosfato de sódio vem sendo substituído, nos detergentes, por zeólitas. A zeólita A, com capacidade teórica de 7 meq/g, é particularmente eficaz na troca de íons sódio por íons cálcio na água. As zeólitas removem com maior eficiência o Ca^{+2} , porém não são tão eficientes para remover Mg^{+2} , o que faz que algum polifosfato ainda seja usado em detergentes. As zeólitas também são eficientes na remoção de outros cátions como manganês e ferro, que mesmo em pequenas quantidades podem manchar tecidos, formar depósitos em tubulações e causar corrosão (GRIFFTHS,1987).

- catálise

De modo similar à adsorção, as reações catalíticas ocorrem principalmente no interior dos canais e/ou cavidades das zeólitas. A zeólita Y, com estrutura similar à faujasita, é

uma das zeólitas mais utilizadas em catálise (componente ativo dos catalisadores de craqueamento catalítico de petróleo em leito fluido (FCC)). Entretanto, jazidas de faujazitas não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Além disso, a composição química das zeólitas naturais varia entre as diferentes jazidas e geralmente elas têm seus poros totalmente ou parcialmente bloqueados, o que prejudica seu uso em catálise. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética, exceção feita à Hungria, onde se usa a mordenita e a clinoptilolita modificada, para catalisar a isomerização do xileno (LUZ,1995). Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- a) craqueamento;
- b) hidrocraqueamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica e
- i) química inorgânica.

3.3 Processos de Troca Iônica

Uma troca iônica é uma reação química reversível onde, geralmente, íons de um líquido são trocados por íons de carga igual ligados a uma partícula sólida imóvel. Esses sólidos de troca iônica são, freqüentemente, zeólitas ou resinas orgânicas sintéticas.

O termo normalmente usado para medir a eficiência da troca iônica é o *Fator de Descontaminação* (FD), que é definido como a razão da concentração do íon no

afluente da coluna de troca iônica pela concentração do íon no efluente da coluna de troca iônica.

3.3.1 Mecanismo de Troca Iônica

Os seguintes estágios ocorrerão no processo de troca iônica:

- a) Difusão dos íons da solução, através do filme líquido (camada de solução que circunda a partícula), para a superfície da partícula de troca iônica;
- b) Difusão dos íons pelos poros das partículas de troca iônica (difusão interna);
- c) Reação dos íons com os íons do sólido (troca iônica);
- d) Difusão dos íons do sólido, que foram substituídos, através dos poros das partículas de troca iônica para a superfície externa do sólido;
- e) Difusão dos íons substituídos, através do filme líquido para a solução.

3.3.2 Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca de um material de troca iônica é a quantidade de sítios de troca (cargas eletrostáticas) contida em uma unidade de volume do material, ou seja, é a quantidade de íons que uma dada quantidade do material de troca é capaz de remover. A capacidade de troca é expressa como “miliequivalentes de sítios de troca por mL de material”, que é matematicamente equivalente à equivalente/Litro ou Normalidade, ou miliequivalentes/grama de material.

3.3.3 Capacidade de Troca Iônica das Zeólitas

A capacidade de troca das zeólitas depende da sua composição química, pois está diretamente ligada à quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica. Uma maior capacidade de troca é observada em zeólitas com baixa razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em soluções aquosas, a capacidade de troca está associada às propriedades das zeólitas hidratadas. A capacidade de troca específica varia com o cátion de troca.

Como a capacidade de troca de uma zeólita é função da relação Si/Al da estrutura cristalina, sua capacidade teórica máxima de troca (CTC_T) pode ser dada pela seguinte relação:

$$CTC_T = \frac{\left(\frac{N_{Al}}{N_{AV}} \right)}{\rho V_c} \quad (3.3)$$

onde:

CTC_T = Capacidade teórica máxima de troca catiônica (equivalente/grama de zeólita);

N_{Al} = Número de átomos de alumínio por cela unitária da zeólita;

N_{AV} = Número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ /mol);

ρ = Densidade (g/cm^3);

V_c = Volume da cela unitária (cm^3).

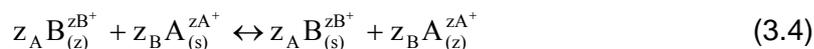
Em muitos casos a capacidade de troca teórica máxima não é alcançada devido à existência de sítios de troca inacessíveis ou a presença de impurezas (zeólitas naturais). As CTC_T de algumas zeólitas são mostradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Capacidade de troca catiônica máxima das principais zeólitas usadas como trocadores iônicos (BRECK, 1974)

Zeólita	Razão SiO_2/Al_2O_3	CTC_T (meq/g) forma sódica
A	2,0	7,0
X	2,5	6,4
Y	4,0	5,0
T	7,0	3,4
Chabazita	4,0	5,0
Erionita	6,0	3,8
Clinoptiolita	4,5	2,6
Mordenita	10,0	2,6

3.3.4 Seletividade

O processo de troca iônica pode ser representado pela seguinte equação:



Onde z_A e z_B são as cargas dos cátions de troca A e B, e os subscritos z e s se referem ao material de troca e à solução, respectivamente (BRECK, 1974)

As frações equivalentes dos cátions de troca na solução e no material de troca são definidas por:

$$X_{A(s)} = \frac{z_A m_{A(s)}}{z_A m_{A(s)} + z_B m_{B(s)}} \quad (3.5)$$

$$X_{A(z)} = \frac{n^\circ \text{ eqg do cátion que entra no material de troca (A)}}{n^\circ \text{ eqg totais de cátions no material de troca}} \quad (3.6)$$

Onde $m_{A(s)}$ e $m_{B(s)}$ são as molalidades dos cátions A e B na solução de equilíbrio e $(X_{A(z)} + X_{B(z)}) = 1$ e $(X_{A(s)} + X_{B(s)}) = 1$.

A seletividade de um material de troca iônica é a tendência de remover um dado íon em detrimento dos demais íons presentes na solução. A seletividade depende de:

- carga iônica, raio hidratado;
- peso molecular do íon;
- concentração do íon na solução;
- porosidade do material.

A seletividade do material de troca por um dos dois íons é expressa pelo fator de separação, α_B^A , definido por:

$$\alpha_B^A = \frac{X_{A(z)} X_{B(s)}}{X_{A(s)} X_{B(z)}} \quad (3.7)$$

Se $\alpha_B^A=1$, a troca é ideal e obedece à Lei de Ação das Massas. Entretanto, normalmente, as isotermas desviam das linha diagonal, representada por $\alpha_B^A=1$, e mostram a preferência por um dos dois cátions. Se o cátion A é preferido, α_B^A é maior que 1. Quanto maior o valor do fator de separação (α_B^A) maior será a preferência do material de troca pelo cátion A.

As isotermas para troca de cátions em zeólitas, que são gráficos de $X_{A(z)}$ em função de $X_{A(s)}$ para uma dada concentração total de cátions A na solução de equilíbrio à temperatura constante, podem ser classificadas em cinco tipos (figura 3.10).

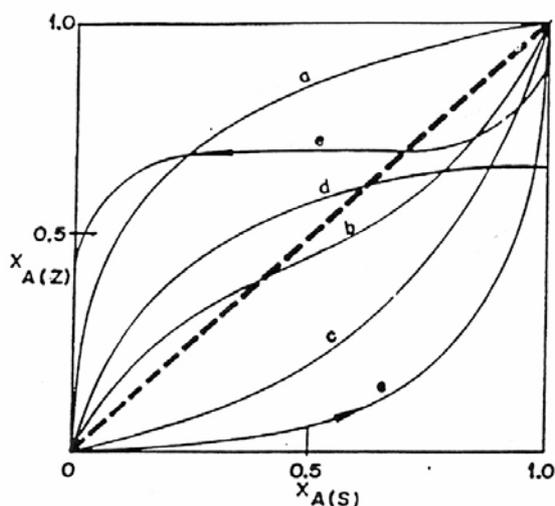


Figura 3.10– Isotermas para troca de cátions em zeólitas (BRECK, 1974)

Na curva (a), a zeólita exibe preferência pelo cátion que entra A ($\alpha_B^A > 1$) em toda faixa da composição da zeólita; (b) o cátion que entra mostra uma seletividade reversa com o aumento da fração equivalente na zeólita; (c) seletividade pelo cátion que sai em toda faixa de composição da zeólita ($\alpha_B^A < 1$); (d) A troca não é completa, devido ao efeito de peneira iônica, apesar da preferência inicial pelo cátion que está entrando ($X_{A(z) \max} < 1$); (e) presença de efeito de histerese que pode resultar da formação de duas fases zeolíticas devido à própria troca

Breck (1974) cita que em estudo realizado por Wolf et al. (1971), foram determinados os coeficientes de seletividade (fator de separação) para a troca de íons sódio por íons monovalentes e divalentes em soluções aquosas com concentração total de cátions

igual a 0,1N a 20°C em uma mordenita sintética. A zeólita tinha a composição de $0,86 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,1 \text{ SiO}_2$, em uma base anidra, com uma capacidade de troca de 1,9 meq/g. As isotermas para $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$, $\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$ terminaram em $X_{\text{máx}} = 1$. Entretanto, os íons divalentes Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} não trocaram completamente e as isotermas terminaram em $X_{\text{máx}} = 0,5$, $0,8$ e $0,6$, respectivamente.

3.3.5 Seletividade da Troca Iônica em Zeólitas

A seletividade é uma medida da capacidade da zeólita de remover um dado íon em detrimento dos demais íons presentes na solução, estando essa propriedade relacionada com as distâncias entre os sítios aniônicos da estrutura zeolítica, com o raio catiônico, com a energia de hidratação e a valência dos cátions envolvidos no processo de troca.

A seletividade das zeólitas por cátions não segue os padrões típicos que são evidenciados por outros trocadores orgânicos e inorgânicos. As estruturas zeolíticas têm características únicas que levam a tipos pouco comuns de seletividade catiônica. Além disso, uma grande variedade no mecanismo seletivo das zeólitas tem sido obtida pelas variações na razão de Si/Al, tipo cristalino e natureza dos cátions envolvidos na troca.

As zeólitas normalmente exibem uma alta seletividade para a troca entre cátions que penetrem facilmente em suas cavidades.

a) Seletividade para íons monovalentes

As zeólitas que apresentam elevados valores para razão sílica/alumina (SAR elevado), possuem baixo teores de alumínio na sua estrutura. O espaçamento entre os átomos de alumínio promove a dispersão dos centros ácidos, aumentando a distância média

entre os sítios aniônicos adjacentes na estrutura zeolítica, ou seja, nessas zeólitas a força do campo aniônico é muito fraca. Para essas zeólitas, a seletividade é diretamente proporcional ao raio iônico. Isso ocorre em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior o volume do íon, mais fraco será o seu campo elétrico na solução e, como consequência, menor será o grau de hidratação. Logo os íons menos hidrofílicos (menor grau de hidratação) são preferidos na troca.

Dentre uma série de íons, geralmente o raio hidratado é inversamente proporcional ao raio do cátion (tabela 3.4). Para cátions de mesma valência, a afinidade pelo cátion aumenta com o aumento do número atômico e do raio iônico, decrescendo com o aumento do raio do íon hidratado.

