INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE TROCA IÔNICA
ELETROQUÍMICA PARA O TRATAMENTO DE REJEITOS
CONTENDO ÍONS CRÔMIO OU CÉSIO**

Helena Cristina Manosso

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora: Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini

São Paulo
2006

Tese revisada pelo autor

“Toda a ciência começa como filosofia e termina em arte”

Will Durant

Ao Lucio, meu amor

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço:

à Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, pela orientação, apoio, compreensão e paciência na orientação deste trabalho

e

à minha família e amigos, pelo apoio e incentivo

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

à Dra. Silvia Maria Leite Agostinho e ao Dr. Almir Oliveira Neto, pelas opiniões valiosas

à Dra. Maria Aparecida Faustino Pires e Dr. Paulo E. Oliveira Lainetti, pela oportunidade de trabalhar no CQMA

à MSc Marycel E. B. Cotrin e Augusta V. da Silva, pela contribuição no trabalho

ao Dr Hélio Fernando Rodrigues Ferreto, pela ajuda no trabalho

ao Dr. Jorge Moreira Vaz, pela ajuda inestimável no trabalho

à SGL Carbon do Brasil Ltda e à Kraton do Brasil, pelo fornecimentos dos materiais

à todos os colegas do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, que direta e indiretamente colaboraram

ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE TROCA IÔNICA ELETROQUÍMICA PARA O TRATAMENTO DE REJEITOS CONTENDO ÍONS CRÔMIO OU CÉSIO

Helena Cristina Manosso

RESUMO

Atualmente são muito discutidos temas que abordam a preservação do meio ambiente, para o desenvolvimento de tecnologias de produção que não a agridam, gerando resíduos menos tóxicos e em menor quantidade. Resíduos poluentes contendo metais como o crômio, têm sido lançados nos solos e rios, degradando a água utilizada para o consumo humano. Não diferentes são os problemas decorrentes de atividades nucleares, as quais geram rejeitos nas instalações e laboratórios de pesquisa. Embora estes rejeitos não sejam lançados no meio ambiente, muitas vezes encontram-se armazenados em laboratório inadequadamente, o que pode resultar em graves acidentes. Na intenção de solucionar estes problemas, existem várias técnicas para o tratamento de rejeitos, entre elas a troca iônica eletroquímica (EIX – electrochemical ion exchange). A EIX é um processo avançado que une as vantagens da troca iônica convencional com o fato de usar como reagente o elétron, reduzindo consideravelmente o volume da solução a ser tratada. Esta técnica consiste na elaboração de um eletrodo, no qual o trocador iônico é incorporado fisicamente em uma estrutura do eletrodo com um aglutinante. Optou-se neste trabalho pela resina catiônica Amberlite CG-50 para o tratamento dos rejeitos contendo íons crômio e o trocador catiônico inorgânico fosfato de zircônio para os íons césio, pois apresentam boa estabilidade química em meio oxidante e perante radiação ionizante. A quantidade de carvão, de grafita e aglutinante para a formulação do eletrodo mais eficiente também foi estudada. Após a escolha dos melhores eletrodos, verificaram-se retenções para o Cr e para o Cs da ordem de 99,3% e 99,8%, respectivamente. A eluição completa tanto do íon crômio quanto do íon césio, sem nenhuma adição de reagentes, revelou-se uma das principais vantagens deste processo, o que torna possível a reutilização do eletrodo

sem perda de sua capacidade. Com base nos resultados apresentou-se um processo contínuo de tratamento de rejeitos utilizando-se uma célula eletrolítica de fluxo (CELFLUX) de alta capacidade de retenção para o íon Cr e Cs. A alta eficiência desta célula tanto na retenção quanto na eluição, levando a uma redução importante no volume do rejeito e, até mesmo, possibilitando a reutilização dos íons separados, torna o processo altamente viável para o emprego industrial.

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL ION EXCHANGE ELECTRODES FOR THE TREATMENT OF WASTES CONTAINING CHROMIUM OR CESIUM IONS

Helena Cristina Manosso

ABSTRACT

Nowadays, environmental preservation using technologies that do not attack it, generating non-toxic residues and reduced volumes, has been discussed. Hazardous effluents, containing metals, as chromium, have been poured in the soils and rivers, degrading the water. Not different are the problems originated from some nuclear activities that generate wastes, as in chemical research laboratories. Although those wastes are not poured in the environment, sometimes they are inadequately stored, what can cause serious accidents. With the purpose of solving this problem, there are some techniques to waste treatment, between them there is the electrochemical ion exchange (EIX). EIX is an advanced process that has advantages over traditional ion exchange and the fact of using the electron as the only reagent, reduces the volume of the solution to be treated. This technique consists of development of an electrode, where an ion exchanger is physically incorporated in an electrode structure with a binder. In this study, cationic resin Amberlite CG-50 and zirconium phosphate have been chosen for the separation of chromium and cesium from waste, respectively. They were chosen because they present high chemical stability in oxidizing media and at ionizing radiation. The quantity of charcoal, graphite and binder used in formulation of electrode have been studied either. Before choosing the best electrode, it was verified sorption percentage of 99,3% for chromium and 99,8% for cesium. The greater advantage of this process is the total elution of chromium as much as cesium, without reagents addition, being possible to reuse the electrode without losing its capacity. Beside on the results, a continuous process for the wastes containing Cr and Cs, using a flux electrolytic cell (CELFLUX) of high retention capacity, was presented. The high efficiency of this cell

for both retention and elution, leading to an important reduction of waste volume, and, every more, making possible the reutilization of the ions studied, makes the process available for industrial waste treatment purposes.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	6
2.1	Objetivos específicos	6
3	TROCA IÔNICA ELETROQUÍMICA	7
3.1	Áreas de aplicação.....	8
3.2	Eletrodos de carbono	8
3.3	Princípios da troca iônica eletroquímica.....	9
3.4	Eletrodos de troca iônica	10
3.4.1	Fosfato de Zircônio: um trocador inorgânico	13
4	CARACTERÍSTICAS DO CÉSIO E DO CRÔMIO	17
4.1	Césio	17
4.1.1	História	17
4.1.2	Características principais	18
4.1.3	Ocorrência	18
4.1.4	Aplicações	19
4.1.5	Ação Biológica	19
4.1.6	Propriedades Atômicas e Físicas ¹⁶	20
4.1.7	Isótopos.....	21
4.2	Crômio	22
4.2.1	História	22
4.2.2	Características principais	23
4.2.3	Ocorrência	23
4.2.4	Aplicações	24
4.2.5	Ação Biológica	25
4.2.6	Propriedades Atômicas e Físicas ³⁰	26
5	PARTE EXPERIMENTAL	28

5.1 Equipamentos e materiais	28
5.2 Métodos analíticos.....	30
5.2.1 Determinação de radionuclídeos emissores gama – Método traçador	30
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
5.2.3 Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido	31
5.3 Metodologia	33
5.3.1 Preparação dos eletrodos de troca iônica	33
5.3.1.1 Eletrodo de troca iônica para retenção do cromo	34
5.3.1.2 Eletrodo de troca iônica para a retenção do cézio	34
5.3.2 Preparação dos traçadores.....	37
5.3.3 Preparação e procedimento em célula eletrolítica estacionária (CELEST)	37
5.3.4 Preparação e procedimento em célula eletrolítica de fluxo (CELFLUX).....	40
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 Retenção do elemento cézio	44
6.1.1 Estudo da retenção do elemento cézio com o ELETRODO 6	48
6.1.2 Determinação da capacidade de retenção do ELETRODO 6	50
6.2 Retenção do elemento cromo.....	51
6.2.1 Estudo da retenção do elemento cromo com o ELETRODO 21	58
6.2.2 Determinação da capacidade de retenção do ELETRODO 21	62
6.2.3 Experimentos com as águas da torre de lavagem de gases de um processo de cromeação .	63
6.3 Tratamento da solução contendo Cs⁺ na CELFLUX.....	68
6.4 Tratamento de solução contendo Cr³⁺ em CELFLUX.....	69
7 CONCLUSÃO	72
ANEXO.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Esquema da estrutura cristalina do fosfato de zircônio α , β e γ	15
FIGURA 2 – Dados da tabela periódica do elemento cério.....	17
FIGURA 3 – Dados da tabela periódica do elemento cromo.....	22
FIGURA 4 – Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio.....	32
FIGURA 5 – Fosfato de zircônio sintetizado em laboratório, com aumento de 800 vezes, analisado por MEV.....	35
FIGURA 6 – Fosfato de zircônio com carvão Norit A e grafita, em um aumento de 250 vezes, analisado por MEV.....	36
FIGURA 7 – Superfície do grão de fosfato de zircônio com carvão Norit A e grafita, com aumento de 1000 vezes, analisado por MEV.....	36
FIGURA 8 - Célula eletrolítica estacionária (CELEST).....	39
FIGURA 9 – Arranjo experimental da CELEST.....	39
FIGURA 10 – Célula eletrolítica de fluxo (CELFLUX).....	40
FIGURA 11 – Esquema da CELFLUX com suas principais características.....	41
FIGURA 12 – Arranjo experimental da CELFLUX.....	42

FIGURA 13 – Determinação do potencial em que ocorre o aumento o pH em função do tempo.....	44
FIGURA 14 – Micrografia do ELETRODO 6 (35% de trocador fosfato de zircônio, 25% de carvão Norit A, 15% de grafita e 25% de aglutinante), com aumento de 500 vezes.....	48
Figura 15 – Curva de Retenção do íon Césio com concentração de $2,33 \times 10^{-5}$ Bq mL ⁻¹ por tempo, variando a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C usando o ELETRODO 6 (35% de trocador ZrP, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).....	49
FIGURA 16 - Curva de eluição do íon césio com concentração de $2,33 \times 10^{-5}$ Bq mL ⁻¹ por tempo, variando a temperatura em ambiente 30°C, 45°C e 60°C usando o ELETRODO 6 (35% de trocador ZrP, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).....	50
FIGURA 17 – Curva da capacidade de retenção do ELETRODO 6 para os íons Na ⁺ (35% de trocador ZrP, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).....	52
FIGURA 18 - Porcentagem de retenção do crômio por troca iônica convencional usando variadas resinas.....	53
FIGURA 19 – Voltamograma cíclico do crômio (vs. Ag/AgCl) em concentrações variadas usando o ELETRODO 21.....	55
FIGURA 20 – Micrografia do ELETRODO 21 para a retenção do íon crômio (35% de resina Amberlite CG-50, 25 % de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante) com um aumento de 500 vezes.....	58

FIGURA 21 – Curva de retenção do cromo em concentrações variadas, em potencial de 0,280 V (vs. Ag/AgCl), ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 59

FIGURA 22 – Capacidade de retenção do cromo em função da concentração inicial da solução (C_o = concentração inicial e C_f = concentração final) usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante), área do eletrodo 1 cm²..... 60

FIGURA 23 – Curva de retenção do íon cromo, variando a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C (ELETRODO 21 com 35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 61

FIGURA 24 – Curva de eluição do íon cromo, variando a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 62

FIGURA 25 – Curva da capacidade de retenção Cr³⁺ pelo ELETRODO 21 (35% de resina Amberlite CG-50, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 63

FIGURA 26 – Planta do processo de cromação do Laboratório de Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)..... 64

FIGURA 27 - Torre de lavagem de gases do processo de cromação do Laboratório de Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)..... 65

FIGURA 28 – Curva de retenção na CELEST do íon crômio das ATLG, em temperatura ambiente e potencial aplicada de 0,280V (vs. Ag/AgCl) usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 66

FIGURA 29 – Curva de eluição na CELEST do íon crômio das ATLG, em temperatura ambiente e potencial aplicada de 0,280V (vs. Ag/AgCl) usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 67

FIGURA 30 – Curva de retenção e eluição do íon crômio na CELFLUX com o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)..... 71

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Possíveis reações de degradação de eletrodos.....	12
TABELA 2 - Isótopos mais estáveis.....	21
TABELA 3 – Porcentagem de retenção e eluição do íon cézio. Condições: [Cs] = $2,33 \times 10^{-5}$ Bq mL ⁻¹ E = -0,250 V (vs. Ag/AgCl).....	46
TABELA 4 – Porcentagem de retenção crômio com variação de acidez.....	53
TABELA 5 – Porcentagem de retenção e eluição do íon crômio. Condições: [Cr] = 0,5 mg L ⁻¹ E = 0,280 V (vs. Ag/AgCl).....	57
TABELA 6 – Concentração de Cs ⁺ na solução durante o processo de retenção na CELFLUX.....	69
TABELA 7 - Concentração de Cr ³⁺ na solução durante o processo de retenção na CELFLUX.....	70

1 INTRODUÇÃO

Os processos biológicos inerentes à vida são necessariamente acompanhados de geração de resíduos. À medida que a população humana aumentou, especialmente nos últimos séculos, essa geração de resíduos mudou tanto quantitativa como qualitativamente. Isto levou a problemas ambientais, pois os processos naturais de dispersão, diluição e degradação deixaram de ser suficientes. Surgiram, então, os problemas de poluição e degradação ambiental. Conseqüentemente, surgiu a necessidade de controle da poluição, seja tratando os resíduos antes de lançá-los no meio ambiente, seja reduzindo (ou mesmo evitando) a geração desses resíduos. Nasceu, assim, a ciência e a tecnologia ambiental, os quais têm tido enormes avanços nas últimas décadas.

Uma substância para ser classificada como um contaminante necessita ser detectada e seu teor ou concentração quantificado. Para isto contribuem técnicas e instrumentos analíticos (sensores, por exemplo) dentre os quais muitos com características eletroquímicas. Assim a Eletroquímica pode contribuir para a ciência e a tecnologia ambiental de pelo menos quatro pontos de vista: detecção e quantificação de contaminantes, tratamento de resíduos, reciclagem química e prevenção.

