



## PLANO DE TRABALHO

### PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

Nome do(a) Bolsista: **Daniilo Lopes Costa e Silva**

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

#### DESCRIÇÃO DO PROJETO

Título do Projeto

Desenvolvimento de compósitos à base de zeólita-vidro para adsorção e imobilização de Césio-137

**Prazo Execução (meses): 24**

#### Objetivo Geral

O objetivo do presente projeto é a produção e utilização de três tipos diferentes de zeólitas (A, X e P), a partir de cinzas de cana de açúcar, para a adsorção de Césio-137 e posterior vitrificação do material radioativo adsorvido, 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. Dessa forma, poderá ser agregado valor à matéria prima segunda (cinzas) da biomassa (bagaço de cana), utilizada na geração de energia elétrica.

#### Objetivos Específicos

- Caracterizar e classificar amostras das cinzas a serem utilizadas na síntese de zeólitas;
- Sintetizar três tipos de zeólitas a partir de cinzas do bagaço de cana: zeólitas A, X e P;
- Avaliar a eficiência das zeólitas sintéticas na remoção de césio em solução aquosa.
- Formular, fundir e condicionar vidros pertencentes ao sistema  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , modificados com nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ), em várias concentrações;
- Encapsular as zeólitas contendo radionuclídeo em diferentes matrizes vítreas modificadas com boro e nióbio;
- 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 - Zeólitas

4 - Adsorção

5 - Cana de açúcar



## PLANO DE TRABALHO

### PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOUTORADO – EDITAL 6

#### Metas Físicas

- 1 - Síntese e caracterização de Zeólitas A, X e P a partir das cinzas do bagaço de cana de açúcar
- 2 - Ensaio de saturação das zeólitas com CsCl
- 3 - Sinterização dos compósitos Vidro+Zeólitas
- 4 - Fusão dos compósitos Vidro+Zeólita
- 5 - Caracterização

#### 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. Paralelo a este crescimento, a geração de rejeitos com radionuclídeos é inevitável. Em particular, os efluentes presentes em qualquer destas atividades arrastam consigo grandes volumes de água com radionuclídeos ainda ativos em dispersão. Um dos radionuclídeos mais preocupantes à saúde humana e ao meio ambiente é o céσιο-137 pelo fato de ser um emissor beta e ser também, um dos isótopos mais abundantes nos rejeitos radioativos da atividade nuclear, possuindo meia-vida relativamente longa (30,4 anos). Além disso, possui alta solubilidade em água e transportabilidade através da cadeia alimentar. A adsorção é um dos métodos mais atraentes para a retenção de 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. Em adição, visando a disposição final do radionuclídeo, pode ser realizado um processo usual denominado vitrificação, que causa o encapsulamento e imobilização dos rejeitos radioativos. Deste modo, o projeto centra nos estudos e obtenção de compósitos capazes de aliar as boas características de adsorção das zeólitas com as propriedades de imobilização dos vidros soda-cal modificados com boro e nióbio, visando o armazenamento dos radionuclídeos em repositórios com risco ambiental minimizado. Aliam-se para este propósito dois Centros de Química e de Materiais (CEQMA e CECTM), tendo o meio ambiente como plataforma das ações, ancorados pelas respectivas expertises em caracterização e tratamento de rejeitos radioativos dos Centros Reator Nuclear (CERN) e do Serviço de Gerência de Rejeitos Radioativos (SEGRR). Serão estudadas desde as rotas de síntese de zeólitas com três estruturas distintas (A, X e P) obtidas a partir das cinzas de bagaço de cana de açúcar utilizadas na geração de energia, ou seja, um resíduo de segunda geração, até a obtenção de um compósito zeólita-vidro com as espécies radioativas imobilizadas. As Zeólitas por si só já possuem potencial para uso com adsorvedor de cátions em suspensão. Suas características estruturais e capacidade de adsorção serão avaliadas por ensaios de caracterização química e física, nos quais a seleção será realizada pela capacidade máxima de adsorção. Em condições otimizadas, estas zeólitas serão submetidas ao encapsulamento/imobilização em vidros silicatos modificados com boro e nióbio, cujas formulações serão realizadas adequando os parâmetros de processo, objetivando boas propriedades tais como a estabilidade térmica, química e mecânica em função do encapsulamento e imobilização das zeólitas com o radionuclídeo, no caso o Césio - 137. Com este propósito, serão estudadas 2 rotas distintas de encapsulamento que são a sinterização das misturas e co-fusão ou fusão simultânea dos componentes de fabrico dos vidros e as zeólitas. Estes produtos serão caracterizados quanto a homogeneidade, integridade estrutural e respostas à resistência hidrolítica, à elevação de temperatura, e à boa performance nas condições de uso, utilizando-se as técnicas analíticas presentes nos Centros participantes, primeiramente, no IPEN posteriormente e, se necessário, na USP/SP. Espera-se neste projeto definir um procedimento que permita aliar a adsorção com a imobilização dos radionuclídeos como o 137-Cs para deposição final.