Tabela 3.4 – Comparação dos raios iônicos (Ri) e raios iônicos hidratados (Rh) (RUPP, 1996)

Cátion	Ri (Å)	Rh (Å)
Na ⁺	0,95	3,58
K ⁺	1,33	3,31
NH ₄ ⁺	1,48	3,31
Cs ⁺	1,69	2,28
Mg ⁺²	0,65	4,28
Ca ⁺²	0,99	4,12
Ni ⁺²	0,70	4,04
Cu ⁺²	0,72	4,19
Zn ⁺²	0,74	4,30
Cd ⁺²	0,97	4,26
Pb ⁺²	1,32	4,01
Cr ⁺²	0,64	4,61

O raio hidratado do íon Co²⁺ é semelhante aos raios hidratados dos cátions divalentes listados na tabela 3.4.

b) Seletividade para íons polivalentes

Para zeólitas com baixos teores de alumínio (SAR elevado), a seletividade é muito menor para os íons polivalentes do que para a maioria dos íons monovalentes. Dois

fatores influenciam nessa seletividade: a grande energia de hidratação torna-se o termo predominante na zeólita com campo eletrostático fraco e a limitação espacial em acomodar íons de alta valência devido à baixa densidade de sítios de AlO_4^- .

Para as zeólitas com altos teores de alumínio (SAR baixo), ou seja, zeólitas com força de campo aniônico forte, tem-se o inverso do comportamento das zeólitas com SAR elevado, e a afinidade é pelo cátion com maior valência.

A tabela 3.5 mostra a seletividade de algumas zeólitas comerciais.

Tabela 3.5 – Seletividade de troca iônica em algumas zeólitas comerciais (PROPST, 1988)

Linde Ionsiv A-51	Linde Ionsiv X-61	Chabazita Linde Ionsiv IE-90	Mordenita Norton Zeolon 900	Clinoptiolita Norton Zeolon 400	↑ Aumento da preferência pelos cátions pela zeólita em soluções diluídas
Ag	Ba	Cs	Cs	Cs	
Zn	Ag	K	K	K	
Sr	Ce	Ag	NH ₄	NH ₄	
Ba	Ca	NH ₄	Ba	Na	
Ca	Cs	Na, Ba	Sr	Sr	
Co	K	Sr	Ca	Ca	
K	Rb	Ca	Mg	Mg	
Cs	Na	Li			
	Li				

A troca iônica nas zeólitas também é influenciada por diversos fatores, tais como pH, temperatura e composição química da solução.

Para zeólitas que apresentam o efeito de peneira iônica, ou seja, apresentam cavidades de diferentes dimensões, o aumento da temperatura pode aumentar a capacidade de troca iônica, devido à dilatação do tamanho do poro. Este efeito

também está relacionado à posição dos cátions de troca nos diferentes sítios catiônicos.

De forma geral, as zeólitas não devem ser empregadas para troca iônica em pH inferior a 5, exceto por períodos curtos. A troca de prótons seguida pela hidrólise lenta da estrutura de alumínio, leva a uma gradual perda da capacidade de troca iônica, em níveis críticos de pH. Essas reações ocorrem mais rapidamente nas zeólitas com baixa razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a altas temperaturas.

Quando a troca envolve cátions multivalentes, a situação é mais complexa, devido à necessidade de manter o pH em valores de modo a se evitar o limite de solubilidade de metais e altos o suficiente para se evitar a hidrólise da zeólita. No caso de pH baixo, é mais indicado o uso de zeólitas como a X, Y, mordenita e clinoptilolita que são mais estáveis em meio ácido.

3.3.6 Seletividade da Troca Iônica em Resinas

Em soluções diluídas e à temperatura ambiente, as resinas têm preferência por trocar íons polivalentes em relação as espécies monovalentes, sendo que o grau de troca aumenta com o aumento das cargas dos íons permutantes.

No caso de íons com a mesma valência, a seletividade em concentrações aquosas baixas para íons com carga unitária, cresce com a diminuição do tamanho do cátion hidratado. A seletividade para íons com carga dupla é influenciada pelo tamanho iônico e pela dissociação dos sais desses cátions.

A preferência de troca por íons polivalentes é dependente da concentração da solução. Quando um cátion em solução é trocado por um íon de carga diferente, a afinidade relativa do íon de maior carga cresce em proporção direta com a diluição. O

aumento da concentração da solução favorece a troca de um íon de carga alta na resina por um outro de carga mais baixa na solução, enquanto que a troca de um íon de baixa carga na resina por um de carga mais alta na solução é favorecida por soluções mais diluídas. Essa propriedade é que torna a regeneração de resinas possível.

A seletividade em resinas também depende da densidade de ligações cruzadas. À medida que o grau de ligações cruzadas aumenta, as resinas se tornam mais seletivas em relação aos íons de tamanhos diferentes. Normalmente, o íon de menor volume hidratado é absorvido preferencialmente.

A tabela 3.6 mostra a seletividade para resinas catiônicas fortemente ácidas em soluções diluídas.

Tabela 3.6 – Seletividade para resinas catiônicas fortemente ácidas em soluções diluídas (PROPST, 1988)

Al ⁺³	↑ Aumento da Seletividade
Ba ⁺²	
Pb ⁺²	
Sr ⁺²	
Ca ⁺²	
Ni ⁺²	
Cd ⁺²	
Cu ⁺²	
Co ⁺²	
Zn ⁺²	
Mg ⁺²	
Ti ⁺²	
Ag ⁺	
Cs ⁺	
Rb ⁺	
K ⁺	
NH ₄ ⁺	
Na ⁺	
H ⁺	
Li ⁺	

3.3.7 Operação com Leito Fixo

Na troca iônica em leito fixo, as concentrações na fase líquida e na fase sólida mudam com o tempo, bem como com a posição no leito. No começo, a maior parte da transferência de massa ocorre perto da alimentação do leito, onde o fluido entra primeiro em contato com o material de troca iônica. Se o sólido não contém o íon que se deseja trocar no começo de operação da coluna, a concentração do íon na solução diminui exponencialmente com a distância para zero antes que o final do leito seja alcançado. Esse comportamento é mostrado na curva t_1 na figura 3.11, onde C/C_0 é a concentração no fluido relativa à concentração na alimentação. Após alguns minutos, o sólido perto da alimentação está próximo da saturação, e a maior parte da transferência de massa ocorre após a posição de alimentação. O gradiente de concentração se torna uma forma de S, como mostra a curva t_2 . A região onde a maior parte da transferência de massa ocorre é chamada de zona de transferência de massa (ZTM). Com o tempo, a ZTM se move para baixo do leito, como mostram as curvas t_3 e t_4 (McCABE *et al.*, 1993).

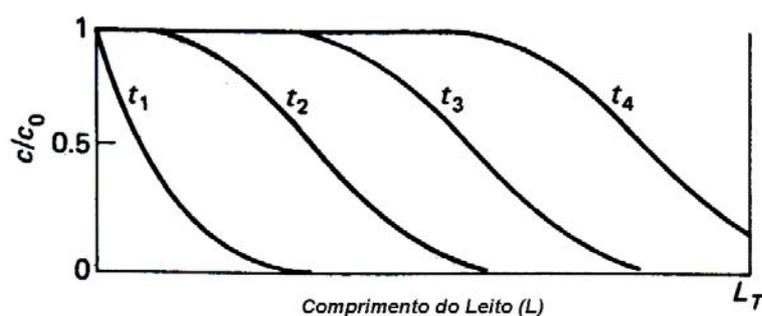


Figura 3.11 – Transferência de massa na troca iônica em leito fixo (McCABE *et al.*, 1993)

O acompanhamento das zonas de transferência de massa é feito através do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca iônica. A curva de ruptura (breakthrough curve), que representa o movimento progressivo da ZTM no leito, é mostrada na figura 3.12.

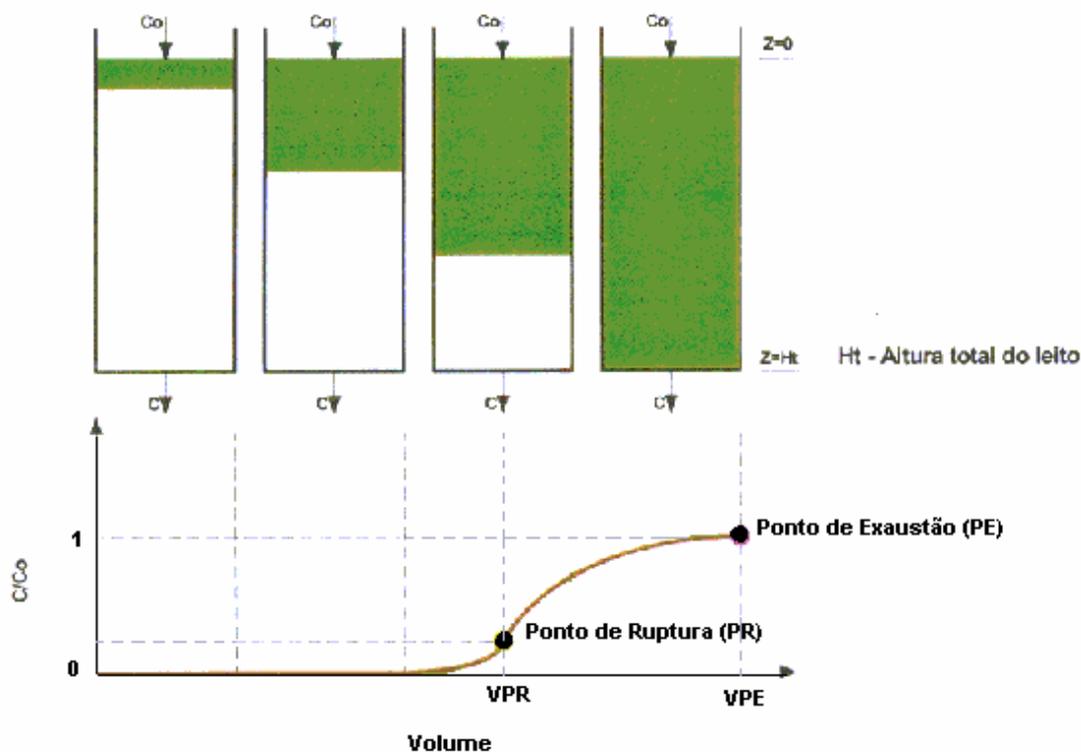


Figura 3.12 – Curva de Ruptura

O ponto de ruptura (PR) de uma coluna é definido arbitrariamente. Geralmente se considera como sendo 5 a 10% da concentração de alimentação. Se a troca continuar após o ponto de ruptura, a concentração na saída do leito pode aumentar rapidamente até 50% da concentração de alimentação e depois mais lentamente alcançar o completo esgotamento da coluna, ou seja, alcançar o ponto de exaustão (PE), onde $C/C_0=1$. Através de balanço de massa, pode-se mostrar que a área entre a curva e a linha de $C/C_0=1$, é proporcional a capacidade total da coluna, se todo o leito atinge a concentração C_0 . Enquanto, a capacidade útil da coluna se refere à área entre a curva até o ponto de ruptura e a linha de $C/C_0=1$.