No caso de espécies inorgânicas destacam-se como contaminantes os metais, os semimetais e alguns ânions. A toxicidade de metais depende grandemente da sua forma físico-química, isto é, de sua especiação. Por exemplo, íons cobre são altamente tóxicos, enquanto que cobre ligado a matéria orgânica natural é menos perigoso. No ambiente, os poluentes inorgânicos podem aparecer sob diversas formas: hidrocomplexos $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$, íons complexos (CdCl^+), diferentes estados de oxidação [$\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{VI})$], complexos solúveis em lipídeos – lipofílicos (CH_3HgCl), complexos organometálicos $[\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2]$, espécies adsorvidas (Cu^{2+} /ácido húmico/ Fe_2O_3), particulados (metais adsorvidos em partículas de argila ou metais intercalados) Dessas as que mais contribuem para

toxicidade são os íons simples e as formas lipofílicas. Assim, a simples determinação da quantidade total de um metal num dado meio é inadequado de uma perspectiva ambiental; há necessidade de fazer medidas de especiação para identificar aquelas espécies que têm efeitos adversos sobre a biota e os seres humanos. As principais fontes de espécies inorgânicas são os refugos industriais de processos como eletrodeposição, processamento do combustível nuclear, fotografia, baterias, produção e recuperação de catalisadores, e outros procedimentos de extração, produção, tratamento, decapagem, limpeza, acabamento, recuperação e refinamento de metais. A ingestão humana de espécies inorgânicas pode ocorrer principalmente de alimentos contaminados, substâncias ou objetos introduzidos na boca (por exemplo, brinquedos, pó), água potável e adsorção pela pele ou pulmões. Na água potável, a OMS (Organização Mundial de Saúde) recomenda que a concentração máxima de chumbo não ultrapasse $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ²¹.

Entre os semi-metais, os principais poluentes tóxicos são o arsênio e o selênio. A química do arsênio lembra a do fosfato, mas sua ação tóxica se assemelha às do chumbo e do mercúrio²¹.

As tecnologias atuais para o tratamento de poluentes no ar, água e solo variam em função do tipo de poluente. No caso de poluentes inorgânicos são: precipitação, coagulação, separação por membrana, destilação, tratamento químico, tratamento eletroquímico e tratamento microbiológico²¹.

A precipitação de sais insolúveis usada no tratamento de efluentes aquosos contendo substâncias inorgânicas como íons metálicos é eficiente no atendimento da legislação em vigor no país para a descarga final. No entanto, a maior desvantagem da precipitação química é a quantidade de lodo resultante, cujo armazenamento ou disposição é responsabilidade da indústria geradora. Algumas empresas que possuem unidades de eletrodeposição de metais em suas instalações podem gerar até uma tonelada de lodo por mês, o qual é classificado como resíduo tóxico classe “I” de acordo com a legislação existente²¹.

Uma das áreas onde a Eletroquímica tem um papel crescente é a detecção de poluentes, através de sensores eletroquímicos ou pelo uso de métodos

eletroanalíticos. Por outro lado, os processos eletroquímicos têm se mostrado promissores tanto no tratamento de poluentes como na prevenção da poluição. Em diversas situações, as técnicas eletroquímicas têm sido consideradas para a eliminação de poluentes contidos em efluentes e águas residuárias. Este é o caso de processos usados para a destruição de poluentes tão nocivos como o cianeto, por oxidação ou para a retirada de metais pesados por redução³⁷.

Em comparação aos métodos biológicos de tratamento, as vantagens do processo eletrolítico são a pequena área requerida, a inexistência ou pouca incidência de odores fétidos, a desnecessidade de adição de produtos químicos caros durante o tratamento, os tempos curtos de retenção do efluente, a fácil automatização, a seletividade com o controle do potencial aplicado e o uso de temperaturas mais baixas^{21,37}.

Entre as características que tornam atrativo o tratamento eletroquímico, destacam-se^{4,21}:

- a) **Versatilidade:** através de reduções/oxidações diretas ou indiretas, separação de fases, concentração ou diluição; pode-se lidar com muitos poluentes, desde microlitros a milhões de litros.
- b) **Eficiência de energia:** os processos eletroquímicos geralmente requerem baixas temperaturas em comparação com os não eletroquímicos (p. ex. incineração); os potenciais podem ser controlados e os eletrodos/células podem ser confeccionados de modo a minimizar perdas devido à má distribuição de corrente, quedas de potencial ou reações secundárias.
- c) **Facilidade de automação:** as variáveis elétricas comuns em Eletroquímica (corrente e potencial) são particularmente adequadas para facilitar a aquisição de dados, bem como a automação e o controle dos processos.
- d) **Compatibilidade ambiental:** o reagente utilizado é o elétron, que é um reagente limpo, não necessitando, em muitos casos, de reagentes extras.

- e) **Baixo custo efetivo:** os equipamentos e operações são, em geral, simples e também baratos, se projetados adequadamente.
- f) **Especificidade/seletividade:** dependendo do potencial aplicado, pode-se selecionar qual o elemento a ser tratado.

Os principais métodos eletroquímicos usados para a remediação ambiental e reciclagem são: a eletrólise direta (aplicável a processos anódicos e catódicos), a eletrólise indireta, com processos redox reversíveis ou irreversíveis, e processos baseados em membranas ou troca iônica, eletrorremediação de solos e conversão eletroquímica de poluentes gasosos⁴.

A eletrólise direta é utilizada quando os poluentes podem sofrer oxidação ou redução no eletrodo, podendo ser removidos de água corrente e reservatórios através da aplicação de potencial (ou corrente) apropriado em reatores eletroquímicos. Em muitas eletrólises, ocorrem reações secundárias, em especial a decomposição dos solventes. Apesar dos efeitos indesejáveis destas reações, as variações de pH a elas associadas têm sido usadas para a realização de reações químicas úteis. A eletrólise direta em processos anódicos tem sido usada para a oxidação de cianeto, tiocianato, crômio (III) a crômio (VI), e compostos orgânicos (fenol, corantes, etc.) Por sua vez, em processos catódicos, a eletrólise direta tem sido empregada para a redução de espécies orgânicas (cloradas, bifenilas policloradas, clorofenóis, etc.) e espécies inorgânicas (nitrato e nitrito, oxicloretos, íons metálicos)⁴.

Hoje em dia é possível encontrar na literatura uma enorme variedade de projetos de reatores capazes de executar vários processos anódicos ou catódicos, utilizando vários tipos diferentes de materiais para eletrodos e membranas. Nestes processos não há qualquer adição de reagentes químicos, eliminando a necessidade de manipulação e estocagem. De fato, o único reagente adicionado é o elétron⁴.

Assim, a troca iônica eletroquímica se encontra entre os processos eletroquímicos já descritos em literatura^{37,38,39,40,41} e que apresentou grande

aplicação, principalmente em dessalinização de águas do mar e salobra e no tratamento de rejeitos radioativos, visto que possibilita a operação sem manipulação e a estocagem segura do material separado.

A técnica consiste em confeccionar eletrodos compostos de um trocador iônico (resina, trocador inorgânico, etc.), um material condutor (grafita, por exemplo) e um aglutinante adequado para um substrato de carbono⁴⁰.

2 OBJETIVO

No presente trabalho pretende-se estudar um processo de separação de crômio de efluentes industriais e do cézio de rejeitos radioativos utilizando a técnica da troca iônica eletroquímica.

O interesse no desenvolvimento deste tipo de processo, onde se utiliza como principal ferramenta a eletroquímica, se fundamenta na preocupação com a preservação do meio ambiente. Este processo utiliza como único agente redox o elétron, contribuindo para uma redução significativa dos rejeitos quando comparado aos tratamentos químicos convencionais.

Os elementos escolhidos para o estudo foram o crômio, devido à sua grande utilização industrial, e o cézio, que é normalmente encontrado nas soluções de tratamento de combustível nuclear irradiado e responsável pela alta atividade gama destes rejeitos.

2.1 Objetivos específicos

Tem-se também, como objetivos:

- a recuperação do crômio no seu estado de oxidação +3, forma não tão agressiva ao meio ambiente e que encontra diversas aplicações químicas.
- Desenvolvimento de um processo contínuo de separação dos íons cézio e crômio em uma célula de fluxo.

3 TROCA IÔNICA ELETROQUÍMICA

A tecnologia tradicional de troca iônica encontrou uma aplicação extensa na remoção de níveis baixos de contaminação dissolvida, incluindo metais pesados tóxicos, em processos de volumes grandes e efluentes industriais. A tecnologia mostrou ser resistente e segura. Os níveis de contaminação residual no efluente encontrados depois do tratamento atingiam valores considerados dentro das especificações para descarte em esgoto. Para muitas aplicações nucleares, o trocador não é regenerado, sendo comum em uma operação de uma única etapa condicionar a resina como rejeito sólido^{13,14,32,33}.

Nos casos onde a resina pode ser quimicamente regenerada (eluição), ocorrem problemas devido à produção de um segundo efluente gerado durante a recuperação da resina de troca iônica. Além disso, a capacidade da resina não é a mesma, necessitando de um controle maior para os níveis no efluente após o tratamento³².

O uso de potencial elétrico na eluição do trocador iônico por migração de íons comparando-se com a eluição química, é mais eficiente e reduz consideravelmente o volume do eluído^{13,14,32,33}. Este processo é conhecido como uma parte da troca iônica eletroquímica (EIX).

A troca iônica eletroquímica é um processo avançado de troca iônica. O trocador iônico pode ser incorporado fisicamente em uma estrutura de eletrodo com um aglutinante. No sistema mais básico, encontra-se na forma de camadas microporosas onde passará o efluente a ser tratado. Uma força elétrica dirigida é usada para a adsorção na face frontal do eletrodo. Dependendo da escolha do trocador e do potencial aplicado, o sistema EIX mostrou que absorve cátions das famílias IA, IIA e metais de transição, assim como os anions. Após sua capacidade ter sido totalmente usada, pode-se eluir os íons invertendo-se a polaridade sem o

uso de regeneradores químicos, reduzindo o volume consideravelmente (5% do volume inicial em alguns casos)^{32,41}.

A seletividade na troca iônica convencional é controlada pelo ajuste do pH da solução, da concentração da solução de alimentação e da escolha do trocador, combinada com ajuste da valência e com as interações específicas do trocador. A vantagem da EIX é que a seletividade é conseguida com o controle do potencial aplicado^{13,32}.

3.1 Áreas de aplicação

A principal área de aplicação da EIX é na remoção/recuperação de metais em soluções aquosas. Estes incluem: a descontaminação de efluentes produzidos em Reatores Nucleares de Potência de Água Pressurizada (PWR), a separação de radioisótopos do tanque de estocagem de rejeitos radioativos, a remoção seletiva e recuperação de metais preciosos das operações de refinamento de metais, dos meios básicos das águas de lavagem de galvanoplastia, e a remoção da prata das águas de lavagem provenientes da revelação fotográfica. O processo também é usado com sucesso na remoção de metais tóxicos, como o arsênio, do abastecimento de água para beber³².

3.2 Eletrodos de carbono

O carvão ativado é bem conhecido como excelente adsorvedor de gases e líquidos e, por muitos anos, como um agente descolorante. Entre 1922 e 1927, foram realizados estudos sistemáticos da adsorção de eletrólitos em carvão de açúcar livre de cinzas³. Um aspecto importante deste estudo inicial foi o reconhecimento de que o grau de oxidação dos carvões afeta suas propriedades de adsorção. GARTEN & WEISS¹⁹ resumiram estas várias teorias em 1957, atribuindo a adsorção não eletroquímica dos íons sobre o carbono aos grupos de óxidos gerados na superfície do carvão por vários processos de oxidação. Embora este processo fosse reconhecido como um fenômeno de troca iônica e que mudanças de pH da solução foram observadas durante a adsorção, não se conseguia sucesso na reversão do processo, até que MURPHY³¹ introduziu o conceito de eletrodo de

carbono reversível eletroquimicamente em 1957. De 1957 a 1970, MURPHY conduziu uma equipe trabalhando com eletrodos de carbono na remoção de ânions e cátions para a dessalinização da água do mar e águas salobras.

Em seu estado natural, os carvões, negro-de-fumo e pós de grafita apresentavam níveis significativos, mas baixos, de capacidade de troca catiônica. O pré-tratamento com diferentes agentes oxidantes aumentou em muito esta capacidade.

Outros pesquisadores mostraram que os eletrodos de carbono podem ser ativados, isto é, aumentar a concentração do grupo funcional, pelo uso de um tratamento anódico eletroquímico^{3,20,23}. Se o eletrodo for utilizado em meios oxidantes muito agressivos, é melhor fazer a ativação do pó de carbono antes de sua incorporação na estrutura do eletrodo.

3.3 Princípios da troca iônica eletroquímica

Os trocadores catiônicos de ácido fraco não adsorvem normalmente em pHs neutros, mas requerem um meio mais básico para produzir os sítios ativos de adsorção necessários para a troca iônica. A adsorção eletroquímica remove este obstáculo pela geração eletroquímica de um meio alcalino próximo ao eletrodo^{1,13,32,40}:

deixando o meio com pH mais alto, favorecendo assim a produção de sítios ativos pela ionização:

onde $RCOOH$ é o grupo da resina e $RCOO^-$ é o sítio ativo.

A reação de troca será então:

onde A é o cátion a ser adsorvido.

A regeneração é feita pela inversão da polaridade dos eletrodos, resultando nas seguintes reações:

3.4 Eletrodos de troca iônica

EVANS & HAMILTON^{14,15} desenvolveram trabalhos semelhantes ao de MURPHY³¹, e descobriram que os carbonos modificados poderiam ser substituídos por resinas de troca iônica disponíveis comercialmente. A vantagem desse material sobre os eletrodos de carbono, para aplicação em dessalinização, é que podiam ser manufaturados eletrodos tanto catiônicos quanto aniônicos, igualmente efetivos. Verificaram que as resinas de troca catiônica de ácido fraco não adsorviam íons metálicos em soluções neutras, mas requeriam suprimentos de ácido e base. Usando as resinas no modo eletroquímico, a adsorção e a dessorção poderiam ser feitas em meio neutro ajustando somente a polaridade do eletrodo. Durante o processo eletroquímico ocorrem modificações de pH próximo aos eletrodos, que tornam o meio mais básico e, portanto, tornam as resinas catiônicas efetivas.

