



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1107020-0 A2

(22) Data do Depósito: 14/12/2011

(43) Data da Publicação: 22/03/2016
(RPI 2359)



(54) Título: CAPTURA, REMOÇÃO E
DESCARTE DE ESPÉCIES RADIOATIVAS EM
UMA SOLUÇÃO AQUOSA

(51) Int. Cl.: C02F 103/34

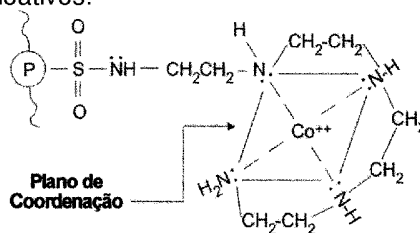
(30) Prioridade Unionista: 15/12/2010 US
61/423,288, 23/11/2011 US 13/303.218

(73) Titular(es): ELECTRIC POWER
RESEARCH INSTITUTE, INC

(72) Inventor(es): LISA MAXINE EDWARDS,
PAUL L. FRATTINI, ROGER HOWARD ASAY,
KEITH PAUL FRUZZETTI, SUSAN ELAINE
GARCIA, LEON YENGOYAN

(74) Procurador(es): NELLIE D SHORES

(57) Resumo: CAPTURA, REMOÇÃO E
DESCARTE DE ESPÉCIES RADIOATIVAS EM
UMA SOLUÇÃO AQUOSA A presente invenção
refere-se a um método de captura de espécies
radioativas em uma solução aquosa e de
remoção das espécies radioativas para descarte.
O método inclui as etapas de fornecimento de
uma resina sequestradora macroporosa na
forma de esfera, a submissão da resina
sequestradora na forma de esferas a espécies
radioativas contidas na solução aquosa para
permitir que a resina sequestradora na forma de
esferas capture as espécies radioativas; e
descarte das espécies radioativas em uma
unidade de armazenamento de produtos
radioativos.



“CAPTURA, REMOÇÃO E DESCARTE DE ESPÉCIES RADIOATIVAS EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA”

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

Este pedido de patente reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório No.
5 61/423.288 depositado em 15 de dezembro de 2010.

A presente invenção refere-se de forma geral a um método de captura, remoção e descarte de espécies radioativas em uma solução aquosa.

A remoção de lixo radioativo é muito importante na indústria nuclear devido às preocupações ambientais. Isto é particularmente verdadeiro nos reatores de água leve de plantas nucleares. Como tais, a presente invenção dirige-se às aplicações de resinas de sequestro sintetizadas, tais como as descritas abaixo, para a remoção de lixo radioativo em plantas nucleares com reatores de água leve. Especificamente, a invenção dirige-se tanto ao tratamento para descarte final das resinas por si mesmas quanto às estratégias para manejar a remoção e o descarte de radioatividade à base de cobalto, tanto de natureza iônica quanto
15 potencialmente coloidal.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Estas e outras deficiências da arte anterior são tratadas pela presente invenção, que fornece uma técnica de desligamento em uma etapa para remover espécies radioativas de uma resina do tipo sequestradora, tal como as descritas a seguir. Qual forma particular
20 produz qual produto desligado dependerá do pH e da qualidade termodinâmica do solvente.

De acordo com um aspecto da invenção, um método de desligamento de uma resina sequestradora para remover espécies radioativas da resina sequestradora inclui as etapas de submissão de uma resina sequestradora na forma de esfera a uma solução neutra de cobalto aquoso e a utilização de ácido clorídrico para diminuir o pH para liberar as espécies radioativas da resina sequestradora na forma de esfera.
25

De acordo com outro aspecto da invenção, um método de captura de espécies radioativas em uma solução aquosa e de remoção das espécies radioativas para descarte inclui as etapas de fornecimento de uma resina sequestradora na forma de pó e de conversão da resina sequestradora na forma de pó em uma resina sequestradora na forma de esfera, submetendo a resina sequestradora na forma de esfera em espécies radioativas contidas na solução aquosa para permitir que a resina sequestradora na forma de esfera capture as espécies radioativas, submetendo a resina sequestradora na forma de esfera que contém espécies radioativas capturadas a uma solução neutra de cobalto aquoso e utilizando ácido clorídrico para diminuir o pH para liberar as espécies radioativas da resina sequestradora na
35 forma de esfera.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

O assunto que é considerado como a invenção pode ser entendido melhor com re-

ferência à descrição a seguir levada em consideração com as figuras dos desenhos em anexo em que:

A Figura 1 mostra Co^{++} em coordenação com o sítio ativo de resina sequestradora de acordo com uma modalidade da invenção;

5 A Figura 2 mostra a fórmula para o ligante sequestrador à base de tetraetilenopentamina (TEPA) utilizando a abordagem de “solução de revestimento” começando com cloridrato de betaína. Observar que uma solução de revestimento similar pode ser obtida partindo de formas protonadas de TEPA por si só, que está sem o acoplamento com cloridrato de betaína, como mostrado esquematicamente na Figura 11 e discutido no texto;

10 A Figura 3 mostra a fórmula para o ligante sequestrador à base de TEPA utilizando a abordagem de “solução de revestimento” começando com epóxido sem ser de betaína. Observar que uma solução de revestimento similar pode ser obtida partindo das formas protonadas de TEPA por si só, como mostrado esquematicamente na Figura 11 e discutido no texto;

15 A Figura 4 mostra a porcentagem de capacidade de cobalto v. floculação de ânions. A floculação ideal será formada com a fração de resina de ânion que menos afeta a capacidade de sequestro;

A Figura 5 mostra os resultados do teste de resinas para a eficiência de remoção de cobalto em relação às resinas de troca iônica tradicionais. O material de resina da invenção, sintetizado no laboratório em escala de bancada, mostrou um aprimoramento de ~3
20 vezes na eficiência de remoção do cobalto no teste contra o desempenho de resina de troca iônica em pó comercial típica utilizando uma solução de desafio simulada comparável à água do reator em uma planta de força nuclear com reator de água em ebulição;

A Figura 6 mostra resultados do teste de resinas para a eficiência de remoção de
25 cobalto de uma amostra de água do reator da planta nuclear em relação a resinas de troca iônica tradicionais (símbolos vazados). O material de resina da invenção, sintetizado no laboratório em escala de bancada, que reveste resinas de troca iônica tradicionais (símbolos preenchidos) exibiu um aprimoramento de ~3 vezes no fator de descontaminação de cobalto;

30 A Figura 7 mostra resultados do teste das resinas para a eficiência de remoção de cobalto de uma amostra de água do reservatório de combustível da planta nuclear em relação a resinas de troca iônica tradicionais. O material de resina da invenção, sintetizado no laboratório em escala de bancada, que reveste a resina de troca iônica tradicional (símbolo quadrado vazado) exibiu um aprimoramento de ~3 vezes no fator de descontaminação de
35 cobalto em relação tanto à resina de troca iônica de base com uma camada de troca catiônica (símbolo triangular vazado) quanto em relação à resina de troca iônica de base sozinha, mas com o dobro da carga de revestimento (símbolo em diamante vazado);

A Figura 8 mostra a liberação de atividade típica na água do reator em uma planta típica de força nuclear com reator de água em ebulição durante o desligamento da operação em potência máxima na condição de reabastecimento de combustível;

5 A Figura 9 mostra o teste do resumo do fator de descontaminação de ^{60}Co do resfriador do reator de planta nuclear. Os dados sobre a resina sequestradora sintetizada na escala de laboratório (da Figura 5) são comparados com a mesma resina floculada com uma quantidade ideal de resina de troca aniônica (da Figura 4) e então testados como uma camada para a resina de troca iônica tradicional (símbolo quadrado vazado);

10 A Figura 10 mostra o teste estendido de fator de descontaminação de ^{60}Co do resfriador do reator de planta nuclear. Os testes da Figura 6 são estendidos com volumes maiores de amostra de resfriador de reator atual que desafiam a resina;

15 A Figura 11 mostra TEPA ligada à sulfamida, conjugado de TEPAH_n^{n+} e outros tipos de sítios de coordenação de resina. Todas as formas de TEPA, sejam ligadas covalentemente ou ligadas ionicamente ao sítio de cátion de ácido forte sequestrarão cobalto iônico através dos pares de elétrons isolados no nitrogênio da TEPA que permanecem sem carga;

A Figura 12 mostra o teste piloto de lixo radioativo de resina sequestradora (na forma de pó) contra resinas em esferas comerciais para a descontaminação de ^{60}Co em uma plataforma de arrasto piloto distribuídas sobre um fluxo de processamento de lixo radioativo em uma planta de força nuclear com reator de água pressurizada comercial; e

20 A Figura 13 mostra a descontaminação de ^{60}Co da resina sequestradora utilizando produto de resina em escala de laboratório e superior.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A abordagem descrita não se baseia em um processo de troca iônica, mas ao invés disso em um processo de sequestro em que a resina de limpeza típica é modificada de forma sintética durante a produção ou a pós-produção através do tratamento com novos reagentes químicos adequados com a finalidade de colocar sítios ativos ligantes sobre a resina que irá atrair e ligar de forma irreversível íons cobalto da solução (bem como íons cobalto potencialmente proveniente de contaminantes coloidais) através de coordenação indutora. Esta abordagem é específica para cátions de metal de transição tal como a produção de resinas sequestradoras utilizando ligantes básicos multi-amina.

