



PLANO DE TRABALHO

PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

Nome do(a) Bolsista: Mariana Silva de Araujo

Código do Projeto vinculado: 2020.06.IPEN.27.PD2

DESCRIÇÃO DO PROJETO

Título do Projeto

Estudo e processamento de vidros modificados com nióbio para imobilização de rejeitos Radioativos contendo ¹³⁷Césio

Prazo Execução (meses): 24

Objetivo Geral

O objetivo do presente projeto é a produção e utilização de composições de vidros borossilicatos modificados com nióbio para a imobilização de zeólitas saturadas com césio-137 por meio do processo de vitrificação, buscando-se adequar um processo para a escala industrial e contribuir para a redução do impacto ambiental decorrente da contaminação desse elemento nos efluentes radioativos.

Objetivos Específicos

- Formular, obter e definir composições de vidros borossilicatos modificados com nióbio para a imobilização de resíduos radioativos;
- Estabelecer parâmetros para a imobilização de zeólitas contaminadas por césio-137 por meio do processo de vitrificação;
- Definir composições de melhor rendimento de adsorção do radionuclídeo e resistência hidrolítica e mecânica da matriz;
- Acompanhar o comportamento dos compósitos zeólita-vidro sob ambiente radioativo;
- Verificar a performance de vidros sílica-boro-nióbio no encapsulamento das zeólitas;
- Definir um processo de obtenção de compósitos zeólita-vidro para a imobilização de césio-137, no tratamento de efluentes radioativos.

Palavras-chave

1 - Imobilização de rejeitos radioativos

2 -Césio-137

3 -Vidros para imobilização

4 - Zeólitas

5 -Vitrificação de rejeitos

Metas Físicas

1 - Formulação e obtenção dos vidros

2 - Determinação dos parâmetros de sinterização e fusão dos compósitos

3 - Sinterização dos compósitos Vidro+Zeólitas

4 - Fusão dos compósitos Vidro+Zeólita

5 -Caracterização dos materiais obtidos

Justificativa Resumida:

O uso de tecnologias com atividade nuclear é crescente em todos os setores produtivos, que vão desde o energético, estendendo-se para a área da saúde, agroindústria, alimentícia, entre outros. Em decorrência deste crescimento, está a geração de rejeitos contaminados, em particular, os efluentes os quais representam grandes volumes de água contendo radionuclídeos ainda ativos em dispersão.

Um dos radionuclídeos mais preocupantes à saúde humana e ao meio ambiente é o céscio-137 (^{137}Cs) pelo fato de ser um emissor de raios gama e, ser também, um dos isótopos mais abundantes nos rejeitos radioativos da atividade nuclear e possuir meia-vida relativamente longa (30,4 anos). Além disso, possui alta solubilidade em água e transportabilidade através da cadeia alimentar.

A separação e remoção de ^{137}Cs dos efluentes radioativos são realizadas comumente por diferentes tecnologias que incluem: evaporação, extração por solventes, co-precipitação, filtração por membrana, troca iônica, adsorção etc.

Atualmente, a adsorção é um dos métodos mais atraentes para a retenção de ^{137}Cs em termos do bom desempenho de remoção de maneira segura, simplicidade de operação, adequação a efluentes com baixa concentração, disponibilidade de diferentes adsorventes de baixo custo e possibilidade de implantação de processo contínuo ou em batelada.

Vários materiais adsorventes inorgânicos têm sido amplamente utilizados na remoção de Cs^+ , incluindo zeólitas (FUNGARO et al., 2020; LALHMUNSIAMA et al., 2018; STERBA et al., 2018; ZGUREVA E BOYCHEVA, 2015). Artigos de literatura relatam a remoção de Cs^+ sobre zeólita sintetizada a partir de resíduos (DU et al., 2017; JOHAN et al., 2015; EL-NAGGAR et al., 2008; MA et al., 1998, CHANG e SHIH, 1998). Entre os tipos de zeólita, a NaP1 apresenta uma alta seletividade para o Cs^+ devido à presença de poros na sua estrutura com tamanho semelhante ao diâmetro do íon (3,6 Å) (MUNTHALI et al., 2015). Tendo em vista que tais materiais inorgânicos saturados com Cs^+ são classificados como rejeitos radioativos (RR) de baixa e média atividade (Classe 2.1) ou de alta atividade (Classe 3), os mesmos deverão ser imobilizados em uma matriz sólida, de modo a atender às exigências regulatórias para deposição final.