A adsorção eletroquímica pode ser aplicada, geralmente, nas mesmas áreas da troca iônica convencional, atuando essencialmente como um concentrador de atividades. Devido à baixa concentração das espécies a serem removidas das soluções, é preferível ter soluções com baixa concentração salina e sítios de troca com alto grau de seletividade, de modo a obter processos realmente eficientes^{32,33,40}.

A maior vantagem deste processo é que o trocador iônico pode ser eluído sem a adição de produtos químicos, tornando possível, desta forma, regenerar e reusar o material de troca iônica. Outro ponto a ser observado é que como os

eletrodos são confeccionados com materiais que podem ser incinerados, isto oferece uma possibilidade a mais para a sua disposição final^{32,40}.

Um eletrodo de troca iônica típico preparado por EVANS^{13,14,15} consiste na mistura de uma resina de troca iônica, carvão, pó de grafita e um aglutinante (à base de borracha). Não ficou claro o motivo do uso do carvão. O pó de grafita está presente para dar boa condutividade elétrica na estrutura final do eletrodo. Este estudo mostrou que a confecção do eletrodo é uma “arte”, pois os tamanhos das partículas e a forma química da resina e outros materiais são muito importantes, modificando consideravelmente os resultados. A escolha do aglutinante, também deve ser criteriosa, porque ele pode formar uma barreira para a adsorção de íons, como também um limite na variação do pH, dependendo de sua estabilidade.

As principais considerações na escolha dos materiais de construção da célula de troca iônica eletroquímica são suas características de desempenho e, também, sua resistência à degradação por uma variedade de mecanismos. Nesta área, a cinética de adsorção e eluição é influenciada pela natureza do aglutinante e o material para a condutividade do eletrodo. Isto afetará a extensão da adsorção e o grau de seletividade da remoção de um íon específico. Além de ser necessário encontrar um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo que possuam estabilidade química ao efluente que será tratado, estes devem ser resistentes a degradação eletroquímica^{32,40}. Finalmente, o material selecionado para uso em espécies radioativas deve possuir uma alta resistência a radiação ionizante²⁸.

Uma das vantagens da EIX é que uma simples troca de polaridade, de catódica (onde os cátions são adsorvidos) para anódica, provoca a eluição deles. Entretanto, é necessário o cuidado com a escolha da corrente de alimentação nas experiências de potenciais catódicos e anódicos durante os ciclos de adsorção/eluição. Na TAB. 1 mostra-se a seleção de alguns materiais de eletrodo, junto com as possíveis reações de degradação, que podem limitar a escolha^{14,40}.

O uso de níquel como coletor de corrente produz sempre uma coloração esverdeada na solução indicando a dissolução anódica, mostrando que o material não é indicado como coletor de corrente ou como contra-eletrodo. O aço inoxidável

também apresenta problemas de corrosão como foi mostrado na TAB. 1. Além disso, ambos os materiais (aço inoxidável e níquel) não apresentam uma boa adesão para ligar a membrana de resina⁴⁰.

TABELA 1 – Possíveis reações de degradação de eletrodos⁴⁰.

Potencial de Eletrodo	Anódica		Catódica	
	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino
Aço Inoxidável	Oxidação e dissolução do Cr(VI), Ni(II) e Fe(III)	Dissolução do Cr(VI) e formação de hidróxido	Nenhuma	Nenhuma
Níquel	Oxidação e dissolução do Ni(II)	Formação de filme de NiO	Nenhuma	Nenhuma
Titânio Platinizado	Nenhuma	Nenhuma	Formação de TiH ₂	Formação de TiH ₂
Carbono	Ativação por formação de óxido na superfície	Ativação por formação de óxido na superfície	Adsorção de cátions em sítios ativos	Adsorção de cátions em sítios ativos
Platina	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma

Os feltros de carbono parecem ser os candidatos ideais a coletores de corrente. Eles apresentam boas propriedades de adesão, uma condutividade elétrica satisfatória e ajuda no processo de adsorção pelo início da ativação durante a parte anódica do ciclo. Eles também são resistentes à degradação por corrosão. Quando revestidos com o material de troca iônica, eles se tornam suficientemente sólidos

para facilitar o manuseio, enquanto mantém a flexibilidade para facilitar a montagem da célula. Entretanto, estudos mostraram que no uso destes eletrodos em alguns eletrólitos ocorre um tingimento marrom pálido durante a parte anódica do ciclo de troca iônica. O uso de platina não evitou o problema, mostrando a coloração sendo emanada do eletrodo de troca iônica. As causas possíveis são a lixiviação dos precursores usados na confecção da resina (uma possibilidade mencionada na literatura de troca iônica), ou um produto de oxidação dos materiais de carbono presentes no eletrodo. Porém, não parece interferir no processo de troca iônica⁴⁰.

Como citado anteriormente, a escolha do aglutinante é importante. A literatura mostra que o material ideal é um co-polímero duplamente bloqueado de estireno e butadieno. Trabalhos^{1,13,40} o citam como uma borracha termoplástica que se dissolve rapidamente em tolueno.

Mais um fator a ser levado em conta é a condutividade elétrica do eletrodo de troca iônica. A literatura estudada^{1,13,40,41} mostrou que o pó de grafita é uma boa opção neste ponto, pois além de aumentar a condutividade elétrica do eletrodo, torna a distribuição do potencial mais uniforme na resina de troca iônica.

3.4.1 Fosfato de Zircônio: um trocador inorgânico

Em estudo anterior com o trocador inorgânico fosfato de zircônio (ZrP)²⁸, verificou-se um resultado excelente na retenção do íon cério pela técnica de troca iônica convencional.

Existem muitas maneiras de preparação deste trocador em seu estado amorfo, mas, de forma genérica, esta preparação consiste na mistura de um sal contendo zircônio com ácido fosfórico, a temperatura ambiente. Dependendo das condições de preparação, são formados compostos cuja razão entre o fósforo e zircônio (P/Zr) fica entre 0,5 e 2,1. O efeito de tratamento térmico do material amorfo com ácido fosfórico resulta na formação de material semicristalino, ao passo que o uso de refluxo com H_2PO_3 acima de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ resulta em material cristalino. Neste caso, temos a formação da fase cristalina, resultando no trocador chamado $\alpha\text{-ZrP}$, cuja fórmula é $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁸.

As fases β - e γ -, correspondentes ao $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ e $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, são preparadas por refluxo de solução de ZrOCl_2 com NaH_2PO_4 em ácido clorídrico 3,0 M. A secagem sobre CaSO_4 leva à formação de β -ZrP, sendo que o produto seco ao ar corresponde ao γ -ZrP^{8,42}.

A composição do material amorfo ou pouco cristalino é geralmente interpretada em termos de componentes em que a proporção de P/Zr varia livremente, sendo que sua fórmula depende desta razão. Algumas fórmulas hipotéticas são: $\text{Zr}(\text{OH})(\text{PO}_4)$, $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)$, $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, etc⁴².

Existia um grande esforço para definir a estrutura de α -ZrP. O estudo tridimensional em cristais simples de $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentado por CLEARFIELD & SMITH [4,5], resultou na seguinte estrutura: os cristais são monoclinicos, com $a=0,9076$ nm, $b=0,596$ nm, $c=1,622$ nm e $\beta=111,5^\circ$ ^{10,34,35,36,42}.

Na forma cristalina de fase α - a distância entre as camadas é de 0,76 nm e a intensidade das forças de ligação nas pontes de hidrogênio é fraca. As características estruturais da fase β - são essencialmente as mesmas das presentes em α -ZrP, porém, com a diferença que a distância entre as camadas é de 0,928 nm. A estrutura de γ -ZrP é aproximadamente a mesma de β -ZrP^{6,7,10,42}.

A FIG. 1 apresenta, de forma esquemática, as estruturas de α -, β - e γ -ZrP⁴².

FIGURA 1 – Esquema da estrutura cristalina do fosfato de zircônio α , β e γ ⁴²

Quando se fala do comportamento do trocador fosfato de zircônio, ele mostra uma seqüência de afinidade e seletividade diferente, dependendo em que estado se encontra. A seguir serão mostrados, de forma resumida, alguns exemplos de materiais retidos pelo ZrP em suas diferentes formas⁹:

- ZrP na forma amorfa: Cs > Rb > K > Na
- ZrP semicristalino: Li > K > H > Cs
- ZrP cristalino: Sr > Na > Cs

Devido à sua pequena granulometria (100 -150 mesh), o ZrP pode provocar empacotamento da coluna de troca iônica, impedindo o fluxo da solução,. Então para estudos em troca iônica convencional, há a necessidade de utilização de suportes inertes, como sílica-gel, asbesto, macroesferas de alumina entre outros^{28,29}. A utilização da EIX elimina este problema, já que o ZrP é incorporado ao eletrodo.

4 CARACTERÍSTICAS DO CÉSIO E DO CRÔMIO

4.1 Césio

O césio é um elemento químico de símbolo Cs , de número atômico 55 (55 prótons e 55 elétrons) com massa atômica 132,9 u.m.a. Seus isótopos mais relevantes são o ^{133}Cs usado para determinar o segundo e o radioisótopo ^{137}Cs para o tratamento de câncer⁴³.

O césio é um metal alcalino localizado no grupo 1 A da classificação periódica dos elementos. É dúctil, muito reativo, encontrado no estado líquido em temperatura ambiente. A FIG. 2 ilustra-se as principais características do césio⁴³.

FIGURA 2 - Dados da tabela periódica do elemento césio⁴³

4.1.1 História

O césio foi descoberto, em 1860, por Kirchhoff e Bunsen como resultado do exame de resíduos obtidos pela evaporação de águas minerais. O nome do elemento deriva do latim *caesium* (cinzento-azulado), e está intimamente ligado às duas riscas azuis observadas no seu espectro, por aqueles dois cientistas^{30,43}.

A obtenção de compostos de céσιο, por Bunsen, envolveu a evaporação de grandes quantidades de água mineral, na época a única fonte natural de céσιο conhecida. Bunsen obteve cloretos, carbonatos e outros sais de céσιο por este método, e descobriu grande parte das suas propriedades. Tentou igualmente isolar o céσιο, enquanto metal, mas não foi bem sucedido. O céσιο metálico foi obtido pela primeira vez por Setterburg, em 1882, pela eletrólise de uma mistura de cianeto de céσιο com cianeto de báριο^{30,43}.

A primeira grande aplicação industrial do céσιο remonta a 1926 quando passou a ser utilizado como aditivo de filamentos de tungstênio para aumentar a sua função de trabalho em tubos de rádio³⁰.

4.1.2 Características principais

O espectro eletromagnético do céσιο tem duas linhas brilhantes na região do azul junto com diversas outras linhas no vermelho, no amarelo, e no verde. Este metal é macio, dúctil e de coloração ouro prateado. O céσιο é o mais eletropositivo, o mais alcalino e o de menor potencial de ionização entre todos os elementos, com exceção do frâncio. O céσιο é o menos abundante dos cinco metais alcalinos não radioativos^{30,43}.

Junto com o gálio e o mercúrio, o céσιο é um dos poucos metais que se encontra no estado líquido em temperatura ambiente. O céσιο reage explosivamente com a água fria e, também, com o gelo em temperaturas acima de -116°C e o hidróxido de céσιο obtido (CsOH) é a base mais forte conhecida e ataca o vidro^{30,43}.

4.1.3 Ocorrência

O elemento encontra-se bastante distribuído por toda a crosta terrestre, embora em concentrações muito pequenas. Os granitos, a água do mar e as rochas sedimentares contêm cerca de 5 ppm de céσιο, enquanto nas águas minerais é possível encontrar 9 mg.L^{-1} . Encontram-se maiores concentrações de céσιο em certos minerais de potássio, tais como micas, berilo, feldspatos ou a petalita. Outros

minerais que contém vestígios do elemento são a biotita, a amazonita, a lepidolita e a carnalita^{15,30}.

Só existem dois minerais de céσιο conhecidos: a polucita (alumino-silicato de céσιο) e a rodizita (borato de alumínio, berílio, sódio e céσιο). Os principais depósitos destes minerais situam-se nos EUA (Dakota do Sul e Maine), no Canadá (Manitoba) e no Zimbabué (Bikita)^{30,43}.

4.1.4 Aplicações

O céσιο metálico é utilizado em células fotoelétricas e em detectores de infravermelhos, devido à sua capacidade de ionização quando exposto à luz^{16,30}.

Os compostos de céσιο mais importantes são o hidróxido, o carbonato, o iodeto e o brometo. O hidróxido de céσιο pode ser utilizado na fabricação de baterias alcalinas, destinadas ao funcionamento em climas muito frios. O carbonato é usado em vidros especiais, ao passo que o iodeto e o brometo são empregados em cintiladores, devido à facilidade com que emitem elétrons quando expostos a radiação. O brometo de céσιο também é utilizado para medir espessuras de filmes de semicondutores^{16,30}.

O ^{134}Cs foi usado como medida de determinação da produção de céσιο nas indústrias de energia nuclear. Este isótopo de céσιο é usado com essa finalidade porque, apesar de ser menos comum que o ^{133}Cs ou o ^{137}Cs , é produzido unicamente por reações nucleares. O ^{135}Cs também foi usado com essa função⁴³.

O relógio atômico utiliza o céσιο como elemento de medida do tempo devido aos precisos movimentos dos seus elétrons das camadas atômicas mais exteriores^{8,20}.

4.1.5 Ação Biológica

Está provado que o céσιο pode ter uma forte ação biológica se administrado na dieta dos animais em quantidades equivalentes às do potássio. A sua ingestão pode causar hiper-irritabilidade, espasmos ou mesmo a morte. O céσιο

metálico provoca graves queimaduras por contato com a pele, requerendo-se extremo cuidado no seu manuseio^{16,27}.

Os compostos de cézio são geralmente menos perigosos, exceto se o elemento estiver combinado com algum radical tóxico como o cianeto ou o sulfato²⁷.

Um dos seus isótopos, o ¹³⁷Cs, é usado em terapia do câncer por radiação^{27,30}.