35 A invenção genérica envolve a síntese de resinas sequestradoras de cobalto úteis para a remoção da radioatividade derivada do cobalto da água de resfriamento de reatores nucleares de água leve. A abordagem de sequestro para a separação de cátions de metal de transição da solução aquosa tira vantagem dos pares de elétrons isolados em vários átomos de nitrogênio no ligante baseado em amina para coordenar o cátion ao invés da interação eletrocinética direta dentro dos poros de resinas de troca iônica tipicamente utilizadas para realizar a separação de cátions. Este pedido de patente descreve um algoritmo sintético para o acoplamento de tais bases

de-amina de forma covalente com resinas poliméricas com base em ácido sulfônico disponíveis comercialmente utilizando uma ligação de sulfonamida.

A tetraetilenopentamina (TEPA) sulfonamida foi utilizada como um intermediário na síntese publicada de quelantes de ácido carboxílico baseados em resina para cobalto, níquel, zinco iônicos e vários cátions de metais alcalinos. Estes compostos de ácido policarboxílico tendem a ter uma forte dependência do pH em sua capacidade quelante para qualquer um dos íons mencionados bem como tendem a ser não específicos para a captação destes cátions. Em adição, também tendem a promover a formação adversa de precipitados de hidróxidos de metais de transição dentro dos poros da resina.

Ao contrário de outras resinas da arte anterior, os presentes inventores começam com substratos de resina na forma de pó ou de esferas que foram funcionalizados completamente ao invés de simplesmente na superfície porque estas formas são disponíveis comercialmente e são qualificadas para uso em reatores de energia nuclear (a aplicação primária dos presentes inventores para resinas sequestradoras). Como um resultado, muitas das químicas e das condições de reação dos presentes inventores são determinadas pela presença de resistências de transferência de massa tanto para o fornecimento de reagentes quanto de produtos ao sítio de reação. A ligação forte de um cátion divalente profundamente dentro da estrutura de poro físico dos substratos de resina dos presentes inventores é enormemente inesperada partindo deste ajuste da arte anterior dado o seu foco sobre a química de superfície e a troca aniônica.

Antes de discutir a síntese de sulfonamidas ou a estrutura física das resinas por si mesmas, é importante reconhecer que a aplicação na indústria de energia nuclear de sequestro de ligantes para a captação de cátions de metal de transição em solução aquosa é distinta do uso de quelantes. Especificamente, a Comissão Reguladora Nuclear os Estados Unidos da América (United States Nuclear Regulatory Commission) em 10CRF Parte 61.2 define um agente quelante em relação à produção de resíduos mistos na indústria de energia nuclear na forma de um ácido policarboxílico de amina (por exemplo, EDTA, DTPA), ácidos hidroxil-carboxílicos e ácidos policarboxílicos (por exemplo, ácido cítrico, ácido carbólico e ácido glucônico). Para as finalidades deste pedido de patente, os ligantes sequestradores não incluem agentes quelantes como definido anteriormente, mas ao invés disso são sequências de grupos funcionais indutores doadores de elétrons tais como polialquil aminas ou de forma mais geral grupos funcionais que contêm elementos não carregados como oxigênio e nitrogênio (por exemplo, a Figura 12).

A separação de cátions de metal de transição, especificamente cobalto divalente, mas também incluindo cátions de interesse aos reatores de água leve tal como níquel ou ferro divalente e ferro trivalente não ocorre através de troca iônica, mas através de coordenação indutora do íon de metal de transição pelos vários elétrons em par isolados que exis-

tem em pH neutro sobre a funcionalidade de amino não carregada da base do ligante.

A classe geral de compostos que constituem produtos sintéticos são espécies de sulfonamida em que a ligação de sulfonamida conecta uma estrutura de rede polimérica de poliestireno divinilbenzeno estrutural a um ligante que consiste de uma base multi-amina.