A massa de cátion máxima para a saturação do leito (m_{sat}) pode ser calculada conforme a seguir:

$$\frac{dm}{dv} = (C_0 - C) \tag{3.8}$$

Onde: C_o = concentração do íon no afluente da coluna (mg/L)

C = concentração do íon no efluente da coluna (mg/L)

v = volume de efluente (L)

m = massa do cátion na coluna (mg)

Integrando a equação 3.8, tem-se:

$$\int_0^{\infty} dm = \int_0^{\infty} (C_o - C) dv \quad (3.9)$$

$$m_{\text{sat}} - m_o = \int_0^{\infty} (C_o - C) dv \quad (3.10)$$

$$vt = \int_0^{\infty} (C_o - C) dv \quad (3.11)$$

Para efeitos práticos, o volume para o qual o valor da razão C/C_o é superior a 0,975 é utilizado como limite superior da integral vt .

A quantidade de soluto trocada até o ponto de ruptura pode ser obtida integrando a curva de ruptura até o volume do efluente no ponto de ruptura. Assim:

$$vu = \int_0^{\text{VPR}} (C_o - C) dv \quad (3.12)$$

Onde: VPR = volume para atingir o ponto de ruptura

A razão de vu/vt é a fração da capacidade útil do leito. Desta forma, o comprimento útil (H_u) é dado por:

$$H_u = \frac{vu}{vt} H_t \quad (3.13)$$

Onde: H_t = altura do leito

A ZTM pode, então, ser calculada, conforme a seguir:

$$ZTM = H_t - H_u \quad (3.13)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No trabalho foi utilizada uma resina catiônica fortemente ácida do tipo gel na forma hidrogenada com diâmetro médio de partícula de 0,65 mm, Amberlite® IRN 77, fabricada pela Rohm and Haas, com capacidade teórica de troca especificada de 1,9 meq/mL (2,37 meq/g) e densidade de 800 g/L.

A zeólita utilizada foi uma mordenita na forma sódica, VALFOR® 900 Na, Fabricada pela PQ Corporation, com diâmetro de partícula entre 0,30 e 0,84 mm.

Uma mordenita ácida comercial foi utilizada a princípio para remoção dos íons céσιο, entretanto, foram obtidos baixos valores de troca. Devido à presença, geralmente, de NFA (“nonframework alumina”) nesse tipo de mordenita, optou-se, então, pelo uso da mordenita sódica.

As soluções dos íons céσιο e cobalto foram preparadas a partir dos respectivos sais de cloreto.

4.2 Caracterização Química da Mordenita

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para identificar e quantificar a composição química global da zeólita utilizada. Para essa análise, utilizou-se o equipamento Rigaku modelo Rix 3100.

Quando elétrons de alta energia colidem com um alvo sólido, produzem raios X. Estes raios são denominados raios X primários e são emitidos em virtude de o feixe de elétrons deslocar um elétron de uma camada eletrônica interna de um alvo e de o elétron perdido ser substituído por um outro proveniente de uma camada externa. Neste processo, há emissão de energia na forma de raios X, com os comprimentos de

onda característicos dos átomos envolvidos. Essa emissão resultante é denominada radiação secundária ou radiação de fluorescência. A área da amostra pode ser grande e os resultados quantitativos que se obtêm pelo exame das alturas dos picos da radiação de fluorescência podem ser tomados como indicativos da composição da amostra (Vogel, 1996).

Para análise de fluorescência de raios X, as amostras de zeólitas foram secadas a 120 °C por 2 horas e depois moídas e peneiradas.

4.3 Caracterização do Meio Reacional

A espectrofotometria de absorção atômica foi a técnica utilizada na determinação da composição química dos elementos metálicos da fase líquida do processo de troca iônica.

A espectrofotometria de absorção atômica com chama envolve a atomização da amostra, pela nebulização da amostra na chama, seguida pela investigação da absorção da radiação emitida por uma lâmpada elétrica que irradia o espectro do elemento a ser determinado (Vogel, 1996).

Todo elemento químico tem um número de elétrons característico. A configuração eletrônica mais estável é chamada de **estado fundamental**. Estes átomos no estado fundamental podem absorver energia radiante que tenha o comprimento de onda específico da sua ressonância; este comprimento de onda é, em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem excitados acima do estado fundamental. Por isso, se a luz do comprimento de onda de ressonância passar por uma chama que contém os átomos no estado gasoso, parte dessa luz será absorvida e o grau dessa absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presente na chama, ou seja, a quantidade da radiação absorvida é

proporcional à concentração do elemento que se deseja determinar. O procedimento pelo qual os átomos metálicos são formados numa chama pode ser resumido como a seguir. Os seguintes eventos ocorrem em rápida sucessão quando uma solução, com o composto apropriado do metal a ser investigado, é aspirada por uma chama:

- a) evaporação do solvente deixando um resíduo sólido;
- b) vaporização do sólido, com a dissociação nos seus átomos constitutivos, que inicialmente estarão no estado fundamental;
- c) excitação de alguns átomos a um nível de energia mais elevado, graças à energia térmica da chama, atingindo um estado no qual podem irradiar energia.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica de chama Perkin Elmer AAnalyst 300, com lâmpada de catodo oco e com chama de ar-acetileno, redutora. As amostras foram diluídas a fim que as leituras de absorção ficassem dentro da faixa linear de trabalho do método. As faixas de linearidade e o comprimento de onda dos elementos estudados estão descritos na tabela 4.1. As leituras dos padrões e das amostras foram feitas em triplicata, sendo que os resultados apresentados são a média dos valores analisados. A concentração dos íons nos padrões foi relacionada com a absorbância, possibilitando a construção da curva padrão e, através desta, a determinação das concentrações dos íons em solução.

Tabela 4.1 – Parâmetros operacionais para análise por absorção atômica (PERKIN ELMER, 1996)

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa de linearidade (mg/L)
Césio	852,1	1 – 15,0
Cobalto	240,7	1- 3,5

4.4 Procedimentos

Nos experimentos foram utilizadas, como leito fixo, colunas de plástico contendo um suporte inerte (lã de vidro) e o material de troca, acopladas a uma bomba peristáltica

(figura 4.1). O fluxo utilizado foi descendente. As colunas foram cheias com a solução de alimentação e depois o material de troca, previamente lavado com água desmineralizada, foi adicionado.

As colunas foram colocadas em funcionamento imediatamente após ter sido colocado o material de troca. Nos períodos de descontinuidade do processo, ou seja, quando a alimentação das colunas foi interrompida e reiniciada, as mesmas foram mantidas cheias com a solução de alimentação.

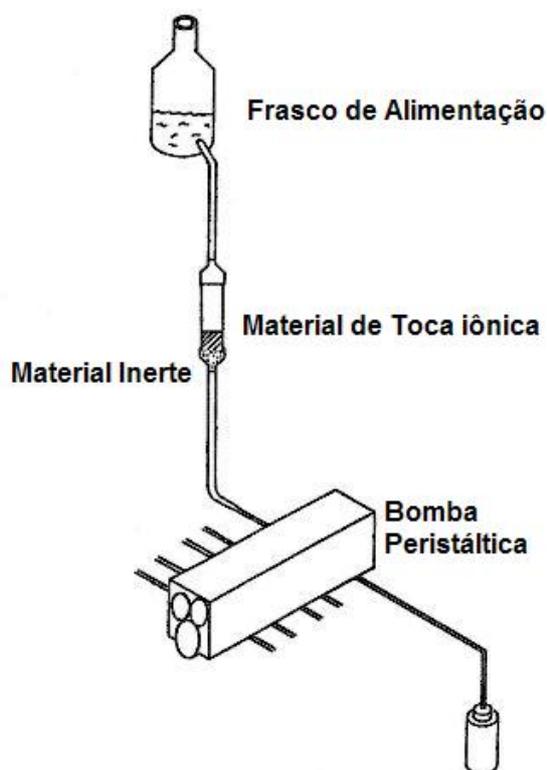


Figura 4.1 – Desenho esquemático do leito fixo

Para verificar o comportamento das curvas de ruptura nesses períodos de descontinuidade, foi realizado um teste com a coluna com zeólita. Nesse teste, a alimentação da coluna foi interrompida e reiniciada prontamente após a drenagem e

enchimento da mesma com a solução de alimentação e a coluna foi mantida cheia com a solução de alimentação durante a interrupção da alimentação da coluna por cerca de 12 horas.

Foram coletadas alíquotas de 20 mL, após a coluna ter sido alimentada com um determinado volume de solução. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção atômica.

Alguns dos experimentos foram realizados em duplicata para verificar a reprodutibilidade do método.

As características do leito de troca iônica estão descritas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições operacionais do leito fixo

Parâmetros do Leito Fixo	
Diâmetro interno da coluna	3,7 cm
Altura do leito	1,8 cm
Volume do leito	19 cm ³
Massa do material de troca	10 g
Vazão de alimentação	15 cm ³ /min
Velocidade do fluxo descendente	1,4 cm/min
Tempo de retenção	1,3 min

Nos experimentos em leito fixo, o ponto de ruptura (C/C_0) considerado foi 10%, visto que esse é o fator de descontaminação mínimo esperado para leitos desmineralizadores da usina de Angra 1, para processamento de líquidos radioativos.

Para se determinar o tempo de equilíbrio, foram realizados experimentos em batelada. Para isso, um volume de 500 mL de uma solução com concentração inicial de 1000 ppm de Cs foi mantido em agitação com um teor de sólidos de 0,2% de zeólita e de resina. Alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos regulares de tempo e analisadas por absorção atômica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da Caracterização Físico-Química da Mordenita

A composição química da zeólita, determinada por fluorescência de raios X, está apresentada na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química global da zeólita mordenita

Óxidos	Teor (%)
Na ₂ O	8,69
SiO ₂	76,79
Al ₂ O ₃	14,07

A razão calculada de Si/Al é 4,5 (SAR=9,0), o que está em concordância com a faixa relatada por Breck (1974), que é de 4,17 a 5,0 para a mordenita e a fórmula da cela unitária é representada por:



A capacidade de troca catiônica teórica (CTC) calculada em função da quantidade de alumínio na estrutura zeolítica, ou seja, admitindo que cada átomo de alumínio gera um sítio de troca, através da análise por fluorescência de raios X, é de 2,85 meq/g.

Os resultados da caracterização textural da mordenita são apresentados na tabela 5.2. A determinação da área e do volume de microporos foi feita através do método **t**. Já a área e o volume dos mesoporos foram determinados utilizando o método BJH. A zeólita apresentou valores de área superficial e volume de microporos relativamente baixos em relação aos reportados para a mordenita pura ($V_{\text{microporoso}} = 0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$), indicando que as mesmas deveriam estar parcialmente bloqueadas por materiais amorfos provenientes do processo de síntese e que não foram completamente removidos (HENRIQUES, 1994).