## PLANO DE TRABALHO

### PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

#### CRONOGRAMA FÍSICO

META FÍSICA 1 – Síntese e caracterização de Zeólitas A, X e P a partir das cinzas do bagaço de cana de açúcar

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Síntese de zeólitas A	relatório	1	3
Caracterização de zeólitas A	relatório	1	3
Síntese de zeólitas X	relatório	3	5
Caracterização de zeólitas X	relatório	3	5
Síntese e caracterização de zeólitas P	relatório	5	7

META FÍSICA: 2 – Ensaios de saturação das zeólitas com CsCl

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Saturação da zeólita A	relatório	1	3
Saturação da zeólita X	relatório	3	5
Saturação da zeólita P	relatório	5	7

META FÍSICA: 3 – Sinterização dos compósitos

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Ensaios de sinterização com zeólita A saturada	relatório	8	11
Ensaios de sinterização com zeólita X saturada	relatório	8	11
Ensaios de sinterização com zeólita P saturada	relatório	8	11

META FÍSICA: 4 -

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Caracterizações diversas	relatório	1	21
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Termogravimetria (TGA); Porosimetria de Hg; Espectroscopia Raman; Espectroscopia no	relatório	1	21



## 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); Produção de novas amostras que se fizerem necessárias e adequação de processos			
Redação do RELATÓRIO FINAL	relatório	15	19
	relatório	21	24

#### META FÍSICA: 5 – Fusão dos materiais compósitos

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Ensaio de fusão com zeólita A saturada	relatório	12	15
Ensaio de fusão com zeólita X saturada	relatório	12	15
Ensaio de fusão com zeólita P saturada	relatório	12	15

#### 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 - Síntese e estudo de qual tipo de zeólita A, X ou P é mais adequada à aplicação de adsorção do Cs
- 5 - Determinação de parâmetros de processos adequáveis à aplicação em escala industrial para a imobilização do Cs
- 6 - Determinação da viabilidade, aplicabilidade e rentabilidade dos processos de imobilização por sinterização e por fusão direta
- 7 -
- 8 -
- 9 -
- 10 -

#### 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.
- Valorização de resíduos de biomassa de segunda geração, provenientes da queima do bagaço da cana-de-açúcar nos processos de cogeração de energia elétrica e direcionamento para a síntese de nanomateriais, ou seja, zeólitas de diferentes tipos e, posterior aplicação na remoção de céscio-137.
- Definição de um processo de imobilização efetivo para o armazenamento do radionuclídeo céscio-137 resultante de efluentes da atividade nuclear.

**Bibliografia:**

ARAUJO, M.S., BARTOLOME J.F, MELLO-CASTANHO S., Tribological and mechanical behaviour of 45S5 BioglassR-based compositions containing alumina and strontium. *Ceramics International* (in press), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.216>.

ARAUJO, M. S.; SILVA, A.C.; BARTOLOMÉ, J.F.; MELLO CASTANHO, S., Structural and thermal behavior of 45S5 Bioglass® - based compositions containing alumina and strontium. *J. Am.Ceram. Soc.*, v.103, p.3620 - 3630, 2020.

CAURANT, D., LOISEAU, P., MAJÉRUS, O., AUBIN-CHEVALDONNET, V., BARDEZ, I. QUINTAS, A. *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Waste*. Nova Publishers. Paris. 2009.

CHANG, H. L. and SHIH, W. H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 71-78, 1998.

COSTA-SILVA, D. L. Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a imobilização de rejeitos radioativos. 2020. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

DA SILVA, M.J.; BARTOLOMÉ, J.F.; DE AZA, A.H.; MELLO-CASTANHO, S. Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub>) ternary system modified with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition: A different approach to access the SOFC seal issue. *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, v.36, p.631 - 644, 2016.