4.1.6 Propriedades Atômicas e Físicas¹⁶

Massa Atômica: 132,9054

Eletronegatividade:

✓ *Pauling:* 0,79

✓ *Allred:* 0,86

✓ *Absoluta:* 2,18 eV

Afinidade Eletrônica: 45,5 kJ mol⁻¹

Polarizabilidade: 59,6 Å³

Substância Elementar mais comum : Cs

Classe de Substâncias Elementares : Metal

Origem : Natural

Estado Físico : Líquido

Densidade [298K] : 1873 kg m⁻³

Rede Cristalina : cúbica de corpo centrado

Ponto de Fusão : 302 K

Ponto de Ebulição : 952 K

Condutividade Elétrica [298K] : 5x10⁶ ohm⁻¹m⁻¹

Condutividade Térmica [300K] : $35,9 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Calor de :

- ✓ *Fusão:* $2,09 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ✓ *Vaporização:* $65,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ✓ *Atomização:* 79 kJ mol^{-1}

4.1.7 Isótopos

O céσιο tem 32 isótopos conhecidos, quantidade maior do que qualquer outro elemento, exceto o frâncio. As massas atômicas destes isótopos variam de 114 a 145 u.m.a. Mesmo que este elemento apresente o maior número de isótopos, tem somente um isótopo natural estável, o ^{133}Cs . O radioisótopo ^{137}Cs foi usado em estudos hidrológicos, do mesmo modo que o ^3H (trítio). O ^{137}Cs é produzido por reação de fissão ($^{235}\text{U}_{92} + n \rightarrow ^{97}\text{Rb}_{37} + ^{137}\text{Cs}_{55} + 2n$) do ^{235}U nos reatores nucleares de potência, nas usinas nucleares, na detonação de armas nucleares ou em acidentes de centrais nucleares, como ocorreu na explosão da usina de Chernobyl em 1986. A partir de 1954, com o início dos testes nucleares, o ^{137}Cs liberado para a atmosfera passou a ser detectado no hemisfério norte. Uma vez que o ^{137}Cs entra na atmosfera, prontamente é absorvido pela água e, como consequência, pelo solo. O radioisótopo ^{137}Cs apresenta uma meia-vida de aproximadamente 30 anos⁴³.

TABELA 2 - Isótopos⁴³

Isótopo	Abundância Natural	Meia-vida (ano)	Modo de Decaimento	Energia de Decaimento (MeV)	Produto de Decaimento
^{133}Cs	100%	<i>Isótopo estável com 78 nêutrons</i>			
^{134}Cs	Artificial	2,0648	γ β	0,605 2,059	^{134}Xe ^{134}Ba
^{135}Cs	Traços	23×10^6	β	0,269	^{135}Ba
^{137}Cs	Fissão	30,07	β	1,176	^{137}Ba

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) estabeleceu normas para o lançamento de rejeitos radioativos no esgoto sanitário. A NE-6.05¹¹ dispõe sobre o gerenciamento de rejeitos radioativos de instalações radiativas. No anexo 1 tem-se o texto que dispõe sobre o cálculo das atividades dos radioisótopos que podem ser lançados em esgoto sanitários e na tabela 6 da NE-6.05 os valores para o cério.

4.2 Crômio

O cromo ou crômio (do grego "chromos", cor) é um elemento químico de símbolo Cr, número atômico 24 (24 prótons e 24 elétrons) e massa atômica 52, sólido em temperatura ambiente⁴⁴.

É um metal do grupo 6 (6B) da Classificação Periódica dos Elementos, empregado especialmente em metalurgia nos processos de eletrodeposição. Alguns de seus óxidos e cromatos são usados como corantes. Na FIG. 3 ilustra-se as principais características do crômio⁴⁴.

FIGURA 3 - Dados da tabela periódica do elemento crômio⁴⁴

4.2.1 História

Em 1782, J. G. Legmann, numa carta ao naturalista G. L. L. de Buffon, descreveu um novo mineral proveniente da Sibéria, e que agora sabemos ser crocoíta (cromato de chumbo). Tanto L.N. Valqueiin, quanto Macquart, em 1789, não descobriram nenhum novo elemento no minério, tendo os seus testes apenas revelado chumbo, ferro, alumina e uma grande quantidade de oxigênio. Contudo, em

1797, Vauquelin reexaminou o mineral e concluiu que o chumbo tinha que estar combinado com um composto que considerou ser um óxido de um novo metal. Um ano mais tarde, isolou o metal aquecendo óxido de cromo (Cr_2O_3) com carvão. Em 1893, Moissan reduziu óxido de cromo com carvão num fornalha elétrica, e, em 1898, Goldschmidt obteve cromo sem vestígios de carbono ao reduzir Cr_2O_3 com alumínio³⁰.

4.2.2 Características principais

O cromo é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço. É muito resistente à corrosão⁴⁴.

Seu maior estado de oxidação é +6, ainda que estes compostos sejam muito oxidantes. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco frequentes, enquanto que os estados mais estáveis são +2 e +3. Também é possível obter-se compostos nos quais o cromo apresenta estados de oxidação +1, porém são bastantes raros⁴⁴.

4.2.3 Ocorrência

Obtém-se cromo a partir da cromita (FeCr_2O_4). O cromo é obtido comercialmente aquecendo a cromita em presença de alumínio ou silício mediante um processo de redução. Aproximadamente metade da cromita é extraída na África do Sul. Também existem grandes quantidades no Cazaquistão, Índia e Turquia^{30,44}.

Os depósitos ainda não explorados são abundantes, porém estão concentrados no Cazaquistão e no sul da África³⁰.

Em 2000 foram extraídas aproximadamente quinze milhões de toneladas de cromita, da qual a maior parte é empregada para uso em ligas metálicas (cerca de 70%) como, por exemplo, para a obtenção do ferrocromo que é uma liga metálica de cromo e ferro, com um pouco de carbono. Outra parte (uns 15% aproximadamente) se emprega diretamente como material refratário e, o restante, na indústria química para a obtenção de diferentes compostos de cromo⁴⁴.

Tem-se descoberto depósitos de cromo metálico, embora pouco abundantes. Numa mina russa (Udachnaya) se produzem amostras do metal devido ao ambiente redutor, que facilita a produção de diamantes e cromo elementar⁴⁴.

4.2.4 Aplicações

O cromo é empregado principalmente em metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante. A eletrodeposição pode ser feita com sais de Cr(III) ou Cr(VI). Porém, a maior parte das indústrias de galvanoplastia usam o Cr(VI) nos seus processos e grande parte delas não toma os devidos cuidados na eliminação de seus despejos líquidos e/ou sólidos⁵.

A galvanoplastia é constituída por uma seqüência de banhos químicos e eletroquímicos, seguidos por lavagens. Os despejos destas indústrias, que possuem cromo, além de outros metais, podem ser as águas do processo ou as águas de lavagens das peças, piso e purgas do equipamento⁵.

O cromo é usado também na produção de ligas metálicas. O aço inoxidável, por exemplo, apresenta aproximadamente 12% de cromo, cuja função é evitar a corrosão pela formação de uma película na superfície do metal^{5,44},

Em processos de cromação é depositado sobre uma peça uma camada protetora de cromo através da eletrodeposição. Também é utilizado em anodização de alumínio^{5,44}.

Seus cromatos e óxidos são empregados em corantes e pinturas. Em geral, seus sais são empregados como mordentes, devido às suas cores variadas⁵.

O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é um reativo químico usado para a limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas⁴⁴.

É comum o uso do cromo e de alguns de seus óxidos como catalisadores, por exemplo, na síntese do amoníaco (NH_3)^{30,44}.

O mineral cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) é empregado em moldes para a fabricação de ladrilhos, geralmente materiais refratários. Entretanto, uma grande parte de cromita é empregada para obter o cromo ou na produção de ligas metálicas^{30,44}.

Algumas substâncias químicas são utilizadas para preservar a madeira, tendo que dentre elas, está o óxido de cromo VI (CrO_3).

Se substituírem alguns íons de alumínio da ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) por íons de cromo, obtém-se o rubi, que pode ser empregado, por exemplo, em lasers⁴⁴.

O dióxido de cromo (CrO_2) é usado para a produção de cintas magnéticas empregadas em fitas cassetes, produzindo melhores resultados que, aquelas com óxido de ferro (Fe_2O_3) devido à sua maior coercitividade⁴⁴.

As indústrias de tratamento de couro usam sais de cromo para reagirem com polipeptídeos, resultando em complexos que formam uma barreira que previne a penetração de água nos poros do couro, tornando-o mais impermeável e imputrescível⁵.

4.2.5 Ação Biológica

Em princípio, se considera o cromo no estado de oxidação +3, um elemento químico essencial, ainda que não se conheça com exatidão suas funções. Parece participar do metabolismo dos lipídios, e dos hidratos de carbono, além de outras funções⁴⁴.

Tem-se observado que alguns de seus complexos parecem participar na potencialização da ação da insulina, sendo por isso, denominado de "fator de tolerância à glicose" devido a esta relação com a ação da insulina. A ausência de cromo provoca uma intolerância à glicose e como consequência o aparecimento de diversos distúrbios⁴⁴.

Não se tem encontrado nenhuma metaloproteína com atividade biológica que contenha cromo e por isso não se tem podido explicar como atua⁴⁴.

Apesar de não se considerar que o cromo metálico e os compostos de cromo III sejam um risco para a saúde, em altas concentrações são tóxicos^{5,30,44}.

Os compostos de cromo VI são tóxicos quando ingeridos, sendo a dose letal de algumas gramas. Em níveis não letais, o cromo VI é carcinógeno. A maioria dos compostos de cromo VI irritam os olhos, a pele e as mucosas. A exposição crônica a compostos de cromo VI pode provocar danos permanentes aos olhos⁵.

A OMS recomenda desde 1958 uma concentração máxima de 0.05 mg/litro de cromo VI na água de consumo. Este valor está sendo revisado, havendo novos estudos sobre os seus efeitos a saúde⁵.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) na Resolução nº 357¹² determina limites de descartes para o cromo com classificação de diferentes tipos de águas. Os valores são citados no Anexo 2.

4.2.6 Propriedades Atômicas e Físicas³⁰

A seguir apresentam-se as propriedades atômicas e físicas do cromo:

Massa Atômica: 51,9961

Eletronegatividade:

✓ *Pauling:* 1,66

✓ *Allred:* 1,56

✓ *Absoluta:* 3,72 eV

Afinidade Eletrônica: 64,3 kJ mol⁻¹

Polarizabilidade: 11,6 Å³

Raio Atômico: 124,9 pm

Substância Elementar mais comum : Cr

Classe de Substâncias Elementares : Metal

Origem : Natural

Estado Físico : Sólido

Densidade [298K] : 7190 kg m^{-3}

Rede Cristalina : cúbica de corpo centrado

Ponto de Fusão : 2130 K

Ponto de Ebulição : 2945 K

Condutividade Elétrica [298K] : $7,87 \times 10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$

Condutividade Térmica [300K] : $93,7 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Calor de :

- ✓ *Fusão*: $15,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ✓ *Vaporização*: $348,78 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ✓ *Atomização*: 397 kJ mol^{-1}

5 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos neste trabalho foram divididos em três partes: na primeira, a confecção de diferentes eletrodos de troca iônica, com a apresentação de suas estruturas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); na segunda, a utilização destes eletrodos na separação dos elementos Cr e Cs de soluções sintéticas, e na última parte, a aplicação do processo proposto ao tratamento de uma solução proveniente de uma torre de lavagem de gases de processo de cromeação, processo este utilizado nas aulas do curso de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Nesta terceira parte, foi utilizada uma célula eletrolítica de fluxo, a qual será descrita mais adiante.

5.1 Equipamentos e materiais

Os seguintes equipamentos e materiais foram utilizados:

- ✓ Agitador magnético, marca Kba-Combinag Rco
- ✓ Estufa retilínea, marca Fanen Ltda
- ✓ Potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 30, marca AUTOLAB
- ✓ Balança analítica, marca Sartorius
- ✓ Espectrômetro gama com detector de NaI acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918, marca Ortec, com um amplificador modelo 572.
- ✓ Espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES) Spectro Flame M 120 E, equipado com uma tocha axial, nebulizador concêntrico Meinhard e câmara de spray tipo Scott, marca Spectro Analytical Instruments,

- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XR-30, marca Philips
- ✓ pHmetro portátil modelo pH-100, marca Sppencer Scientific.
- ✓ Oxidoreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), p.a., marca Merck
- ✓ Solução radioativa de cromato de sódio, Centro de Radiofarmácia/IPEN
- ✓ Solução radioativa de cézio-134, marca Amersham.
- ✓ Ácido fosfórico (H_3PO_4 85%) p.a., marca Synth
- ✓ Ácido clorídrico (HCl 37%) p.a., marca Synth
- ✓ Ácido nítrico (HNO_3) p.a., marca F. Maia
- ✓ Resina catiônica Amberlite CG-50, marca BDH Reagents
- ✓ Resina Zerolit 225, marca BDH Reagents
- ✓ Resina catiônica Amberlite IRC-84, marca BDH reagents
- ✓ Resina Dowex 50X-8, marca Dow Química
- ✓ Pó de grafita fino, marca Merck
- ✓ Filtro de carbono, marca SGL Carbon do Brasil
- ✓ Kraton 1101, marca Kraton Polymers
- ✓ Carvão Norit A, marca J. T. Baker Chemical Co, USA
- ✓ Solução tampão, pH 4, 7 e 10, marca Vetec
- ✓ Eletrodo de platina 40 x 10 x 0,5 mm

- ✓ Eletrodo de referência Ag/AgCl, marca Digimed
- ✓ Vidraria em geral

5.2 Métodos analíticos

Os seguintes métodos analíticos foram empregados para a análise das soluções estudadas e dos eletrodos confeccionados.

5.2.1 Determinação de radionuclídeos emissores gama – Método traçador

No desenvolvimento da parte experimental foram utilizados dois traçadores radioativos emissores gama, o ^{51}Cr e o ^{134}Cs . Este método consiste em adicionar à solução pequenas quantidades do material radioativo de forma que este, que possui o mesmo comportamento químico e eletroquímico do elemento não radioativo, possa ser analisado, determinando-se assim a concentração do elemento separado. Foi escolhido por ser um método rápido de análise e que oferece resultados confiáveis.