Tabela 5.2 – Análise Textural da Mordenita (HENRIQUES, 1994)

Área Específica (m ² /g)				Volume de Poros (cm ³ /g)	
B.E.T.	Mesoporos (BJH)	Microporos (t-plot)	Área externa + mesoporos (t-plot)	Microporos (t-plot)	Mesoporos (BJH)
327	12	319	8,0	0,129	0,022

5.2 Resultados em Batelada

O efeito do tempo de equilíbrio na determinação da capacidade de troca catiônica para a zeólita e para a resina está apresentado nas tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente. A figura 5.1 mostra um gráfico do percentual de troca para os dois materiais em função do tempo. Verifica-se que o equilíbrio é alcançado para as amostras estudadas após cerca de 24 horas. Observa-se, porém, uma cinética mais lenta para a zeólita.

A quantidade de céσιο removida, em meq/g, foi calculada em função da concentração inicial e final de céσιο na solução, conforme relação a seguir:

$$\text{Quantidade removida de Cs} = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})}{C_z} \quad (4.1)$$

onde:

C_{inicial} = Concentração inicial de Cs⁺ (meq/L)

C_{final} = Concentração final de Cs⁺ (meq/L)

C_z = Teor de sólidos na suspensão (g/L)

Tabela 5.3 – Efeito do tempo de equilíbrio na troca catiônica para a zeólita

Tempo (horas)	Quantidade de Cs removida (meq/g)	% de Troca ^(*)
1	1,51	52,98
2	1,86	65,26
3	1,90	66,67
4	1,94	68,07
5	2,04	71,58
6	2,12	74,39
7	2,18	76,49
8	2,19	76,84
10	2,22	77,89
24	2,25	78,95
30	2,26	79,30

Tabela 5.4 – Efeito do tempo de equilíbrio na troca catiônica para a resina

Tempo (horas)	Quantidade de Cs removida (meq/g)	% de Troca ^(*)
1	2,06	86,92
2	2,08	87,76
3	2,11	89,03
4	2,21	93,25
5	2,29	96,62
6	2,29	96,62
7	2,30	97,05
8	2,30	97,05
10	2,31	97,47
24	2,36	99,58
30	2,37	100,00

$$(*) \% \text{ de troca} = \left(\frac{\text{Quantidade de Cs removida}}{\text{CTC}} \right) * 100$$

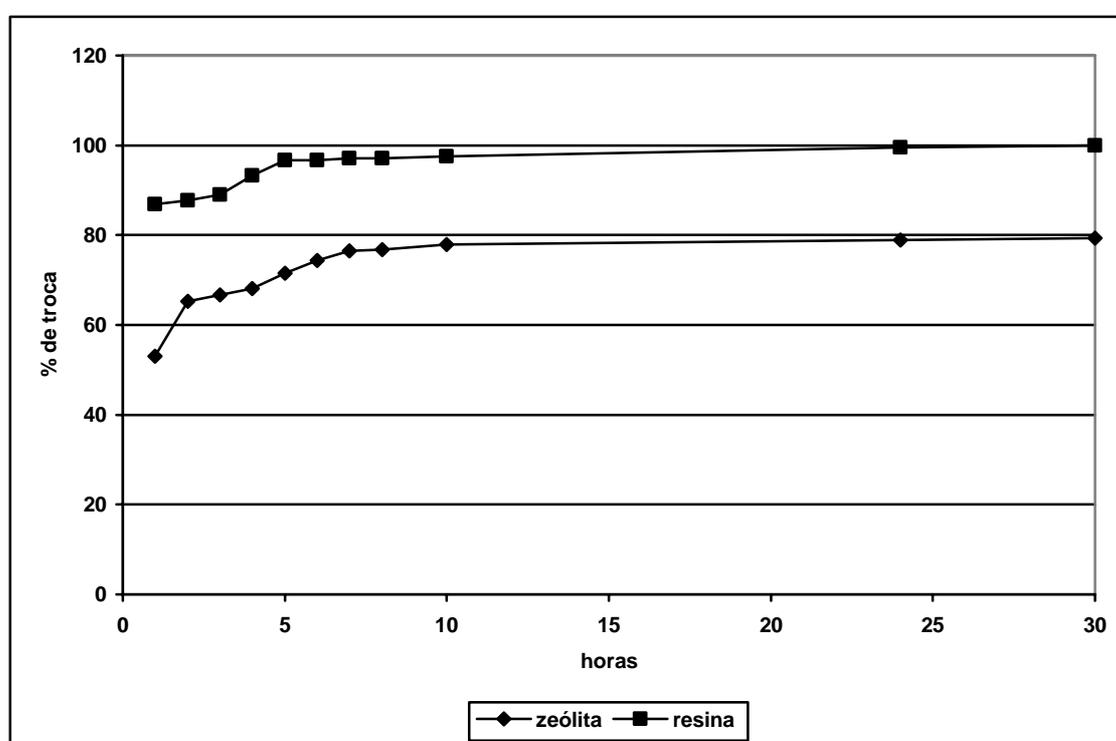


Figura 5.1 – Percentual de troca – reator em batelada

A capacidade de troca da resina obtida experimentalmente, 2,37 meq/g, foi igual ao valor teórico, 2,37 meq/g. Já a quantidade de césio trocada pela zeólita (2,26 meq/g) foi menor do que a capacidade de troca determinada pela composição da mesma através da fluorescência de raios X (2,85 meq/g). Isso pode ser atribuído, conforme

indica a análise textural da zeólita, ao bloqueio parcial dos poros por materiais amorfos provenientes do processo de síntese, que não foram completamente removidos.

5.3 Curvas de Ruptura

A figura 5.2 compara a curva de ruptura da zeólita para o céσιο até $C/C_0=0,1$, quando a coluna é alimentada com soluções com concentração de 1700 ppm, 1000 ppm e 100 ppm de céσιο. A tabela 5.5 apresenta a quantidade de céσιο removida por grama de zeólita para as três concentrações de solução de alimentação.

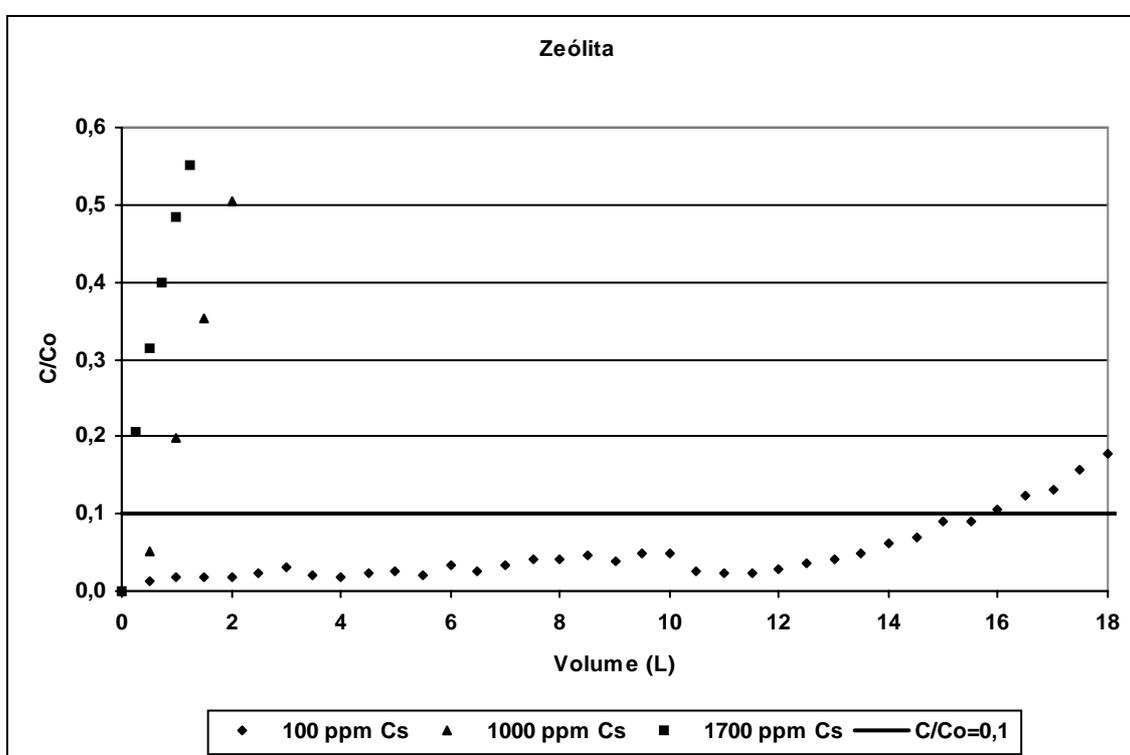


Figura 5.2 – Curvas de ruptura para o céσιο em função da concentração de alimentação ; colunas com zeólita; alimentação 100 ppm de Cs, 1000 ppm de Cs e 1700 ppm de Cs

Tabela 5.5 – Quantidade de céσιο removida por grama de zeólita em função da concentração de alimentação até o ponto de ruptura

Zeólita	Quantidade de Cs Removida até C/C ₀ =0,1 (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até C/C ₀ =0,1 (meq/g)
Alimentação 100 ppm Cs	153,89	1,16
Alimentação 1000 ppm Cs	71,45	0,54
Alimentação 1700 ppm Cs	19,65	0,15

Os resultados obtidos indicam que a zeólita remove uma quantidade maior de céσιο à medida que a concentração da solução de alimentação diminui, ou seja, há um aumento na eficiência do processo com a redução da concentração da solução de alimentação. Isso se deve, provavelmente, aos efeitos difusivos que controlam a taxa de reação nos materiais de troca.

A figura 5.3 compara as curvas de ruptura para o céσιο até o ponto de exaustão da coluna com zeólita, quando o leito é alimentado com soluções com concentração de 100 ppm e 1000 ppm de céσιο. As quantidades de céσιο removidas por grama de zeólita para os dois casos são apresentadas na tabela 5.6.