Dentre as alternativas de imobilização de RR a vitrificação é uma técnica considerada atrativa devido a sua flexibilidade, ampla quantidade e variedade de elementos que podem ser incorporados no vidro, à sua elevada durabilidade e resistência à corrosão e à redução de volume do resíduo resultante do processo.

Considerada como um dos métodos mais promissores para o tratamento de RR de média e alta atividade (OJOVAN et al., 2007) é atualmente utilizada em países como a Inglaterra, França, Rússia, EUA, China, Alemanha e Japão para tratamento de seus RR de alta atividade. Para tal são utilizadas matrizes vítreas de borossilicatos alcalinos ou vidros fosfatos de composições distintas (OJOVAN et al., 2007).

Apesar de ser uma técnica conhecida e amplamente estudada, o processo de incorporação de rejeitos em vidros é considerado complexo e a busca por melhorar as propriedades funcionais tais como a resistência à radiação, a estabilidade química e mecânica e a capacidade de incorporação de rejeitos radioativos em sua estrutura por longos períodos, fazem com que as pesquisas de novas formulações dos vidros sejam cada vez mais frequentes (RODRIGUEZ et al., 2014).

A cuidadosa formulação dos vidros para uso nuclear deve conter, evidentemente como base, elementos com boa resistência e recuperação à atividade nuclear (ex.: Al_2O_3 , SiO_2 , Pb_2O_5 , entre outros), ou que possibilitem a boa absorção dos nêutrons térmicos, gerados durante o decaimento radioativo (como por exemplo o B_2O_3).

Entre os diversos óxidos de metais de transição encontrados na literatura, o Nb_2O_5 é um composto interessante, pois possui boa estabilidade em fases vítreas de muitos sistemas aos quais é inserido (DE ARAUJO et al., 1996; ZERLIM, 2008; WETHERALL et al., 2009; LOPES ET AL., 2014 e LIMA, 2014).



PLANO DE TRABALHO

PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOUTORADO – EDITAL 6

Deste modo, este projeto centra nos estudos e otimização de parâmetros do processo de imobilização por vitrificação de zeólitas contaminadas por césio-137, visando o armazenamento dos radionuclídeos em repositórios com risco ambiental minimizado. Projeto este inovador capaz aliar o potencial de adsorção da zeólita à estabilidade nuclear, resistência térmica e mecânica do vidro matriz, gerando deste modo, um novo protocolo de fabricação de materiais para a imobilização seletiva de radionuclídeos.

CRONOGRAMA FÍSICO

META FÍSICA 1 - Formulação e obtenção dos vidros

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Cálculos das composições dos vidros	relatório	1	3
Produção dos Vidros	relatório	1	6

META FÍSICA: 2 - Determinação dos parâmetros de sinterização e fusão dos compósitos

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Estudo e testes para determinar os parâmetros de sinterização dos compósitos	relatório	6	9
Estudo e testes para determinar os parâmetros de fusão dos compósitos	relatório	6	9

META FÍSICA: 3 - Sinterização dos compósitos Vidro+Zeólitas

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Ensaio de sinterização com zeólita saturada	relatório	9	12

META FÍSICA: 4 - Fusão dos compósitos Vidro+Zeólita

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Ensaio de fusão em diferentes temperaturas e proporções	relatório	12	15

META FÍSICA: 5 - Caracterização dos materiais obtidos

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Caracterizações diversas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Termogravimetria (TGA); Porosimetria de Hg; Espectroscopia Raman; Espectroscopia no	relatório	3	22



PLANO DE TRABALHO

PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido
(MAS-NMR); Difração de Raios X (DRX); Picnometria
de He; Análise Térmica Diferencial (ATD); Resistência
Química; Irradiação com feixe de elétrons; Análise por
Ativação Neutrônica (NAA), Espectrometria de Emissão
Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-
OES); Fluorescência de Raios X (FRX);