Os traçadores adicionados foram analisados por espectrometria gama, utilizando-se um detector de iodeto de sódio acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918, marca Ortec, com um amplificador modelo 572. As análises foram realizadas em amostras de 1mL em frascos apropriados, para manter a geometria. As energias utilizadas para o controle da contagem gama foram: de 604,7 KeV para o ^{134}Cs e de 320,1 KeV para o ^{51}Cr .

As análises foram realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN-CNEN/SP.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise MEV foi utilizada para verificar a superfície dos trocadores fosfato de zircônio e dos eletrodos de troca iônica preparados neste trabalho.

O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, de uma câmara para a amostra, de um sistema de vácuo, de um controle eletrônico e de um sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletadas e amplificadas para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra, enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar²².

As análises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XR-30, marca Philips, no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP.

5.2.3 Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido

Esta análise foi utilizada para a determinação da concentração de crômio nas águas da torre de lavagem de gases de processo de cromeação que é encontrado $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. As águas são provenientes do Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

A Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma de Argônio (ICP-OES) é amplamente utilizada para análises ambientais, pois é uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes maiores, menores e traço. A baixa vulnerabilidade do ICP-OES para os interferentes interelementares facilita a calibração para uma variedade de materiais ambientais, em comparação com a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica²⁶.

O plasma é um gás parcialmente ionizado, formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplado ao gás argônio e usado como fonte de excitação para a análise quantitativa de amostras líquidas e sólidas²⁶.

Na FIG. 4 tem-se representado o esquema da tocha (quartzo) que é a configuração que sustenta o plasma, circundada por uma bobina de indução (resfriada a água ou ar) através da qual a energia de até 2-3 kW é fornecida, sendo o gerador de frequência de 27 ou 40 MHz²⁶.

FIGURA 4 - Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio²⁶

A tocha consiste de três tubos concêntricos, o fluxo de argônio que flui tangencialmente entre o tubo exterior e intermediário ($12 - 18 \text{ L min}^{-1}$) é chamado gás refrigerante ou gás do plasma e atua para formar o plasma e refrigerar a tocha. O tubo intermediário carrega o gás argônio auxiliar em cerca de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. Este fluxo de argônio é ionizado por meio de uma bobina *Tesla*, trabalhando-se com argônio a $0,5 \text{ L min}^{-1}$. O tubo central é o que conduz a amostra em forma de aerossóis para o plasma ($0,7-1,5 \text{ L min}^{-1}$) que é chamado de gás de arraste²⁶.

A amostra é introduzida seguindo na forma de aerossol nos nebulizadores comuns ou por nebulizadores ultra-sônicos. Após a dessolvatação passa a ser

partícula seca que, por volatilização-dissociação, vai para a forma de vapores, os quais são excitados na forma átomos-íons. A tendência dos elétrons é voltarem ao estado fundamental, devolvendo a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento, e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação²⁶.

As análises foram realizadas em espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES), no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN-CNEN/SP.

5.3 Metodologia

5.3.1 Preparação dos eletrodos de troca iônica

Foram desenvolvidos dois tipos de eletrodo: (1) para a retenção do cromo e (2) para a retenção do cério. Para a confecção destes eletrodos foram escolhidos os materiais:

- ✓ Resina catiônica fraca Amberlite CG-50 para a retenção do cromo, pois apresenta ótima seletividade para Cr^{3+} , além de ser estável nas condições do meio de trabalho. É uma resina catiônica de ácido fraco na forma próton, com o grupo funcional carboxílico. A granulometria da resina encontra-se entre 0,075 e 0,150 mm. Os experimentos que mostraram o porquê de sua escolha foram apresentados no item 6.2.
- ✓ Trocador catiônico fosfato de zircônio (ZrP) para a retenção do elemento cério, pois apresenta um alto grau de estabilidade em altas doses de radiação, variação de temperatura e de pH. Em trabalho anterior²⁸, constatou-se que o ZrP apresenta uma ótima seletividade para o elemento cério. A granulometria do ZrP encontra-se entre 85 e 100 μm .
- ✓ Pó de grafita para aumentar a condutividade elétrica do eletrodo e garantir a distribuição mais uniforme da corrente por todo o eletrodo. A sua granulometria encontra-se em torno de 50 μm .

- ✓ Carvão *Norit A*[®], para melhorar a retenção do eletrodo, pois ele ajuda na adsorção do íon hidrogênio, facilitando a criação de sítios ativos.
- ✓ *Kraton 1101*[®], um copolímero de estireno e butadieno, que é dissolvido em tolueno na proporção de 1/10, com a função de aglutinar os componentes do eletrodo.
- ✓ Feltro de carbono, usado como coletor de corrente, apresenta também uma boa propriedade adesiva na aplicação da massa do eletrodo, boa condutividade elétrica e é resistente às condições do meio de trabalho. Além disso, após a confecção do eletrodo, apresenta uma certa flexibilidade que facilita o manuseio na montagem da célula.

5.3.1.1 Eletrodo de troca iônica para retenção do crômio

Na preparação do eletrodo para a retenção do crômio, diluiu-se em um béquer o aglutinante Kraton em tolueno na proporção de 1:10. Em outro béquer misturou-se a resina Amberlite CG-50, o carvão Norit A e o grafita, em porcentagens variadas, agitando-se bem a mistura até que ficasse homogênea. Em seguida, juntaram-se as duas misturas, formando um líquido escuro e viscoso. Este líquido foi aplicado em camadas sobre o feltro de carbono com um pincel. Foram aplicadas três camadas num intervalo de uma hora entre elas, para a secagem a temperatura ambiente. Repetiu-se o procedimento do outro lado do feltro de carbono. O tamanho do eletrodo foi padronizado em 1 cm².

Nos estudos de retenção do íon crômio, foram feitos, ainda, mais dois eletrodos: (1) somente com carvão, grafita e aglutinante e (2) somente com resina Amberlite CG-50, grafita e aglutinante, para a verificação do comportamento de cada componente utilizado.

5.3.1.2 Eletrodo de troca iônica para a retenção do cério

Os eletrodos para a retenção do cério foram feitos com trocador fosfato de zircônio preparado em nosso laboratório¹⁵. O procedimento é descrito a seguir.

Em um béquer adicionou-se 3 g de oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) a 10 mL de H_3PO_4 2 mol L^{-1} em meio de HCl 4 mol L^{-1} , sob constante agitação. Deixou-se a mistura em repouso por 48 horas. Filtrou-se e lavou-se o precipitado com água desionizada, até pH aproximadamente igual a 4. Secou-se em estufa, elevando-se a temperatura lentamente até atingir 80°C . Depois de seco, tornou-se a lavar o precipitado com uma solução de H_3PO_4 2 mol L^{-1} e HCl 4 mol L^{-1} na proporção 1:10, a uma temperatura de 50°C , para melhorar as propriedades iônicas do trocador fosfato de zircônio. Após a lavagem, deixou-se secar o trocador em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C)^{18,28,29}.

Na FIG. 5 observa-se o grão do fosfato de zircônio preparado em nosso laboratório.

FIGURA 5 – Fosfato de zircônio sintetizado em laboratório, com aumento de 800 vezes, analisado por MEV.

Para a confecção do eletrodo completo, durante a preparação do trocador, adicionou-se junto com o oxicloreto de zircônio, o carvão Norit A e o grafita, seguindo então o mesmo procedimento de obtenção do ZrP.

A FIG. 6 mostra o grão resultante desta preparação e a FIG. 7, a superfície deste grão, ambas analisadas por MEV.

.FIGURA 6 – Fosfato de zircônio com carvão Norit A e grafita, em um aumento de 250 vezes, analisado por MEV.

FIGURA 7 – Superfície da partícula constituinte de grãos de fosfato de zircônio com carvão Norit A e grafita, com aumento de 1000 vezes, analisado por MEV.

Após a preparação, misturou-se o pó ao aglutinante previamente diluído em tolueno, formando um líquido viscoso.

Este líquido foi aplicado sobre o feltro de carbono como no item 5.3.2.

Também foram feitos eletrodos, um contendo o trocador, o grafita e o aglutinante e outro com carvão, grafita e aglutinante, para verificação do efeito provocado pela adição de cada material.

5.3.2 Preparação dos traçadores

O método dos traçadores consiste em uma técnica fácil e rápida, onde pequenas quantidades são adicionadas à solução, de modo a acompanhar o comportamento de um elemento em um determinado processo.

Para a preparação do traçador ^{134}Cs , diluiu-se uma alíquota de CsNO_3 em 3 mL de solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração radioativa da solução foi de $2,33 \times 10^{-5} \text{ Bq mL}^{-1}$. Usou-se 1 mL da solução radioativa de ^{134}Cs em 150 mL da solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos experimentos em célula eletrolítica..

O traçador ^{51}Cr foi preparado diluindo-se uma alíquota de cromato de sódio radioativo em 3 mL da solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração radioativa da solução foi de $1,83 \times 10^{-6} \text{ Bq mL}^{-1}$. Usou-se 1 mL desta solução em 150 mL da solução de crômio de concentrações variadas nos experimentos em célula eletrolítica.

5.3.3 Preparação e procedimento em célula eletrolítica estacionária (CELEST)

Como célula eletrolítica estacionária utilizou-se um béquer de capacidade de 250 mL. O eletrodo de trabalho confeccionado, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência Ag/AgCl foram imersos em 150 mL de eletrólito. Operou-se a CELEST sob agitação e temperatura ambiente, ligada a um potenciostato, acoplado a um computador.

Os experimentos foram divididos em três períodos seqüenciais: (1) um período de potencial de repouso para demonstrar que não ocorria a troca iônica convencional, (2) um período de retenção com potencial constante e (3) um período para a reversão da polaridade para a eluição dos elementos retidos.

Na parte 1, depois de montada a CELEST, deixou-se o eletrólito em repouso por 5 minutos, coletando então uma amostra de 1 mL. A amostra foi analisada por espectrometria gama e comparada com a amostra separada antes do início do experimento.

Na parte 2, foram coletadas amostras de 1 mL do eletrólito a cada minuto. Essas amostras também foram analisadas por espectrometria gama e comparadas com a amostra inicial separada no início do experimento.

A porcentagem de retenção (%Ret.) é expressa como:

$$\%Ret. = [(cps_i - cps_f) / cps_i] \times 100 \quad (6)$$

onde cps_i e cps_f são contagens iniciais e finais, respectivamente.

Na parte 3, trocou-se o eletrólito por uma solução de 150 mL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} . Inverteu-se a polaridade dos eletrodos da CELEST e coletou-se, a cada minuto, 1 mL de solução até que a medida das contagens se tornasse constante.

Para o cálculo da porcentagem de eluição (%El.), utilizou-se a expressão:

$$\%El. = \{ 1 - [(cps_{\text{retido}} - cps_{\text{eluido}}) / cps_{\text{retido}}] \} \times 100 \quad (7)$$

onde cps_{eluido} é contagem por segundo do elemento recuperado na eluição.

Na FIG. 8 e na FIG. 9 tem-se, respectivamente, a CELEST e o arranjo experimental utilizado neste estudo.

FIGURA 8 - Célula eletrolítica estacionária (CELEST)

FIGURA 9 – Arranjo experimental da CELEST

5.3.4 Preparação e procedimento em célula eletrolítica de fluxo (CELFLUX)

Como célula eletrolítica de fluxo, utilizou-se a célula eletrolítica de oxidação CELOX¹⁷, que foi projetada para a oxidação do plutônio e da hidrazina (N_2H_2), que é uma das etapas do reprocessamento do combustível nuclear irradiado. A célula é confeccionada em aço e revestida internamente com titânio (contra-eletródo), formando quatro câmaras, nestas são colocados insertos de teflon com a finalidade de isolar os eletrodos de trabalho do contra-eletródo (FIG. 10 e FIG.11).

FIGURA 10 – Célula eletrolítica de fluxo (CELFLUX)

FIGURA 11 – Esquema da CELFLUX com suas principais características¹⁷

Os 4 eletrodos de trabalho de 3 cm por 19 cm foram conectados em série em uma fonte estabilizadora de tensão alternada (FIG. 12).

FIGURA 12 – Arranjo experimental da CELFLUX

O eletrólito contendo o íon a ser estudado e o traçador, foi bombeado para a célula por uma bomba dosadora peristáltica. A velocidade do fluxo foi de 8 mL min^{-1} .

Para a determinação do potencial a ser aplicado na célula, mediu-se com um multímetro a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo nos experimentos em batelada, a temperatura ambiente.

A partir de 10 min de operação, foram coletadas amostras de 1mL de cada compartimento da célula a cada minuto. Foi analisada também a solução de saída da célula. Cada ciclo da célula durou 25 min.

As amostras coletadas foram analisadas por espectrometria gama e comparadas com uma amostra guardada antes do início do processo. A porcentagem de retenção é calculada como na equação 6.

Invertendo-se a polaridade dos eletrodos, passou-se pela célula HNO_3 0,1 mol L^{-1} . Foram coletadas amostras de 1mL de cada compartimento até que a medida das contagens se tornasse constante. Para a determinação da porcentagem de eluição, foi utilizada a equação 7.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Retenção do elemento céσιο

A escolha do potencial de trabalho para a retenção do céσιο foi feita medindo-se o tempo para que ocorresse o aumento do pH no eletrólito, gerando o meio para a produção dos sítios ativos no trocador ZrP, condição necessária para a troca iônica. Efetuaram-se medidas a partir do potencial 0,500 V (vs. Ag/AgCl), indo em direção dos potenciais mais negativos, até o início da liberação de hidrogênio, cerca de -1,0 V (vs. Ag/AgCl). O potencial -0,250 V (vs. Ag/AgCl) foi o escolhido, pois apresentou um rápido aumento do pH no meio, não mostrando muita diferença em relação aos potenciais mais negativos e longe do potencial de liberação de hidrogênio, que atrapalharia a troca iônica. Na Fig. 13, observa-se os resultados.