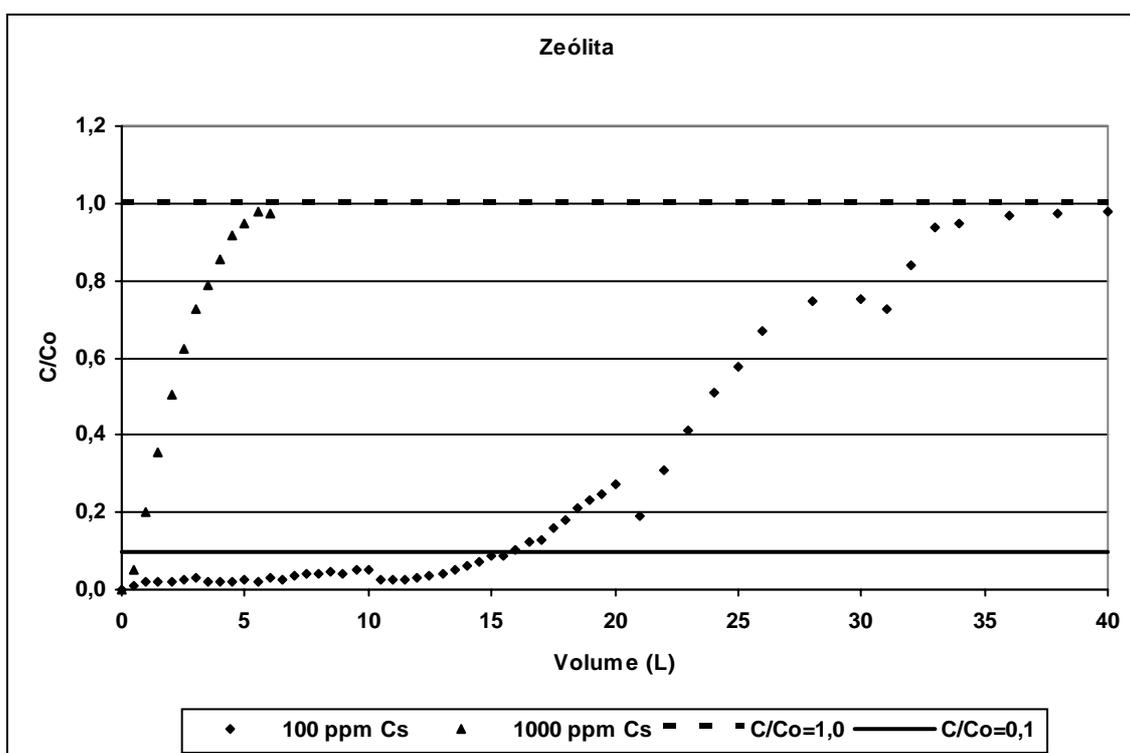


Figura 5.3 – Curvas de ruptura para o céσιο em função da concentração de alimentação; colunas com zeólita; alimentação 100 ppm de Cs e 1000 ppm de Cs

Tabela 5.6 – Quantidade de céσιο removida por grama de zeólita em função da concentração de alimentação até o ponto de exaustão

Zeólita	Quantidade de Cs Removida até C/Co=1 (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até C/Co=1 (meq/g)
Alimentação 100 ppm Cs	242,35	1,82
Alimentação 1000 ppm Cs	243,71	1,83

A quantidade de césio removida pela zeólita até o ponto de exaustão foi praticamente a mesma para as duas concentrações de alimentação da coluna. A diferença de cerca de 19% entre a quantidade removida de césio no processo de batelada e nos leitos fixos são devido à existência de uma não uniformidade fluidodinâmica nos sistemas de leito fixo, causando uma diminuição da área de contato sólido-fluido, além de erros experimentais.

As curvas de ruptura para a resina até $C/C_0=0,1$, quando a coluna é alimentada com 100 ppm e 1000 ppm de césio, são mostradas na figura 5.4. Para a resina, assim como para a zeólita, a quantidade removida de césio até o ponto de ruptura foi maior quando a coluna foi alimentada com a solução de concentração mais diluída. Os resultados são apresentados na tabela 5.7.

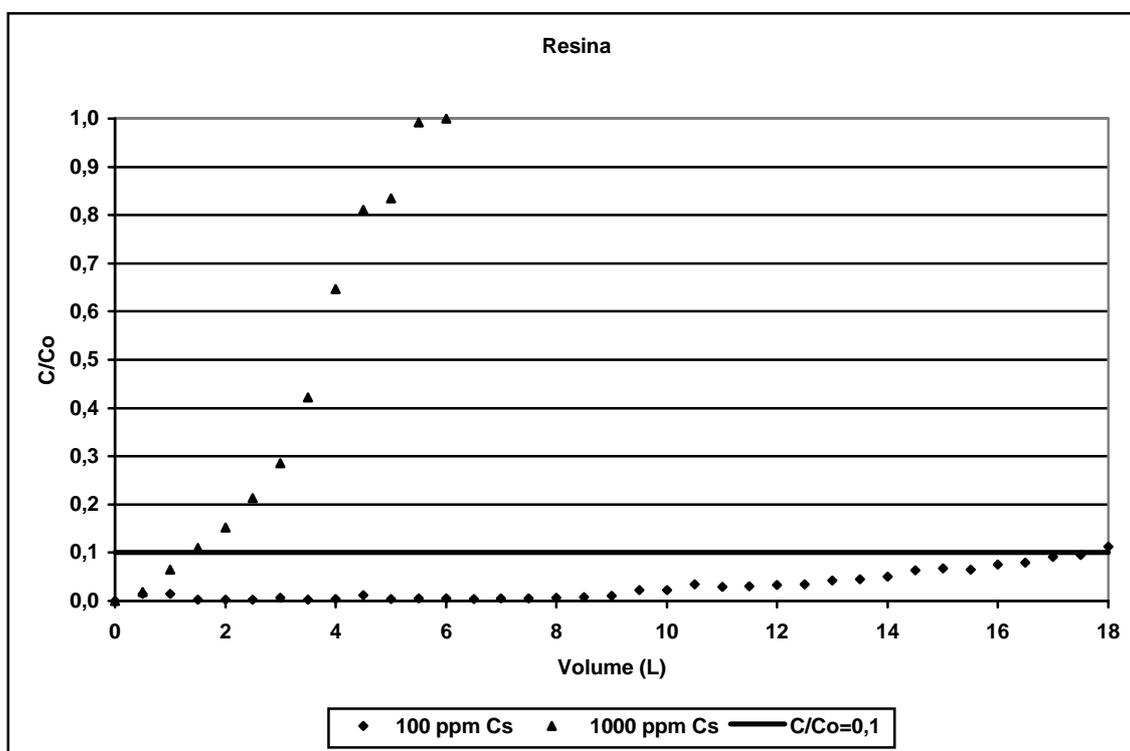


Figura 5.4 – Curvas de ruptura para césio em função da concentração de alimentação; colunas com resina; alimentação 100 ppm de Cs e 1000 ppm de Cs

Tabela 5.7 – Quantidade de césio removida por grama de resina em função da concentração de alimentação até o ponto de ruptura

Resina	Quantidade de Cs Removida até $C/C_0=0,1$ (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até $C/C_0=0,1$ (meq/g)
Alimentação 100 ppm Cs	164,25	1,23
Alimentação 1000 ppm Cs	151,61	1,14

A figura 5.5 compara as curvas de ruptura para o césio da coluna com zeólita, quando o leito é alimentado com soluções com concentração de 100 ppm e 1000 ppm de césio e cobalto. As quantidades de césio removidas por grama de zeólita para os dois casos são apresentadas na tabela 5.8.

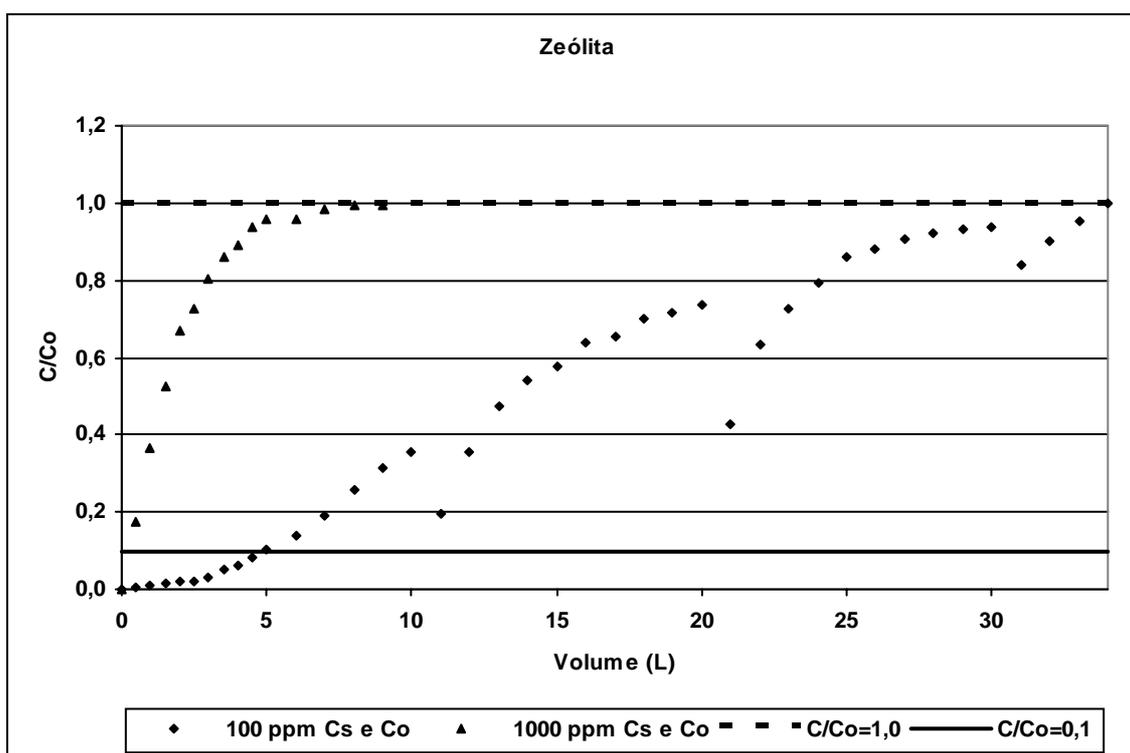


Figura 5.5– Curvas de ruptura para o césio em função da concentração de alimentação; colunas com zeólita; alimentação 100 ppm de Cs e Co e 1000 ppm de Cs e Co

Tabela 5.8– Quantidade de césio removida por grama de zeólita em função da concentração de alimentação

Zeólita	Quantidade de Cs Removida até $C/C_0=1$ (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até $C/C_0=1$ (meq/g)	Quantidade de Cs Removida até $C/C_0=0,1$ (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até $C/C_0=0,1$ (meq/g)
Alimentação 100 ppm Cs e 100 ppm Co	186,41	1,40	48,26	0,36
Alimentação 1000 ppm Cs e 1000 ppm Co	190,49	1,43	22,95	0,17

Assim como observado para o caso em que a coluna de zeólita foi alimentada com uma solução contendo 100 ppm de Cs e outra com concentração de 1000 ppm de Cs, a quantidade de césio removida até o ponto de exaustão foi praticamente a mesma para as duas concentrações de alimentação e a quantidade de césio removida até o ponto de ruptura foi maior quando a coluna foi alimentada com a solução mais diluída.

As figuras 5.6 e 5.7 comparam as curvas de ruptura para o íon césio e o íon cobalto, respectivamente, utilizando uma coluna contendo a zeólita e uma contendo a resina, quando as mesmas foram alimentadas com uma solução com concentração de 100 ppm de Cs e 100 ppm de Co. As tabelas 5.9 e 5.10 mostram, respectivamente, a quantidade removida de Cs e Co por grama de material de troca até o ponto de exaustão ($C/C_0=1$) e até o ponto de ruptura ($C/C_0=0,1$).