DU, T.; FANG, X.; WEI, Y.; SHANG, J.; ZHANG, B.; LIU, L.; Synthesis of nanocontainer chabazites from fly ash with a template-and fluoride-free process for cesium ion adsorption. *Energy & Fuels.*, v.31 (4), p. 4301-4307, 2017.

EL-NAGGAR, M.R., EL-KAMASH, A.M., EL-DESSOUKY, M.I. and GHONAIM, A.K. Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *J. Hazard Mater.*, v. 154, p. 963–972, 2008.

FREIRE, C. B., Estudo de sorção de cézio e estrôncio em argilas nacionais para sua utilização como barreira em repositórios de rejeitos radioativos. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: CDTN, 2007.

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.

FUNGARO, D. A; YAMAURA, M.; CARVALHO, T. E. M.; GRACIANO, J. E. A. Zeolite from Fly Ash-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite: Synthesis and Application as an Adsorbent for Removal of Contaminants from Aqueous Solution. In: ANDREYEV, M. K; ZUBKOV, O. L. (Ed.). *Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications*. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, Chapter 3, pp. 93-122, 2012.

GIN, S., JOLLIVET, P., TRIBET, M., PEUGET, S., SCHULLER, S. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview. *Radiochimica Acta*, v.105, n. 11, 927-959, 2017.

GOEL, A., MCCLOY, J. S., FOX, K. M., LESLIE, C. J., RILEY, B. J., RODRIGUEZ, C. P., SCHWEIGER, M. J. Structural analysis of some sodium and alumina rich high-level nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 3, p. 674-679, 2012.

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.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Fifth Assessment Report (AR5) of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Geneva, Switzerland. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr>> Acesso em: 9 mai. 2015.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; ABBOTT, J.E.; WANG, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel*, 103, p. 827-834, 2013.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; WANG, S. Zeolite synthesis from Brazilian coal fly ash for removal of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from water. *Adv. Mat. Res.*, 356-360, p. 1900- 1908, 2012.

IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de fase zeolítica de cinzas de carvão obtida por processo de duas etapas. Tese (Doutorado), Centro de Química e Meio ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

JOHAN, E., YAMADA, T. and MUNTHALI, M. W. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. *Procedia Environmental Sciences*, v. 28, p. 52-56, 2015.  
KHANDAKER, S.; TOYOHARA, Y.; KAMIDA, S.; KUBA, T. Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal. *Water Resources and Industry.*, v. 19, p. 35-46, 2018.

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.  
MA, W.; BROWN, P.W.; KOMARNENI, S. Characterization and cation exchange properties of zeolites synthesized from fly ashes. *J. Mater. Res*, v. 13, p. 3-7, 1998.

MUNTHALI, M.W.; JOHAN, E.; AONO, H.; MATSUE, N. Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 3, p. 245-250, 2015.

OJOVAN, MICHAEL I.; LEE, WILLIAM E.; KALMYKOV, STEPAN N. An introduction to nuclear waste immobilisation. Oxford: Elsevier, 2014.

RESTIVO, T.A.G.; DURAZZO, M.; DE MELLO-CASTANHO, S. R. H.; MOREIRA, A. C.; GLACIANO, S.; TELLES, V. B.; TENORIO, J. A. S. Low- temperature densification of ceramics and cermets by the intermediary stage activated sintering method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p.249 - 258, 2017.

SANTOS, F.A.; SILVA, A.C.; SANTOS, C.; SIMBA, B.G.; BARTOLOMÉ, J.F.; DURAN, T.; FERNANDEZ-GARCIA, E.; ROGERO, S.O.; MELLO-CASTANHO, S.R.H., Biocide glass based on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O system. *Materials Letters (General ed.)*, v.183, p.277 - 280, 2016.



## PLANO DE TRABALHO

### PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition. *J. Non-Cryst. Sol.*, v.348, p. 211– 217, 2004.

SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 27, p. 565–570, 2007.

SILVA, A. C. Vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais. 2008. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

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.

ZGUREVA, D.; BOYCHEVA, S. Synthetic Zeolitic Ion-Exchangers from Coal Ash for Decontamination of Nuclear Wastewaters. *BgNS TRANSACTIONS.*, v. 20, n° 2. p. 132-136, 2015.