Os experimentos foram feitos em triplicata, para cada formulação de eletrodo,

Foram confeccionados vários eletrodos, variando-se as porcentagens em peso dos componentes. A TAB. 3 mostra a formulação de 15 eletrodos escolhidos como representativos dos resultados.

Constatou-se que a porcentagem de aglutinante não pode passar de 25%, pois acima deste valor ele começa a interferir no processo de troca iônica, diminuindo a capacidade do eletrodo, como mostrado no ELETRODO 8, no ELETRODO 9 e no ELETRODO 15. Para valores inferiores a 15% de aglutinante, como no caso do ELETRODO 10, do ELETRODO 12 e do ELETRODO 14, não apresentaram resistência mecânica, desmanchando logo no início da aplicação do potencial. Foi escolhida a proporção de 25% em peso, pois o eletrodo mostrou-se fisicamente estável para se trabalhar.

FIGURA 13 - Determinação do potencial em que ocorre o aumento o pH em função do tempo

Constatou-se que a porcentagem de aglutinante não pode passar de 25%, pois acima deste valor ele começa a interferir no processo de troca iônica, diminuindo a capacidade do eletrodo, como mostrado no ELETRODO 8, no ELETRODO 9 e no ELETRODO 15. Para valores inferiores a 15% de aglutinante, como no caso do ELETRODO 10, do ELETRODO 12 e do ELETRODO 14, não apresentaram resistência mecânica, desmanchando logo no início da aplicação do potencial. Foi escolhida a proporção de 25% em peso, pois o eletrodo mostrou-se fisicamente estável para se trabalhar.

TABELA 3 – Porcentagem de retenção e eluição do íon cério.

Condições: $[Cs] = 2,33 \times 10^{-5} \text{ Bq mL}^{-1}$
 $E = -0,250 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$

ELETRODO	Peso (%)	t_{ret} (min)	%Ret.	% Erro	t_{elui} (min)	%El.	% Erro	Obs.
1	T – 70 G – 15 A – 15	10	82	0,2	4	100	0,5	
2	C – 70 G – 15 A – 15	10	68	0,25	5	100	0,8	
3	T – 35 C – 35 G – 15 A – 15	6	99	0,32	4	100	0,5	
4	T – 30 C – 30 G – 15 A – 20	7	99,2	0,5	4	100	0,9	
5	T – 25 C – 25 G – 25 A – 25	10	90,8	0,18	5	100	0,63	
6	T – 35 C – 25 G – 15 A – 25	4	99,8	0,2	5	100	0,8	
7	T – 25 C – 35 G – 15 A – 25	8	92	0,6	5	100	0,48	
8	T – 25 C – 25 G – 15 A – 35	10	-	-	-	-	-	Não houve troca
9	T – 30 C – 25 G – 15 A – 30	10	12	0,12	8	100	0,3	
10	T – 35 C – 30 G – 25 A – 10	2	42,3	-	-	-	-	Depois de 2 min, o eletrodo começou a desmanchar

T= trocador fosfato de zircônio; C = carvão; G = grafita e A = aglutinante

(cont.)

TABELA 3 – Porcentagem de retenção e eluição do cézio (cont.)
 Condições: [Cs] = $2,33 \times 10^{-5}$ Bq mL⁻¹
 E = -0,250 V (vs. Ag/AgCl)

ELETRODO	Peso (%)	t_{ret} (min)	%Ret.	% Erro	t_{elui} (min)	%El.	% Erro	Obs.
11	T – 35 C – 35 G – 25 A – 5	-	-	-	-	-	-	O eletrodo se desmanchou
12	T – 50 C – 20 G – 20 A – 10	2	36,4	-	-	-	-	Perto de 2 minutos, o eletrodo começou a desmanchar.
13	T – 40 C – 40 G – 5 A – 15	10	22,3	0,97	10	95,35	1,2	
14	T – 45 C – 45 G – 5 A – 5	2	8,3	0,2	-	-	-	O eletrodo começou a desmanchar
15	T – 30 C – 30 G – 10 A – 30	-	-	-	-	-	-	Não houve troca

T= trocador fosfato de zircônio; C = carvão; G = grafita e A = aglutinante.

O ELETRODO 1, confeccionado somente com o trocador fosfato de zircônio, apresentou a retenção de 82,1% e que o ELETRODO 2 feito somente com carvão, apresentou retenção de 68%, mostrando retenção baixa. A combinação entre o trocador e o carvão, resultou em eletrodo melhor, pois um complementa o outro. O carvão é um bom adsorvedor do H⁺, ajudando a aumentar o pH, condição necessária para a produção de sítios ativos no trocador. Os resultados podem ser vistos no ELETRODO 3, no ELETRODO 4, e no ELETRODO 6. Verificou-se, também, que quantidades de carvão superiores às do trocador diminuí a capacidade de retenção eletrodo, como pode ser visto no ELETRODO 7.

Observando a eluição, com exceção dos eletrodos que se desmancharam ou com pouca condutividade, percebeu-se uma recuperação de 100% do íons retidos, com pequena variação no tempo.

6.1.1 Estudo da retenção do elemento céσιο com o ELETRODO 6

Os experimentos mostraram que o melhor resultado foi a formulação do ELETRODO 6, com 35% do trocador fosfato de zircônio, 25 % do carvão, 15 % do pó de grafita e 25% de aglutinante.

Na FIG. 14 observa-se a superfície do ELETRODO 6, analisado por MEV.

FIGURA 14 – Micrografia da superfície do ELETRODO 6 (35% de trocador fosfato de zircônio, 25% de carvão Norit A, 15% de grafita e 25% de aglutinante), com aumento de 500 vezes.

Estudou-se também o comportamento de troca iônica na CELEST variando a temperatura de ambiente, 30°C, 45°C e 60°C. Verificou-se que houve poucas mudanças no resultado final de retenção, diminuindo somente o tempo de retenção. Em temperatura ambiente chegou-se ao rendimento de 99,8% de retenção do íon céσιο em aproximadamente 4 minutos. A 30°C não houve diferença em relação à temperatura ambiente. Porém, nas demais temperaturas, verificou-se que o tempo necessário para o mesmo rendimento de retenção diminuiu para aproximadamente 3 minutos.

A FIG. 15 apresenta o comportamento da retenção por todo o experimento.

Figura 15 – Curva de Retenção do íon Césio-134 com concentração de $2,33 \times 10^{-5}$ Bq mL⁻¹ por tempo, variando a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C usando o ELETRODO 6 (35% de trocador ZrP, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

Estudou-se também o comportamento da eluição variando a temperatura. Verificou-se que na eluição não houve uma diferença significativa em seu rendimento, apresentando uma pequena variação de tempo na temperatura de 60°C, que alcançou 100% aos 5 minutos, enquanto que as outras ocorreram em aproximadamente 6 minutos.

Na FIG. 16 tem-se a eluição a cada minuto. Verifica-se que no primeiro minuto ocorre a maior parte da eluição.

FIGURA 16 - Curva de eluição do íon césio com concentração de $2,33 \times 10^{-5} \text{ Bq mL}^{-1}$ por tempo, variando a temperatura em ambiente 30°C, 45°C e 60°C usando o ELETRODO 6 (35% de trocador ZrP, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante)

6.1.2 Determinação da capacidade de retenção do ELETRODO 6

Para mostrar que todas as partículas do material adsorvedor (trocador ou resina, carvão e grafita) foram utilizadas e não somente aquelas junto à superfície, foi medida a capacidade total do eletrodo.

Como a concentração de cézio é muito pequena, para a determinação da capacidade do ELETRODO 6, usou-se uma solução contendo 50 mg L^{-1} de Na^+ (NaCl). O potencial aplicado para a retenção do Na^+ foi o mesmo dos experimentos para o cézio, de $-0,250\text{V}$.

Coletaram-se amostras de 1mL a cada 5 minutos até que a concentração de sódio permanecesse constante. Analisou-se a concentração de Na^+ por titulação volumétrica. Com base nos resultados, a capacidade do ELETRODO 6 foi de $10,32 \text{ meq de Na}^+/\text{g}$ de material adsovedor.

Na FIG. 17 tem-se a curva de capacidade do ELETRODO 6.

6.2 Retenção do elemento crômio

A escolha da melhor resina catiônica para a confecção do eletrodo foi feita por troca iônica convencional, contactando $0,5 \text{ g}$ de resina seca com 10 mL de solução nítrica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 1 mg L^{-1} de Cr^{3+} mais o traçador. Essa mistura foi agitada durante 5 minutos. Após a agitação, a solução foi deixada em repouso por mais 5 minutos. Todo o experimento foi feito à temperatura ambiente. Analisou-se 1 mL da solução para determinar a porcentagem de retenção. A análise foi feita por espectrometria gama.

FIGURA 17 – Curva da capacidade de retenção do ELETRODO 6 para os íons Na⁺ (35% de trocador ZrP, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

Analisando os melhores resultados foram feitos experimentos em batelada com solução contendo cromo em meio nítrico variando-se a concentração de H⁺ de 0,1 a 5 mol L⁻¹. As contactações foram feitas com 1 mg de resina catiônica de ácido fraco Amberlite CG-50 e 1 mg de resina catiônica de ácido forte Dowex 50W-X8, ambas em 10 mL de solução de cromo, durante 5 minutos de agitação, deixando então mais 5 minutos em repouso, até que a resina se depositasse no fundo do frasco. Recolheram-se amostras de 1 mL de ambas as soluções e foram feitas as análises. Os resultados são mostrados na TAB. 4.

TABELA 4 – Porcentagem de retenção crômio com variação de acidez e resina

H ⁺	AMBERLITE CG-50	DOWEX 50W-X8
0,1	92,0	94,3
0,2	91,8	93,8
0,5	89,3	93,7
1,0	82,2	90,4
2,0	64,3	85,3
3,0	62,8	78,8
4,0	58,7	75,8
5,0	55,1	75,3

Na FIG. 18 encontra-se os resultados obtidos e as resinas testadas.

FIGURA 18 - Porcentagem de retenção do crômio por troca iônica convencional usando variadas resinas.

Tendo em vista os resultados, um eletrodo foi elaborado com 50% de resina catiônica de ácido forte Dowex 50 W-X8, 25% de grafita e 25% de aglutinante sobre um feltro de carbono.

No início do experimento, deixou-se a célula em circuito aberto por 5 minutos. A concentração do cromo caiu quase pela metade com uma retenção de quase 48% e o pH foi de 2,1 a 1,3. A passagem de corrente catódica, gerou um grande aumento na acidez da solução, chegando ao pH abaixo de 1 e aumentando a corrente, sem conseguir medidas.

Na hora da eluição, a corrente chegou a aproximadamente 6 mA e apesar de realizar-se o experimento por cerca de 30 minutos nenhum cromo retido foi eluído na solução.

Conclui-se que durante a eluição do íon cromo de uma resina catiônica de ácido forte não se consegue o controle eletroquímico da reação devida à necessidade de uma grande variação de pH e conseqüentemente uma grande variação de corrente.

Então a resina escolhida para a confecção dos eletrodos de EIX que apresentou um bom resultado de retenção, dentre as catiônicas de ácido fraco, foi a Amberlite CG-50.

Em soluções ácidas, o Cr^{6+} apresenta como um ânion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sendo necessária a sua redução a Cr^{3+} , para que possa ser retido em uma resina catiônica.

Na FIG. 19 tem-se o voltamograma cíclico para o íon dicromato com variação de concentração de 1 até 30 mg. L^{-1} em solução de HNO_3 0,1 mol. L^{-1} . Com o aumento da concentração, observou-se aumento da corrente.

FIGURA 19 – Voltamograma cíclico da interface do eletrodo com o dicromato (vs. Ag/AgCl) em concentrações variadas usando o ELETRODO 21.

Para determinação do potencial de trabalho para a retenção do cromo, foi escolhido seu potencial de redução, que pelos resultados dos voltamogramas foi de 0,280 V. (vs. Ag/AgCl). Esse potencial é uma média, dos picos encontrados para cada concentração. A variação dos picos determinados pelo computador foi de 0,278 a 0,285 V (vs. Ag/AgCl).

Para a retenção do cromo, foram considerados os resultados obtidos com os eletrodos utilizados para a retenção do césio. Então foram formulados 10 eletrodos, variando-se a porcentagem em peso dos componentes, apresentados na TAB. 5.

O ELETRODO 16, preparado com resina Amberlite CG-50, grafita e aglutinante, não apresentou valor expressivo de retenção. O mesmo aconteceu com o ELETRODO 17, preparado com carvão, grafita e aglutinante. Isto evidencia que

ambos realizam troca iônica, com conseqüente melhora quando a resina e o carvão são utilizados juntos.

O ELETRODO 18, o ELETRODO 19 e o ELETRODO 21 foram os que apresentaram melhores resultados, com variação somente no tempo de retenção. Entretanto, a proporção 35% de resina e 25% de carvão mostrou-se ainda com melhor resultado e com menor tempo de retenção. Já no ELETRODO 22, usando-se a proporção de 25% de resina e 35% de carvão, verificou-se uma diminuição na retenção do crômio.

Nos experimentos com o ELETRODO 20 verificou-se que o aumento da quantidade de grafita não resulta em uma melhora na retenção, pois foi necessário reduzir a proporção de resina, o que acarreta em uma diminuição da superfície de troca iônica.

No resultado com o ELETRODO 23, observou-se que o aumento de aglutinante e a diminuição do grafita impediram a troca iônica, pois o aglutinante influencia negativamente no contato da resina/carvão com o meio e a falta de grafita proporciona uma má condutividade. Porém, diminuindo demais o aglutinante, o ELETRODO 24 não manteve a integridade, se desmanchando após 4 minutos de aplicação de potencial.

O ELETRODO 25 provou que o grafita é necessário para o aumento e a distribuição da condutividade pelo eletrodo, pois sua diminuição, dificulta a passagem de corrente, diminuindo assim a adsorção do íon hidrogênio, impossibilitando a produção de sítios ativos.

TABELA 5 – Porcentagem de retenção e eluição do íon crômio.