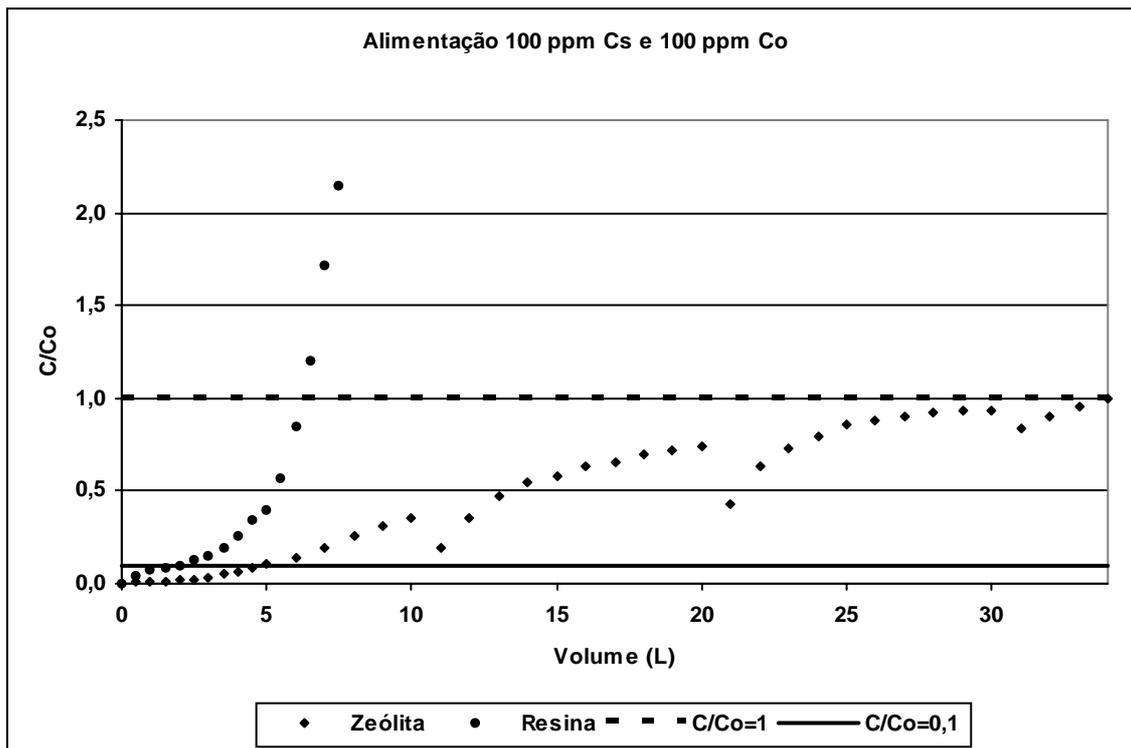


Figura 5.6– Curvas de ruptura para o céσιο; colunas com zeólita e com resina; alimentação 100 ppm de Cs e Co

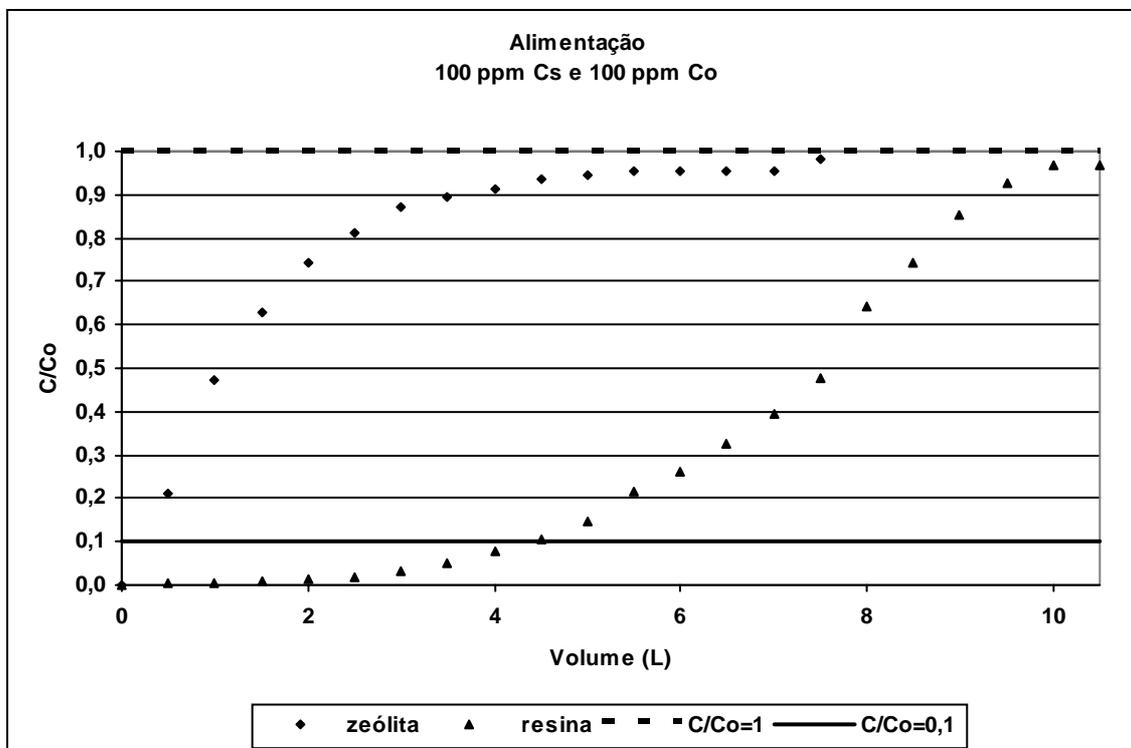


Figura 5.7 – Curvas de ruptura para o cobalto; colunas com zeólita e com resina; alimentação 100 ppm de Cs e Co

Tabela 5.9– Quantidade de césio removida por grama de material de troca até o ponto de ruptura e ponto de exaustão

Alimentação 100 ppm Cs e 100 ppm Co	Quantidade de Cs Removida até C/C _o =1 (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até C/C _o =1 (meq/g)	Quantidade de Cs Removida até C/C _o =0,1 (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até C/C _o =0,1 (meq/g)
Resina	41,54	0,31	18,12	0,14
Zeólita	186,41	1,40	48,26	0,36

Tabela 5.10– Quantidade de cobalto removida por grama de material de troca até o ponto de ruptura e ponto de exaustão

Alimentação 100 ppm Cs e 100 ppm Co	Quantidade de Co Removida até C/C _o =1 (mg/g)	Quantidade de Co Removida até C/C _o =1 (meq/g)	Quantidade de Co Removida até C/C _o =0,1 (mg/g)	Quantidade de Co Removida até C/C _o =0,1 (meq/g)
Resina	71,14	2,41	43,64	1,48
Zeólita	13,46	0,46	0,39	0,01

Observa-se na curva de ruptura da resina, que após $C/C_o=1$, a concentração de césio no efluente da coluna aumenta rapidamente até o ponto de exaustão, quando a mesma, então, ultrapassa a concentração da alimentação, mostrando que os íons césio que foram retidos na resina estão sendo substituídos por íons cobalto.

Comparando as quantidades removidas de íons césio e íons cobalto pelos materiais de troca (tabela 5.9 e 5.10), verifica-se que a zeólita remove cerca de 4,5 vezes mais césio que a resina até o ponto de exaustão e remove 2,5 vezes mais césio até o ponto de ruptura. O comportamento inverso é observado em relação ao cobalto, e tem-se uma remoção muito maior de íons cobalto pela resina.

Comparando as curvas de ruptura para o césio e cobalto da resina, verifica-se que em um leito de resina alimentado com uma solução contendo a mesma concentração inicial de íons césio e íons cobalto, o ponto de ruptura para o césio é atingido após

alimentar a mesma com aproximadamente 2,2 litros de solução (figura 5.6), enquanto o ponto de ruptura para o cobalto somente é alcançado após alimentar a coluna com cerca de 4,5 litros de solução (figura 5.7). Logo, o elemento limitante do processo será o céσιο, visto que o seu ponto de ruptura é atingido antes do ponto de ruptura do cobalto.

Os resultados obtidos mostram, como esperado, uma seletividade na remoção de íons céσιο pela zeólita em relação aos íons cobalto, visto que a mordenita possui baixos teores de alumínio na sua estrutura (SAR elevado), e, portanto, a seletividade por íons divalentes é menor que para íons monovalentes.

No caso da resina, a seletividade foi pelos íons cobalto, comprovando a preferência desse material por íons divalentes em relação a íons monovalentes.

Comparando a quantidade removida de céσιο pela zeólita quando a coluna foi alimentada com uma solução de 100 ppm de Cs (tabela 5.6) com a quantidade removida de céσιο e de cobalto pela zeólita quando a coluna foi alimentada com uma solução de 100 ppm de Cs e 100 ppm de Co (tabelas 5.9 e 5.10), verifica-se que a quantidade total de íons trocados pelas duas colunas foi praticamente igual. A primeira coluna removeu 1,82 meq/g de Cs, enquanto a segunda coluna removeu 1,86 meq/g de Cs e Co (1,40 meq/g de Cs e 0,46 meq/g de Co)

A descontinuidade que se verifica na curva de ruptura da zeólita (figura 5.6), onde se observa um aumento na remoção do íon céσιο após a interrupção e retomada da alimentação da coluna, é causada, segundo Nachod e Shubert (1956), pela redução da resistência à difusão interna. Em um teste realizado nesse trabalho, foi verificado que quando se interrompe e se reinicia a alimentação da coluna em um curto intervalo de tempo, mesmo drenando e reenchendo a mesma, não ocorre o aumento na

remoção dos íons. Entretanto, se a interrupção for por um intervalo de tempo maior, que nesse teste foi de aproximadamente 12 horas, o efeito descrito acima é observado. A figura 5.8 mostra o resultado desse teste. A alimentação foi interrompida após alimentar a coluna com 1,25, 1,75 e 2,25 litros de solução.