Redação do RELATÓRIO FINAL

relatório

22	24

Resultados Esperados

- 1 -Obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos aluminoborossilicatos modificados com nióbio, com incorporação máxima possível de Cs;
- 2 -Obtenção de compósitos (Vidro+zeólitas) com resistência ao ataque em meio aquoso adequada à imobilização de rejeitos radioativos de média e alta atividade;
- 3 -Obtenção de compósitos com boa resistência à radiação Beta Negativa (emitida pelo Cs);
- 4 - Determinação de parâmetros de processos adequáveis à aplicação em escala industrial para a imobilização do Cs;
- 5 -Determinação da viabilidade, aplicabilidade e rentabilidade dos processos de imobilização por sinterização e por fusão direta.

Grau de Inovação (se houver):

- Desenvolvimento de tecnologias e produtos voltados para o tratamento de efluentes resultantes da atividade nuclear;
- Contribuição para a redução do impacto ambiental provocado por atividades nucleares;
- Definição de um processo de imobilização efetivo para o armazenamento do radionuclídeo césio-137 resultante de efluentes da atividade nuclear.

Bibliografia:

- COSTA-SILVA, D. L. Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos. 2020. 128 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: 16/05/2020.
- DE ARAUJO, E. B., DE PAIVA, J. A. C., DE ARAUJO, M. A. B., SOMBRA, A. S. B. Structure and optical properties of lithium niobium-phosphate glasses and glass ceramics. *Physica Status Solidi (b)*, v. 197 (1), p. 231-240, 1996.
- FUNGARO, D. A.; CUNICO, P.; BERTOLINI, T. C. R.; ALCÂNTARA, R. R. Zeolitic Nanomaterial from Coal Ash Modified with Cationic Surfactant: Environmental Applications and Ecotoxicity. In: Sanders, L. (Ed.). *Cationic Surfactants: Properties, Uses and Toxicity*. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, Chapter 3, p. 81-122, 2016.
- FUNGARO, D. A.; GROSCHE, L.; IZIDORO, J. C. Synthesis of calcium silicate hydrate compounds from wet flue gas desulfurization (FGD) waste. *Adv Mat Tech Env.*, v. 1 (2), p. 88-95, 2020.
- GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 66, n. 3–4, p. 193–241, 2011.
- LALHMUNSIAMA, L.; KIM, J.-G; CHOI, S.S.; LEE, S-M. Recent Advances in Adsorption Removal of Cesium from Aquatic Environment. *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 29, No. 2, April 2018, 127-137.
- LIMA, C. J. Vidros fosfatos de metais de transição. 2014. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas - MG.
- LOPES, J. H., MAGALHÃES, A., MAZALI, I. O; BERTRAN, C. A. Effect of Niobium Oxide on the Structure and Properties of Melt-Derived Bioactive Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97 (12), p. 3843-3852, 2014.
- OJOVAN, MICHAEL I.; LEE, WILLIAM E.; KALMYKOV, STEPAN N. An introduction to nuclear waste immobilisation. Oxford: Elsevier, 2014.
- TADDEI, M. H. T., SILVA, N. C., MACACINI, J. F. Determinação de isótopos emissores alfa de amerício em amostras de urina e fezes. *Rev. Bras. Pesq. Des.*, v. 4 (3), 2002.
- STERBA, J.H., SPERRER, H., WALLENKO, F. Adsorption characteristics of a clinoptilolite-rich zeolite compound for Sr and Cs. *J Radioanal Nucl Chem.*, v.318, p. 267–270, 2018.
- WETHERALL, K. M., DOUGHTY, P., MOUNTJOY, G., BETTINELLI, M., SPEGHINI, A., CASULA, M. F., NEWPORT, R. J. The atomic structure of niobium and tantalum containing borophosphate glasses. *Journal of physics: condensed matter*, v. 21 (37), p. 375106, 2009.
- ZERLIM, A. Estudo da dissolução de vidros niobofosfato em água e em solução simuladora de fluido fisiológico. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ZGUREVA, D.; BOYCHEVA, S. Synthetic Zeolitic Ion-Exchangers from Coal Ash for Decontamination of Nuclear Wastewaters. *Bgns TRANSACTIONS.*, v. 20 (2), p. 132-136, 2015.