Condições: [Cr] = 0,5 mg
E = 0,280 V (vs. Ag/AgCl)

ELETRODO	Peso (%)	t_{ret} (min)	%Ret.	% Erro	t_{elui} (min)	%El.	% Erro	Obs.
16	R – 70 G – 15 A – 15	20	72,3	0,48	7	99	0,32	
17	C – 70 G – 15 A – 15	20	62,0	0,25	6	100	0,8	
18	R – 35 C – 35 G – 15 A – 15	12	98,7	0,32	8	100	0,5	
19	R – 30 C – 30 G – 15 A – 25	16	97,2	0,5	8	100	0,9	
20	R – 25 C – 25 G – 25 A – 25	18	87,3	0,18	7	100	0,63	
21	R – 35 C – 25 G – 15 A – 25	11	99,3	0,2	8	100	0,8	
22	R – 25 C – 35 G – 15 A – 25	20	90,1	0,52	9	100	0,41	
23	R – 35 C – 25 G – 10 A – 30	20	-	-	-	-	-	Não houve troca
24	R – 35 C – 25 G – 25 A – 10	4	18,3	0,87	-	-	-	Depois de 4 min, o eletrodo começou a desmanchar
25	R – 35 C – 35 G – 5 A – 25	20	11,9	0,69	10	99,8	0,22	

R= resina catiônica Amberlite CG-50; C = carvão; G = grafita e A = aglutinante.

O comportamento da eluição mostrou-se semelhante aos experimentos com o cério. O tempo de eluição foi menor que na retenção, pois não há a etapa de re-oxidação do íon, já que o potencial aplicado é menor que o potencial de oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} .

6.2.1 Estudo da retenção do elemento crômio com o ELETRODO 21

Os experimentos apresentados na TAB. 5, mostraram que a melhor formulação para a retenção do íon crômio foi a do ELETRODO 21, com as porcentagens dos componentes similares ao do eletrodo para retenção do íon cério. Este eletrodo possui 35% de resina Amberlite CG-50, 25% de carvão, 15% de pó de grafita e 25% de aglutinante.

Na FIG. 20 observa-se a superfície do ELETRODO 21, analisado por MEV. Percebe-se que a superfície é totalmente irregular, o que aumenta a área superficial, resultando em um número maior de sítios ativos.

FIGURA 20 – Micrografia do ELETRODO 21 para a retenção do íon crômio (35% de resina Amberlite CG-50, 25 % de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante) com um aumento de 500 vezes.

Foram realizados experimentos com concentrações diferentes de cromo. Seu comportamento é mostrado na FIG.20.

Pelo gráfico da FIG. 21 observou-se que quanto maior a concentração, maior o tempo do processo. Verificou-se, também, que aumentando a concentração de cromo na solução, a eficiência do eletrodo diminuía. A retenção ficou em torno de 99% em concentrações até 15 mg.L⁻¹, sendo que acima deste valor a velocidade de retenção começou a diminuir. Ao analisar a solução de 30 mg.L⁻¹ verificou-se que o eletrodo conseguiu reter 72,5% de íons de cromo em 30 minutos.

FIGURA 21 – Curva de retenção do íon cromo em concentrações iniciais variadas, em potencial de 0,280 V (vs. Ag/AgCl), ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

Verificou-se que quando há uma maior disponibilidade de sítios ativos, há uma melhor retenção do crômio. À medida que a concentração aumentava, os sítios ativos disponíveis foram sendo rapidamente ocupados pelo crômio e a retenção foi cada vez mais lenta.

FIGURA 22 – Capacidade de retenção do íon crômio em função da concentração inicial da solução (C_o = concentração inicial e C_f = concentração final) usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante), área do eletrodo 1 cm².

Para a análise do comportamento da troca iônica no ELETRODO 21, foram feitos experimentos variando-se a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C.

Verificou-se que o tempo de retenção máxima teve uma diferença muito pequena, visto que todos obtiveram uma retenção acima de 99% em 11

minutos. Porém, observou-se que com o aumento da temperatura a velocidade de retenção aumentou. À temperatura ambiente, em 10 minutos houve 90,8% de retenção do íon crômio. Já à temperatura de 60°C houve 96,7% de retenção de crômio.

Observou-se na FIG. 23 o comportamento de retenção do crômio pelo ELETRODO 21.

FIGURA 23 – Curva de retenção do íon crômio, variando a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C (ELETRODO 21 com 35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

Estudou-se também o comportamento da eluição com a mesma variação de temperatura. Houve um aumento na velocidade de eluição com o aumento da temperatura, porém o tempo total para 100% de eluição foi de 8 minutos. A FIG. 24 apresenta os resultados dos experimentos.

FIGURA 24 – Curva de eluição do íon crômio, variando a temperatura em ambiente, 30°C, 45°C e 60°C usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

6.2.2 Determinação da capacidade de retenção do ELETRODO 21

Para a determinação da capacidade do ELETRODO 21 (35% de resina Amberlite CG-50, 25% de carvão, 15 % de grafita e 25% de aglutinante), usou-se uma solução contendo 50 mg L⁻¹ de crômio em solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. O potencial aplicado foi de 0,280V. Analisou-se 1mL da solução a cada 5 minutos por espectrometria gama. Após os experimentos determinou-se a capacidade do eletrodo de 9,74 meq de Cr³⁺/g de material adsorvedor.

A curva de capacidade do ELETRODO 21 para a retenção do Cr^{3+} está apresentada na FIG. 25.

FIGURA 25 – Curva da capacidade de retenção do íon Cr^{3+} pelo ELETRODO 21 (35% de resina Amberlite CG-50, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

6.2.3 Experimentos com as águas da torre de lavagem de gases de um processo de cromeação

Na FIG. 26 e na FIG. 27 tem-se, respectivamente, a planta do processo de cromeação e a torre onde foram recolhidas as águas dos experimentos de retenção e eluição do íon crômio.

FIGURA 26 – Planta do processo de cromeação do Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)

FIGURA 27 - Torre de lavagem de gases do processo de cromeação do Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)

A concentração de cromo na ATLG foi determinada por ICP-OES (item 5.2.3). A solução continha 7 mg L^{-1} de Cr^{6+} e o pH igual a 5. Foi acrescentado o traçador para a análise das amostras durante os experimentos de retenção e eluição. As amostras foram recolhidas a cada minuto.

Houve uma retenção de 99,08% de íons de cromo em 13 minutos, como mostrado na FIG. 28. Passado este tempo não houve mudanças no resultado de retenção.

FIGURA 28 – Curva de retenção na CELEST do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ das ATLG, em temperatura ambiente e potencial aplicado de 0,280V (vs. Ag/AgCl) usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

Para fazer a eluição, inverteu-se a polaridade dos eletrodos. A curva de eluição do íon crômio indicou 100% de rendimento em 8 minutos. Pelo gráfico da FIG. 29, verifica-se que a maior parte dos íons retidos são eluídos no início do processo. Em menos de 6 minutos 90% dos íons já foram eluídos na solução nítrica 0,1 mol L⁻¹.

FIGURA 29 – Curva de eluição na CELEST do íon crômio das ATLG, em temperatura ambiente e potencial aplicado de 0,280V (vs. Ag/AgCl) usando o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

6.3 Tratamento da solução contendo Cs^+ na CELFLUX

Os experimentos na CELFLUX foram feitos de acordo com o procedimento descrito no item 5.3.4.

A determinação do potencial a ser aplicado nos experimentos da CELFLUX foi feita medindo-se, com um multímetro, a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (ELETRODO 6) e o contra-eletrodo nos experimentos realizados na CELEST. O potencial medido foi de 0,56 V.

Como a capacidade da célula é de 200 mL, padronizou-se que cada ciclo seria quando saísse 200 mL de solução tratada. Como a vazão foi de 8 mL min^{-1} , cada ciclo durou 25 minutos após o preenchimento completo da célula.

Introduziu-se na célula uma solução contendo Cs^+ como traçador. Em uma primeira etapa, coletou-se uma amostra de 1mL da solução no término do primeiro ciclo. Em análise por espectrometria gama não foi detectada a presença do íon cério na solução de saída.

Repetiu-se o experimento, para verificar quantos eletrodos foram utilizados na retenção do cério. Mediram-se as porcentagens de cério encontradas na solução em cada compartimento. As medidas foram iniciadas a partir de 10 minutos, quando foi possível coletar uma amostra em todos os compartimentos, devido à necessidade de um volume adequado dentro da célula. Após a primeira amostragem, foram coletadas amostras a cada 5 minutos. Na TAB. 6 apresenta-se a porcentagem de íon cério na solução em cada medida.

TABELA 6 – Concentração de Cs^+ na solução durante o processo de retenção na CELFLUX

		% Cs^+ na solução			
Câmara	Tempo (min)	10	15	20	25
1		22,3	18,0	11,8	6,5
2		8,0	1,0	0,7	0,1
3		1,1	0	0	0
4		0	0	0	0

Verificou-se que na passagem dos primeiros 200 mL o eletrodo 4 não foi utilizado.

6.4 Tratamento de solução contendo Cr^{3+} em CELFLUX

Os experimentos na CELFLUX foram feitos de acordo com o procedimento descrito no item 5.3.4.

O potencial aplicado nos experimentos na célula de fluxo foi de 1,02 V, que foi a diferença de potencial medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo nos experimento na CELFLUX usando ELETRODO 21. A solução foi recirculada durante o processo.

Para os experimentos de estudo na CELFLUX, utilizaram-se 400 mL da solução da ATLG com a concentração inicial de 7mg L^{-1} , onde se adicionou o traçador. Como ocorreu nos experimentos do cézio, na análise por espectrometria gama da amostra de 1 mL da solução de saída não houve detecção de íons crômio.

O experimento foi repetido, coletando-se amostras de 1mL de cada compartimento a cada 5 minutos, iniciando após 10 minutos de operação. Na TAB. 7 vê-se as concentrações encontradas na solução a cada análise.

TABELA 7 - Concentração de Cr^{3+} na solução durante o processo de retenção na CELFLUX

		[Cr^{3+}] na solução (mg L^{-1})			
Câmara	Tempo (min)	10	15	20	25
1		3,43	2,59	0,91	0,04
2		2,87	2,10	0,35	0
3		2,17	1,54	0,07	0
4		1,54	0,70	0,03	0

No caso do cromo, todos os compartimentos foram utilizados no início da operação, pois houve a necessidade de redução do cromo, que é uma reação mais lenta, para que ocorresse a retenção.

Estudou-se a retenção na CELFLUX com solução mais concentrada de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de cromo e traçador em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para esta concentração foram necessários 3 ciclos consecutivos de 25 minutos cada para que se chegasse ao nível aceitável para descarte em esgoto sanitário. A retenção foi de 99,97%.

Com a inversão da polaridade, o cromo retido foi eluído em apenas um ciclo de 25 minutos. A mostra analisada foi coletada na solução de saída da célula. Neste caso, a solução final contendo Cr^{3+} sofreu uma redução de 50% do volume inicial da solução de alimentação.

Verifica-se, portanto, que reduções maiores de volume poderiam ocorrer se volumes de solução contaminada fossem tratados, devido à elevada capacidade de retenção dos eletrodos de troca iônica estudados.

Na FIG. 30 tem-se o comportamento do processo de retenção e eluição em todo o experimento.

FIGURA 30 – Curva de retenção e eluição do íon crômio na CELFLUX com o ELETRODO 21 (35% de resina, 25% de carvão, 15% de grafita e 25% de aglutinante).

7 CONCLUSÃO

O processo de troca iônica eletroquímica proposto neste trabalho mostrou ser de alta eficiência no tratamento de rejeitos contendo íons crômio ou cério.

Uma das principais vantagens demonstradas no trabalho foi a completa eluição tanto do crômio quanto do cério, fator relevante quando comparado ao processo de troca iônica convencional, cuja eluição é sempre menor que 100%. Isto torna possível a reutilização do eletrodo, sem a perda de sua capacidade.

As proporções de aglutinante, de grafita e de carvão foram fundamentais na determinação do eletrodo mais eficiente: o aglutinante, por permitir uma melhor resistência mecânica, o grafita, por otimizar a condutividade elétrica do eletrodo e o carvão por contribuir na adsorção, ajudando na formação dos sítios ativos para a retenção dos elementos.

O fosfato de zircônio incorporado ao eletrodo comprovou sua eficiência na retenção e eluição do íon cério, em temperatura ambiente, contrariando estudos da literatura que relatam o contrário⁶.

A redução do crômio e sua retenção e eluição do eletrodo mostram uma total eficiência do processo proposto. A redução e a retenção praticamente simultâneas diminuí o tempo de processo. Outra grande vantagem é que o crômio é eluído no estado de oxidação +3, pois na inversão das polaridades não se atinge o seu potencial de oxidação. Portanto, obtêm-se soluções mais concentradas de crômio que podem ser utilizadas como padrão ou mesmo em processos de cromação que utilizam Cr^{3+} .

Uma avaliação preliminar dos custos envolvidos, pode-se concluir que:

- A energia consumida é pequena, visto que os tempos requeridos para a retenção e eluição são muito curtos, além de operar a temperatura ambiente, pois não requer aquecimento da solução.
- Os materiais envolvidos na confecção do eletrodo têm custos relativamente compatíveis, já que o eletrodo pode ser reutilizado por muitas vezes sem perda de sua capacidade.

Pela micrografia dos dois melhores eletrodos, observou-se que a superfície é totalmente irregular, resultando em uma área superficial maior. Com isso o aproveitamento dos sítios ativos é total, proporcionando um aumento de eficiência do processo.

Outra vantagem demonstrada no trabalho foi a pequena diferença de resultados em temperaturas mais altas, mostrando que é possível trabalhar em temperatura ambiente tanto na retenção quanto na eluição.

A CELFLUX mostrou capacidade para reter grandes quantidades de materiais contaminantes devido à utilização de quatro eletrodos. No caso de soluções como as ATLG, que continham 7 mg L^{-1} de cromo, a retenção foi completa com apenas um ciclo de operação. Em soluções contendo $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de cromo foram necessários 3 ciclos. Em ambos os casos a eluição foi realizada em apenas um ciclo.