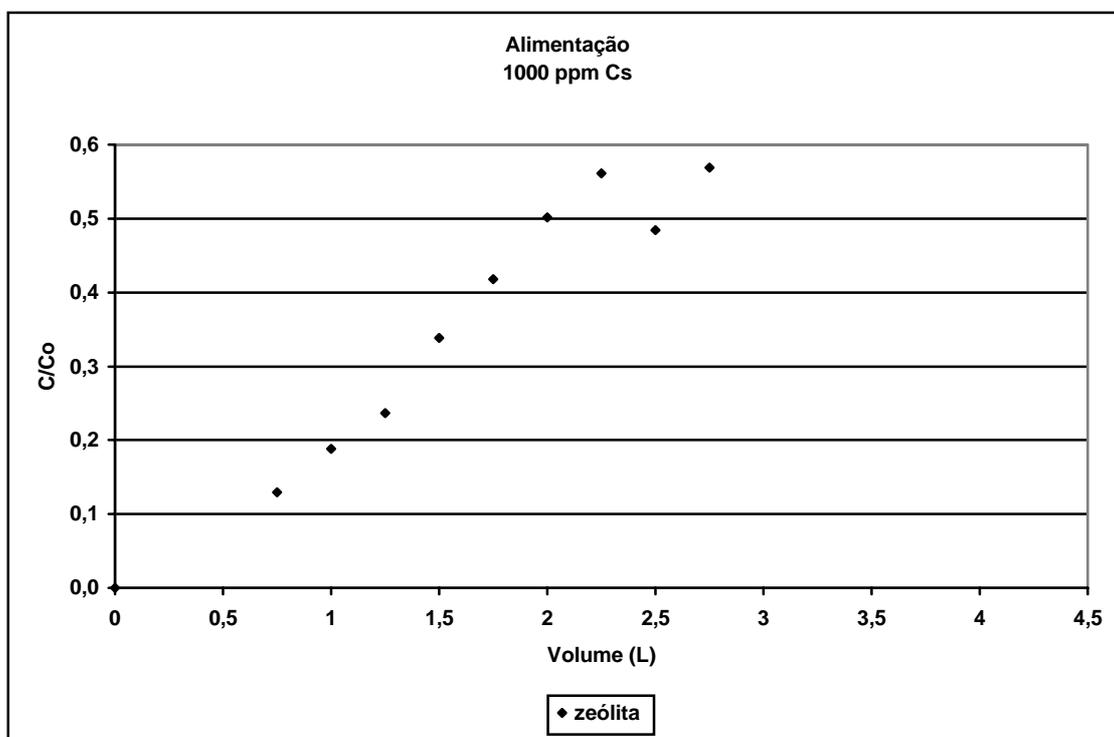


Figura 5.8 – Resultado do teste com a zeólita; alimentação 1000 ppm de Cs

A figura 5.9 mostra o comportamento das colunas contendo 80% (p/p) de resina e uma camada de 20% (p/p) de zeólita sobre a resina, 70% (p/p) de resina e uma camada de 30% (p/p) de zeólita sobre a resina, 80% (p/p) de resina misturada com 20% de zeólita, 70% (p/p) de resina misturada com 30% (p/p) de zeólita e 100% (p/p) de resina, quando as mesmas são alimentadas com uma solução com concentração de 100 ppm de Cs e 100 ppm de Co. A tabela 5.11 apresenta a quantidade de céσιο removida por grama de material de troca até o ponto de ruptura.

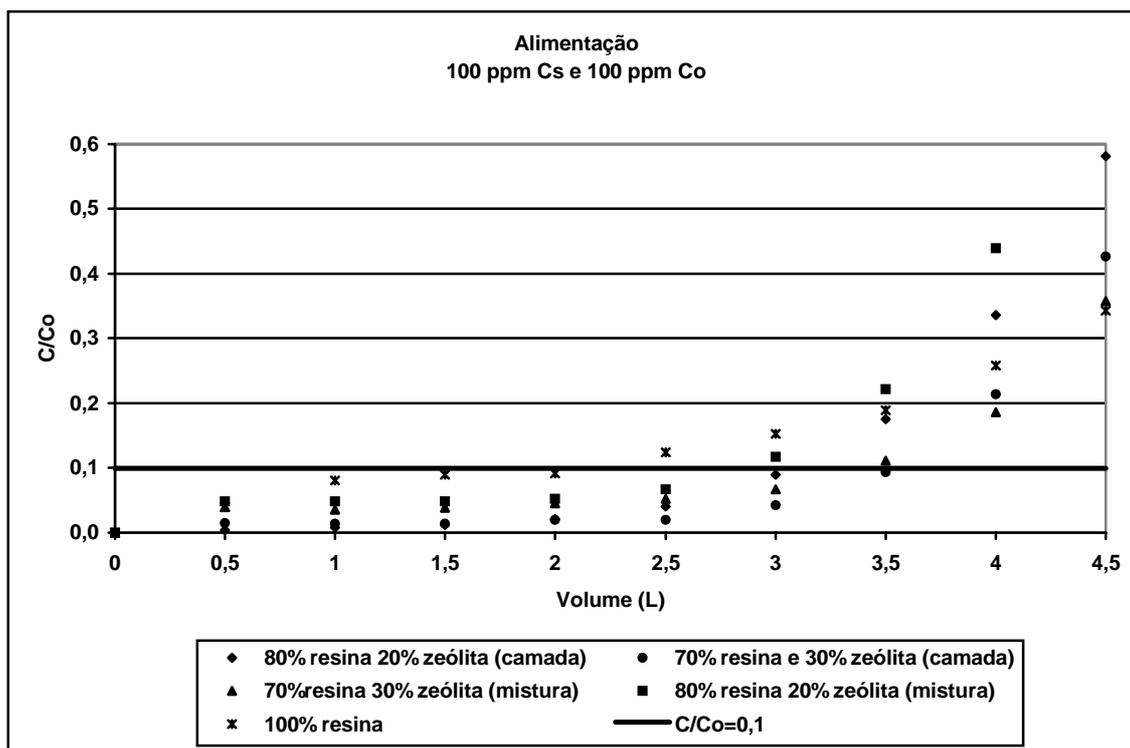


Figura 5.9– Curvas de ruptura para o césio em função da composição do leito; alimentação de 100 ppm de Cs e Co

Tabela 5.11 – Quantidade de césio removida por grama de material de troca em função da composição do leito até o ponto de ruptura

Alimentação 100 ppm Cs e 100 ppm Co	Quantidade de Cs Removida até C/C ₀ =0,1 (mg/g)	Quantidade de Cs Removida até C/C ₀ =0,1 (meq/g)
80% Resina e 20% Zeólita (camada)	29,40	0,22
70% Resina e 30% Zeólita (camada)	34,62	0,26
80% Resina e 20% Zeólita (mistura)	27,94	0,21
70% Resina e 30% Zeólita (mistura)	33,80	0,25
100% Resina	18,12	0,14

Nos quatro casos em que se empregou um leito misto, verifica-se que a quantidade de césio removida até o ponto de ruptura ($C/C_0=0,1$) é maior que a quantidade de césio removida pela coluna contendo 100% (p/p) de resina. Como esperado, à medida que se aumenta a quantidade de zeólita, remove-se mais césio. Também se observa que

as colunas com a camada de zeólita sobre a resina são um pouco mais eficientes na remoção de céσιο do que os leitos com a zeólita misturada com resina.

Nos leitos compostos de resina e zeólita, removeu-se até o ponto de ruptura 54,3 a 91,2% mais céσιο que o leito com apenas resina.

Somando-se a quantidade de céσιο que deveria ser removida por 2 g de zeólita com a quantidade que deveria ser removida por 8 g de resina, baseado na remoção desse íon pelas colunas contendo 100% dos materiais de troca, tem-se que 227,73 mg de céσιο seriam removidos. Observa-se, porém, que a quantidade removida desse íon pelo leito contendo 20% (p/p) de zeólita sobre 80% (p/p) de resina é cerca de 30% maior que a estimada. Esse efeito pode ser explicado, por um estudo realizado por Rupp (1996) utilizando uma zeólita sintética A e uma mineral clinoptilolita para remoção de íons amônio, onde foi observado que à medida que se aumentou a quantidade de zeólita, aumentou-se a quantidade removida do íon, todavia, esse aumento da quantidade removida do íon não foi proporcional à massa de zeólita, provavelmente devido aos efeitos difusivos. O mesmo comportamento foi observado para o leito com 30% (p/p) de zeólita sobre 70% (p/p) de resina.

A figura 5.10 mostra as curvas de ruptura para o cobalto até $C/C_0=0,1$ de três colunas contendo uma camada de 20% (p/p) de zeólita sobre 80% (p/p) de resina, uma camada de 30% (p/p) de zeólita sobre 70% (p/p) de resina e 100% (p/p) de resina, quando as mesmas foram alimentadas com uma solução com concentração de 100 ppm de céσιο e 100 ppm de cobalto. As quantidades de cobalto removidas por grama de material de troca para os três casos são apresentadas na tabela 5.12.

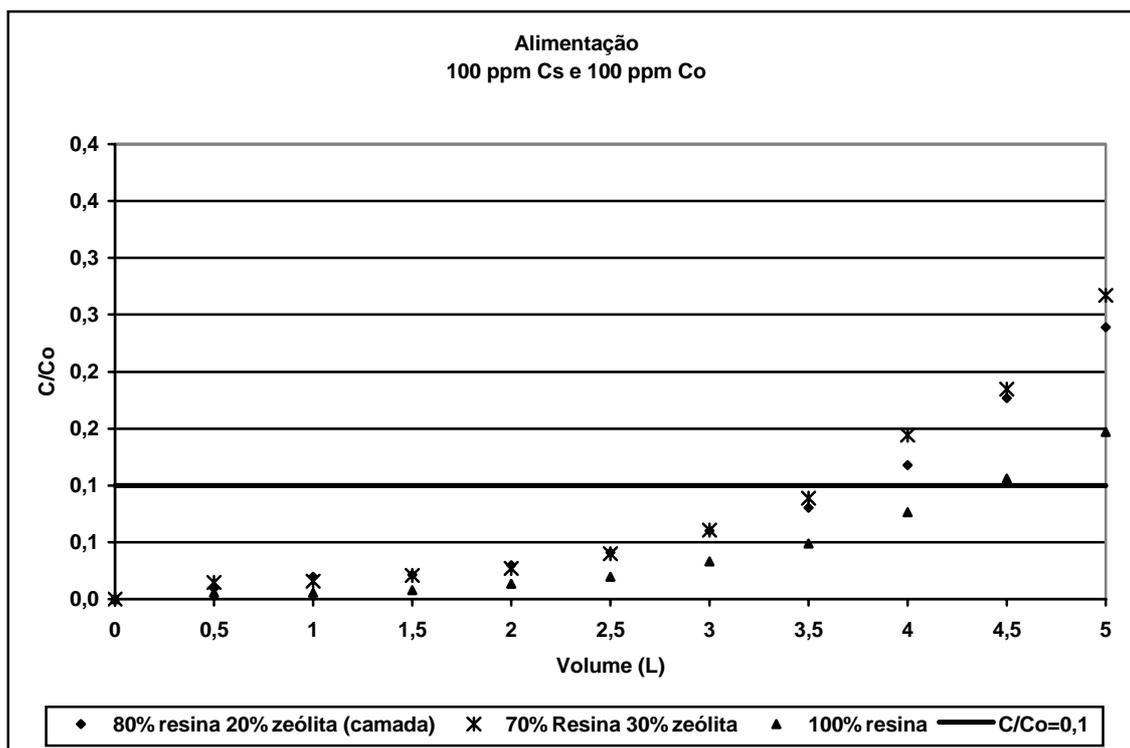


Figura 5.10 – Curvas de ruptura para o cobalto em função da composição do leito; alimentação 100 ppm de Cs e Co

Tabela 5.12 – Quantidade de cobalto removida por grama de material em função da composição do leito de troca até o ponto de ruptura

Alimentação	Quantidade de Co Removida até C/C ₀ =0,1 (mg/g)	Quantidade de Co Removida até C/C ₀ =0,1 (meq/g)
100 ppm Cs e 100 ppm Co		
70% Resina e 30% Zeólita (camada)	33,63	1,14
80% Resina e 20% Zeólita (camada)	36,41	1,23
100% Resina	43,64	1,48

Comparando-se a quantidade de cobalto removida pela coluna com 100% (p/p) de resina e a coluna com 80% (p/p) de resina e camada de 20% (p/p) de zeólita e 70% (p/p) de resina e 30% (p/p) de zeólita, verifica-se que as duas colunas com zeólita removem, como esperado, menos cobalto, já que, como mostrado no experimento com leitos com 100% (p/p) de zeólita e 100% (p/p) de resina, a resina tem uma maior capacidade de remoção de cobalto do que a zeólita. Entretanto, os pontos de ruptura

para o cobalto e para o céσιο, para essas composições de coluna, são bastante próximos, o que não compromete a performance dos leitos.