Conclui-se, portanto, que o processo de tratamento de rejeitos radioativos e efluentes industriais sugerido neste trabalho, empregando a troca iônica eletroquímica, apresenta-se como uma boa alternativa, apesar de inicialmente apresentar custos na aquisição de equipamentos eletrolíticos e materiais para a confecção dos eletrodos, a alta eficiência e a reutilização dos eletrodos tornou o processo economicamente viável.

Trabalhos Futuros

Vários estudos podem ainda completar o trabalho apresentado:

- ❑ Determinação da área superficial dos eletrodos e número de sítios ativos pela capacitância.
- ❑ Determinação da capacidade da CELFLUX, tanto para o cézio quanto para o crômio .
- ❑ Avaliação da redução do volume de rejeito que se pode alcançar com a CELFLUX.
- ❑ Determinação do consumo de energia e custos do equipamento e materiais para uma avaliação mais crítica da viabilidade econômica do processo.

ANEXO

ANEXO 1

NE-6.05: Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas^{ref} ***Item que dispõe sobre a eliminação de rejeitos radioativos em esgoto sanitário***

5.7 ELIMINAÇÃO

5.7.1 A eliminação de *rejeitos* líquidos, sólidos e/ou gasosos de uma *instalação*, obedecendo a determinados limites, está condicionada à obtenção de parecer favorável da *CNEN*, com base na análise técnica dos fatores ambientais pertinentes.

5.7.2 A eliminação de *rejeitos* líquidos na rede de esgotos sanitários está sujeita aos seguintes requisitos:

- a) o *rejeito* deve ser prontamente solúvel ou de fácil dispersão em água;
- b) a quantidade de cada radionuclídeo liberada diariamente pela *instalação*, na rede de esgotos sanitários, não deve exceder o maior dos seguintes valores:
 - a quantidade que, se fosse diluída no volume médio diário de esgoto liberado pela *instalação*, resultasse numa concentração média igual aos limites especificados na Tabela 6, Coluna 1;
 - dez vezes o limite especificado na Tabela 6, Coluna 3;
- c) a quantidade de cada radionuclídeo liberada mensalmente, quando diluída pelo volume médio mensal de esgoto liberado pela *instalação*, deve ter concentração inferior aos limites especificados na Tabela 6, Coluna 1;
- d) a quantidade anual total de radionuclídeos, excluindo o H-3 e o C-14, liberada na rede de esgoto sanitário, não deve exceder $3,7 \times 10^{10}$ Bq (ICi);
- e) a quantidade anual de H-3 e C-14, liberada na rede de esgoto sanitário, não deve exceder $18,5 \times 10^{10}$ Bq (5Ci) e $3,7 \times 10^{10}$ Bq (ICi), respectivamente.

5.7.3 A eliminação de excreta de pacientes submetidos a terapia radioisotópica deve ser feita de acordo com instruções específicas estabelecidas pela *CNEN*.

5.7.4 A eliminação de *rejeitos* sólidos no sistema de coleta de lixo urbano deve ter sua atividade específica limitada a $7,5 \times 10^4$ Bq/kg ($2 \mu\text{Ci/kg}$).

5.7.5 A eliminação de *rejeitos* gasosos na atmosfera deve ser feita em concentrações inferiores às especificadas na Tabela 6 - Coluna 2, e deve ser previamente autorizada pela *CNEN*.

Tabela da NE 6.05 com a base para o cálculo dos limites para o Cs
segundo o item 5.7.2.

TABELA 6

ELEMENTO		COLUNA 1		COLUNA 2		COLUNA 3
ISÓTOPO		$\mu\text{Ci/ml}$	Bq/m^3	$\mu\text{Ci/ml}$	Bq/m^3	μCi (10^3 Bq)
<u>Césio (55)</u>						
Cs-131	S	7×10^{-2}	$2,6 \times 10^5$	4×10^{-7}	$1,5 \times 10^4$	1000 (4000)
	I	3×10^{-2}	$1,1 \times 10^5$	1×10^{-7}	$3,7 \times 10^3$	
Cs-134m	S	2×10^{-4}	$7,4 \times 10^6$	1×10^{-6}	$3,7 \times 10^4$	100 (400)
	I	3×10^{-2}	$1,1 \times 10^5$	2×10^{-7}	$7,4 \times 10^3$	
Cs-134	S	3×10^{-4}	$1,1 \times 10^7$	1×10^{-9}	$3,7 \times 10^1$	1 (4)
	I	1×10^{-3}	$3,7 \times 10^7$	4×10^{-10}	$1,5 \times 10^1$	
Cs-135	S	3×10^{-3}	$1,1 \times 10^8$	2×10^{-8}	$7,4 \times 10^2$	10 (40)
	I	7×10^{-3}	$2,6 \times 10^8$	3×10^{-9}	$1,1 \times 10^2$	
Cs-136	S	2×10^{-3}	$7,4 \times 10^7$	1×10^{-8}	$3,7 \times 10^2$	10 (40)
	I	2×10^{-3}	$7,4 \times 10^7$	6×10^{-9}	$2,2 \times 10^2$	
Cs-137	S	4×10^{-4}	$1,5 \times 10^7$	2×10^{-9}	$7,4 \times 10^1$	10 (40)
	I	1×10^{-3}	$3,7 \times 10^7$	5×10^{-10}	$1,8 \times 10^1$	

ANEXO 2

Limites de Cr para descarte

RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005:

Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA.

Classificação das águas	Concentração máxima permitida de Cr total (mg L ⁻¹)
CLASSE 1 – águas doces	0,05
CLASSE 3 – águas doces	0,05
CLASSE 1 – águas salinas	0,05
CLASSE 2 – águas salinas	1,10
CLASSE 1 – águas salobras	0,05
CLASSE 2 – águas salobras	1,1
LANÇAMENTO DE EFLUENTES	0,5

I. Das Águas Doces: com salinidade inferior a 0,5%

CLASSE 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

CLASSE 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

CLASSE 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

II. Das Águas Salinas: com salinidade superior a 30%

CLASSE 1: águas que podem ser destinadas:

- a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;

- b) à proteção das comunidades aquáticas; e
- c) à aquicultura e à atividade de pesca.

CLASSE 2: águas que podem ser destinadas:

- a) à pesca amadora; e
- b) à recreação de contato secundário.

CLASSE 3: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

Das Águas Salobras: com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%

CLASSE 1: águas que podem ser destinadas:

- a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
 - b) à proteção das comunidades aquáticas;
 - c) à aqüicultura e à atividade de pesca;
 - d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; e
 - e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte
- CLASSE 2:** águas que podem ser destinadas:
- a) à pesca amadora; e
 - b) à recreação de contato secundário.

CLASSE 3: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

LANÇAMENTO DE EFLUENTES: Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ACCOMAZZO, M.A.; EVANS, S. Electrochemically controlled ion exchange. II. Transport processes. **J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Technol.**, v. 116, n.2, p. 309-311, 1969.
- [2] ALBERTI, G.; CONSTANTINO, U.; GUPTA, J. P. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals - XVIII - Ion exchange properties of crystalline $\text{ZrNaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ towards alkali metal ions. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 36, p.2103-2107, 1974.
- [3] ARNOLD, B.B.; MURPHY, G.W. Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces. **Electrochem. Carbon Chem. Carbon Surf.**, v. 65, p. 135-138, 1961.
- [4] BIDOIA, E.D.; AVACA, L.U.; BERTAZZOLI, R.; ROCHA Fº, R.C.; MACHADO, S.A.S. **Eletroquímica e meio ambiente**. Curso da 22ª Reunião Anual da SBQ, Maio, 1999.
- [5] CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**, 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [6] CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**. CRC PRESS, Boca Baton, Florida, 1981.

- [7] CLEARFIELD, A. Inorganic Ion Exchangers: A technology Ripe for Development. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2865-2872, 1995.
- [8] CLEARFIELD, A; PACK, S. P. Factors determining ion exchange selectivity - I - High temperature phases formed by α -zirconium phosphate and its sodium and potassium exchange forms. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 37, p. 1282-1290, 1975.
- [9] CLEARFIELD, A.; SMITH, G. D. On the mechanism of ion exchange in zirconium Phosphate. **J. Inorg. Chem.**, v. 8, p. 431-435, 1969.
- [10] CLEARFIELD, A.; SMITH, G. D. The chrystallography and structure of α -zirconium phosphate Bis(monohydrogen orthophosphate) Monohydrate. **Inorg. Chem.**, v. 8, p. 431-437, 1969.
- [11] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR – CNEN. **NE-6.05: Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas - Item que dispõe sobre a eliminação de rejeitos radioativos em esgoto sanitário.**
- [12] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Limites de Cr para descarte.** Resolução nº 357, 17 mar 2005.
- [13] EVANS, S.; ACCOMAZZO, M.A.; ACCOMAZZO, I.E. Electrochemically controlled ion exchange. I. Mechanism. **J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Technol.**, v. 116, n. 2, p. 307-309, 1969.
- [14] EVANS, S.; HAMILTON, W.S.; LEWIS, J.E. Electrochemically controlled cation exchange. **Electrochem. Technol.**, v. 6, n. 3/4, p. 153-155, 1968.

- [15] EVANS, S.; HAMILTON, W.S. The mechanism of demineralization at carbon electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v.113, n. 12, p. 1314-1319, 1966.
- [16] FLINSTON, H.L.; KINSLEY, M.T. **The radiochemistry of cesium**. Upon, N.Y.: National Academy of Sciences – National Research Council, 1961.
- [17] FORBICINI, C.A.L.G. DE O.. **Procedimentos eletroquímicos no tratamento do combustível nuclear irradiado**, 1994. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [18] FORBICINI, C.A.L.G. DE O.; LOBÃO, A.S.T. **Separação de produtos de fissão em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes inorgânicos. Parte II: Retenção do Cs e Ru de soluções nítricas contendo urânio**. 6^o Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27-31 Out., 1996.
- [19] GARTEN, V.A.; WEISS, D.E. The ion- and electron- exchange properties of activated carbon in relation to its behaviour as a catalyst and adsorbent. **Rev. Pure Apl. Chem.**, v. 7, p. 69-122, 1957.
- [20] HERN, L.J.; STROHL, J.H. Modified graphites for chelation and ion exchange. **Anal. Chem.**, v. 50, n. 14, p. 1954-1959, 1978.
- [21] JÚTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. **Eletrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.
- [22] KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica – Transmissão e Varredura**. São Paulo, S.P., 1989.

- [23] KINOSHITA, K.; BETT, J.A.S. Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks. **Carbon**, v. 11, p. 403-411, 1973.
- [24] KOLTHOFF, J.H.; LINGANE, J.J. **Polarography**. New York, N.Y.: Interscience Publishers Inc., 1941.
- [25] LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. Ed. Edgard Blucher Ltda, 1996, cap. 22, Grupo 6 – o grupo do cromo. p. 360-370.
- [26] LEMES, M.J.L. **Avaliação de metais e elementos traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-guaçu e Pardo, São Paulo**, 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [27] LETAVET, A.A.; KURLYANDSKAYA, E.B. **The toxicology of radioactive substances. I. Strontium, caesium, ruthenium, radon**. Oxford: Pergamon Press, 1962.
- [28] MANOSSO, H.C. **Utilização dos trocadores inorgânicos ZrP e TiP no tratamento de rejeitos industriais e radioativos**, 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [29] MANOSSO, H. C. and FORBICINI, A. L. G. O. **Trocadores inorgânicos no tratamento de rejeitos industriais e nucleares**. V ENAN – Rio de Janeiro, Outubro, 2000.
- [30] MARQUES, M. Tabela periódica v2.5. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/index-pt.html>> . Acesso em: 26 maio 2003.

- [31] MURPHY, G.W.; ARNOLD, B.B. The electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surface – II. **Electrochem. Acta**, v. 12, p. 191-204, 1967.
- [32] NEVILLE, M.D.; JONES, C.P.; TURNER, A.D. The EIX process for radioactive waste treatment. **Prog. Nucl. Energy**, v. 32, n. 3/4, p. 397-401, 1998.
- [33] PHILIPS, B.A.; HOOPER, E.W.; MONCKTON, N.P. **Study of behaviour of inorganic ion exchange in the treatment of medium active effluents. Part II – Effect of gamma irradiation on adsorber performance.** (AERE-3857), 1986.
- [34] TROUP, M.; CLEARFIELD, A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate VII. The crystal structure of α -zirconium bis(ammonium orthophosphate) monohydrate. **J. Phys. Chem.**, v. 77, n. 2, p. 243-247, 1973.
- [35] TROUP, M.; CLEARFIELD, A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate. 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate. **Inorg. Chem.**, v. 16, n. 2, p. 3311-3313, 1977.
- [36] TSWETT, M. **Ber. Botan. Gesell.**, v. 24, p. 316-384, 1906 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos.** 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [37] TURNER, A.D.; BRIDGER, H.J.; JUNKISON, A.R. **Electrochemical Ion-exchange/sorption for medium active liquid waste treatment.** (AERE-G5002), 1989.

- [38] TURNER, A.D.; BRIDGER, N.J.; JUNKISON, A.R.; POTTINGER, J.S. **Electrical process for liquid waste treatment.** (AERE-G3903), 1987.
- [39] TURNER, A.D.; BRIDGER, H.J.; JUNKISON, A.R. **Electrical ion exchange for medium active liquid waste treatment.** (AERE-G4533), 1988.
- [40] TURNER, A.D.; BOWEN, W.R.; BRIDGER, N.J.; HARRISON, K.T. **Electrical ion exchange for medium active liquid waste treatment.** (EUR – 9522), 1984.
- [41] TURNER, A.D.; BOWEN, W.R.; BRIDGER, H.J. **Electrical ion exchange for medium active liquid waste treatment.** (AERE-G2927), 1983.
- [42] VESELY, V.; PEHÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers. I. Hydrous oxid and acid salts of polyvalent metals. **Talanta**, v.19, p. 219-262, 1972.
- [43] WIKIPÉDIA, A enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9sio> Acesso em: 25 JUN 2006.
- [44] WIKIPÉDIA, A enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo> Acesso em: 25 JUN 2006.