Assim como para o céσιο, os leitos compostos de resina e zeólita removeram cerca de 30% mais cobalto até o ponto de ruptura do que a quantidade esperada se fosse somada a quantidade de céσιο que deveria ser removida individualmente pela zeólita com a quantidade que deveria ser removida pela resina, baseado na remoção desse íon pelas colunas contendo 100% (p/p) dos materiais de troca.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões do trabalho são descritas a seguir:

1. O equilíbrio do processo de troca iônica, tanto na zeólita quanto na resina é alcançado no período de 24 horas, porém a cinética é mais lenta para a zeólita;
2. A resina fortemente ácida na forma H^+ possui uma grande capacidade de troca com o céσιο quando a solução de alimentação não possui um cátion competidor com maior afinidade pela resina, como o íon cobalto;
3. Na presença de íons cobalto, os íons céσιο trocados pela resina são substituídos por cobalto, o que provoca um rápido aumento da concentração de céσιο no efluente do leito. Essas concentrações podem atingir valores muito mais altos que a concentração do afluente do leito, e desse modo, acarretar a necessidade de reprocessamento do efluente;
4. A zeólita mordenita possui uma grande seletividade pelo céσιο, devido à carga desse elemento e seu raio hidratado, e conseqüentemente é mais eficiente que a resina para remover esse íon na presença de um íon competidor como o cobalto;
5. A utilização de um percentual de zeólita em um leito de resina, dependendo do teor de zeólita utilizado e configuração do leito, aumentou a vida útil do mesmo em aproximadamente 54,3 a 91,2%;
6. A quantidade de céσιο removida por grama de zeólita até o ponto de ruptura é maior para soluções de céσιο mais diluídas, o que deve aumentar ainda mais a

vida útil do leito durante o processamento do rejeito líquido radioativo, visto que a concentração de césio nesses efluentes é da ordem de 10^{-3} ppt.

Com base no aumento de vida útil do leito, recomenda-se o uso de um leito de zeólita antes do leito desmineralizador misto (resina catiônica e resina aniônica) ou uso de uma camada de zeólita sobre o leito misto, para processamento de rejeitos líquidos radioativos de baixa atividade de usinas PWR.

Como sugestão para novos estudos, recomenda-se:

- 1- Avaliar a remoção de íons césio e cobalto em colunas com a camada de zeólita sob o leito de resina;
- 2- Investigar o comportamento das curvas de ruptura para o íon césio na presença de outros cátions concorrentes, como o sódio em altas concentrações;
- 3- Estudar a cinética de troca de modo a projetar um reator mais eficiente, visando aproveitar toda a capacidade de troca da zeólita e da resina. Além de otimizar as condições de vazão e granulometria.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMPHLETT, C.B., **Inorganic Ion Exchangers**, Elsevier Publishing Company, 1964.

ARMBRUSTER, P., S., 2004, "Peculiarity and Defect structure of the natural and Synthetic Zeolite Mordenite: A Single-Crystal X-Ray Study", **American Mineralogist**, v. 89, n. 2-3, pp. 421-431.

BOSCO, S. M., JIMENEZ, R. S., CARVALHO, W. A., 2004, "Aplicação da Zeólita Natural Escolécita na Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais: Competição entre os Cátions e Processo de Dessorção", **Eclética Química**, v.29, n.1, pp. 47-56.

BARRER, R. M., TOWNSEND, R. P., 1975, "Transition Metals Ion Exchange in Zeolite Part 1 – Thermodynamics of Exchange of Hydrated Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} Ions in Ammonium Mordenite", **Physical Chemistry Laboratories**, p. 661-673.

BRECK, D. W., **Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use**, John Wiley & Sons, New York, (1974).

BUSHART, S., **PWR LLW Test Facility: Interim Report on RO Optimization**, Electric Power Research Institute, November 2000 (1000848).

BUSHART, S., **A Review of Ultrafiltration for Liquid Radwaste Processing Systems**, Electric Power Research Institute, December 2003 (1002761).

BUSHART, S., **Evaluation of Advanced Ion Exchange Media: PWR LLW Test Facility Results from Surry**, Electric Power Research Institute, May 2001 (1001275).

CHENG, B., **Fuel Integrity Monitoring and Failure Evaluation Handbook**, Revision 1, Palo Alto, Electric Power Research Institute, 2003. (TR-108779).

US DEPARTMENT of ENERGY, **DOE Fundamentals Handbook Chemistry, v.2**, US Department of Energy, January 1993.

DOFNER, K., **Ion Exchanges Properties and Applications**, Ann Arbor Science Publishers Inc, 1972.

DYER, A., ENAMY, H., 1981, "The Plotting and Interpretation of Ion-Exchange Isotherms in Zeolite Systems", **Separation Science and Technology**, v. 16, n. 2, pp. 173-183.

ENGELHARDT, G., 1997, "Cation Location in Dehydrated Zeolite NaY Revisited: SI Position is Displaced from the Center of Hexagonal Prism", **Microporous Materials**, v. 12, pp. 369-373.

FISHER, S. A., **Sourcebook on Ion Exchange for Liquid Radwaste Treatment, Materials, Systems and Operation**, Electric Power Research Institute, November 1993 (TR-103326).

FRANKLIN, K. R., TOWNSED, R. P., 1985, "Multicomponent Ion exchange in Zeolites: Part 1 – Equilibrium Properties of the Sodium/ Calcium/ Magnesium Zeolite A System", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v.81, pp. 1071-1086.

FRANKLIN, K. R., TOWNSED, R. P., 1985, "Multicomponent Ion exchange in Zeolites: Part 2 – Prediction of Exchange Equilibria over a Range of Solution Concentration", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v.81, pp. 3127-3141.

FRATTINI, P., FRUZZETTI, K., **Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines, v. 1**, Revision 5, Electric Power Research Institute, September 2003 (1002884).

FRATTINI, P., FRUZZETTI, K., **Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines, v. 2**, Revision 5, Electric Power Research Institute, September 2003 (1002884).

GIANNETTO, G. P., **Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Caracas, Ed. Innovación Tecnológica, 1990.

GRIFFITHS, J., "Zeolites Cleaning up: From Laundry to Three Mile Island", **Industrial Minerals**, pp. 19-33, jan. 1987.

HENRIQUES, C. A., **Isomerização de Xilenos sobre Mordenitas: Estudo Cinético da Reação e Caracterização do Coque Formado** D.Sc., Tese, UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.

HORNIBROOK, C., **Radioactive Liquid Processing Guidelines**, Electric Power Research Institute, September 1997 (TR- 107976).

HUSSEY, D., **Enhanced Liquid Radwaste Processing Using Ultrafiltration and Chemical Additives**, Electric Power Research Institute, November 2004 (1009562).

JACOB, N. P., **In Plant Testing of Radwaste Ion Exchange Material**, Electric Power Research Institute, July 1987 (NP-5099).

JACOB, N. P., **Improved PWR Waste Liquid Processing Using Zeolite and Organic Ion Exchange Materials**, Electric Power Research Institute, September 1988 (NP-5991).

KOHLMANN, R., **Cesium Removal from High Conductivity Waste Using Selective Ion Exchange Media**, Electric Power Research Institute, November 1997 (TR-108262).

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U., 2001, Modificação “de Zeólitas para Uso em Catálise, **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892.

LUZ, A. B., **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1995.

MAURIN, G., PAMBA, M., DEVAUTOUR, S., et al., 2000, “Influence of Framework Si/Al Ratio on the Na⁺/Mordenite interaction Energy”, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.2, pp. 2027-2031.

MAURIN, G., BELL, R. G., DEVAUTOUR, S., et al., 2003, “Theoretical Prediction of Low-Frequency Vibrations of Extra-Framework Cations in Mordenite Zeolites”, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.6, pp. 182-187.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5 ed., McGraw-Hill, 1993.

MEIER, W.M., OLSON, D.H., **Atlas of Zeolites Structure Types**, 5ed. Amsterdam, Elsevier, 2001.

MIMURA, H., SAITO, M., AKIBA, K., et al., 2001, “Selective Uptake of Cesium By Ammonium Molybdophosphate (AMP) – Calcium Alginate Composites, **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 38, n. 10, pp. 872-878.

MOON, J., LEE, E., KIM, H., 2004, “Ion Exchange of Cs Ion in Acid Solution with Potassium Cobalt Hexacyanoferrate”, **Korean J. Chem. Eng.**, v. 21, n. 5, pp. 1026-1031.

MORRISON, R. e BOYD, R., **Química Orgânica**, Lisboa, Fundação Calouste Gubenkian, 1993.

MUMPTON, F. A., 1999, “LA Roca Mágica: Uses of Natural Zeolites in agriculture and Industry”, **Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of América**, v 96, n. 7, pp. 3463-3470.

MUMPTON, F. A., 1985, **Using Zeolites in Agriculture**, In: Innovative Biological Technologies for Lesses Developed Countries, Congress of United States, Office of Technology assessment, Washington, D.C.

NACHOD, F.C., SHUBERT. J., **Ion Exchange Technology**, Academic Press Inc, 1956.

PERKIN ELMER, **Atomic Absorption Spectroscopy Analytical Methods**, The Perkin Elmer Corporation, September 1996.

PERRY, R. H., CHILTON, C.H., **Manual de Engenharia Química**, 5ed.Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois S.A., 1980.

PROPST, R. M., EKECHUKWU, O. E., DAMERON, H. J., et al, **Pretreatments and Selective Materials for Improved Processing of PWR Liquid Radioactive Wastes**, Electric Power Research Institute, July 1988 (NP-5786).

RUPP, M. T. C., **Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos**, D.Sc., Tese, UFRJ, Rio de Janeiro,1996.

SCHLENKER, J. L., PLUTH, J. J., SMITH, J. V., 1978, "Positions of Cations and Molecules in Zeolites with the Mordenite-Type Framework VII Dehydrated Cesium Mordenite", **Materials Research Bulletin**, v.13, p.901-905.

SHERMAN, J. D., 1999, "Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves", **Proceedings of National Academy of Sciences**, v.96, Issue 7, p. 3471-3478.

SIMONCIC, P., ARMBRUSTER, T., 2004, "Peculiarity and Defect Structure of the Natural and Synthetic Zeolite Mordenite: A Single-Crystal X-Ray Study", **American Mineralogist**, v.89, n.2-3, p.421-431.

VANCE, J. W., **Engineering Evaluation of Selective Ion Exchange Radioactive Waste Processing at Susquehanna Nuclear Power Plant**, Electric Power Research Institute, January 1989 (NP-6120).

VOGEL A., **Análise Química Quantitativa**, 5ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

WHEATON, R. M., LEFEVRE, L. J., **Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange**, DOWEX, June 2000.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)