- 5 Por exemplo, a síntese começa com um material de resina comercial tal como Graver Technologies Co. PCH (uma resina polimérica de poliestireno divinilbenzeno sulfonado que serve tipicamente como um meio de troca catiônica), converte o sulfonato em um cloreto de sulfonila e então se liga à base multi-amina disponível comercialmente tal como TEPA.

- 10 Abordagens alternativas para o acoplamento do ligante baseado em multi-amina à resina de troca iônica de ácido sulfônico que não envolvem uma ligação covalente de sulfonamida, mas ao invés disso empregam uma associação iônica através de um agente de acoplamento de amônio quaternário, uma síntese baseada em epóxido do agente de acoplamento quaternário, a capacidade de equilíbrio para a ligação de cátions de metal de transição de interesse ao ligante baseado em multi-aminas e questões relacionadas com a cinética de desempenho da resina sequestradora na forma de pó ou de esferas também são também discutidas.

- Por exemplo, mecanismos de acoplamento alternativos entre a estrutura do polímero e a base de ligante sequestrador envolvem um processo de síntese completamente diferente que aquele que será primeiramente descrito para o acoplamento de sulfonamida. Especificamente, o acoplamento alternativo envolve a associação iônica entre a funcionalidade de ácido sulfônico de PCH e uma funcionalidade de amônio quaternário que é acoplada de forma sintética à base do ligante sequestrador multi-amina. Este acoplamento, que é de natureza iônica, é mais sensível às alterações de pH que o acoplamento de sulfonamida covalente e, portanto fornece a funcionalização in-situ de PCH na planta bem como processos dependentes do pH para liberar o ligante, o Co^{2+} ou ambos na solução aquosa para o processamento de lixo radioativo a jusante na planta de reator de água leve. Para referência, a finalidade de remover Co^{2+} se baseia no fato de que a maior parte da exposição radioativa sofrida pelos trabalhadores nos reatores de água leve ocorre através de emissão gama por isótopos de cobalto produzidos no núcleo nuclear.

- 30 Continuando então com a síntese de sulfonamidas, os presentes inventores começam através da determinação do produto requerido na forma de uma fórmula química. Especificamente, os presentes inventores representam a estrutura do polímero de PCH por "-P-". Portanto, a funcionalidade de ácido sulfônico de PCH é representada por $-\text{P}-\text{SO}_3\text{H}$. A arte anterior começa com estruturas neutras de poliestireno divinilbenzeno, que não tem funcionalidade de ácido sulfônico e então cria o intermediário de cloreto de sulfonila $-\text{P}-\text{SO}_2\text{Cl}$ em uma única etapa através da reação dos anéis de benzeno pendentos sobre a estrutura da resina com ClSO_3H , resultando em uma partícula polimérica funcionalizada na

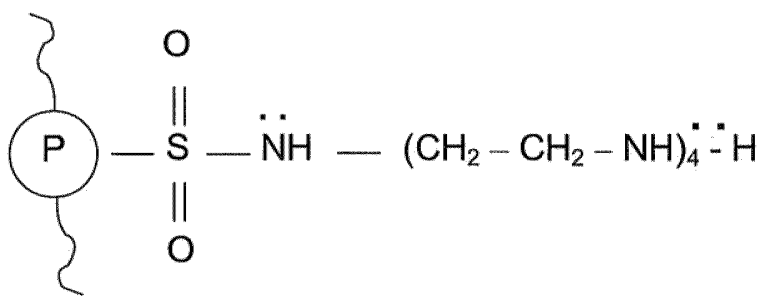
superfície ao invés de uma funcionalidade ao longo de todos os poros do polímero como na presente invenção.

O ligante sequestrador, TEPA, é identificado quimicamente como $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_4\text{H}$. Neste ponto os presentes inventores listam várias aminas ligantes alternativas que estão disponíveis comercialmente. Observar que, em alguns casos, mais de um sítio ligante existe por amina, especificamente nos casos de poliamina e, portanto, a possibilidade de aumentar significativamente a capacidade de uma resina sequestradora capturar cátions de metal de transição existe através da escolha da poliamina. Uma lista de exemplos de aminas é como a seguir:

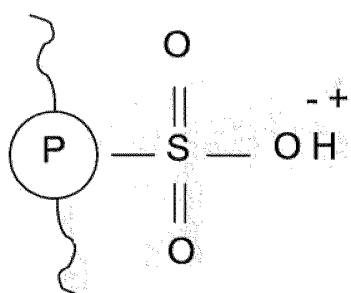
- 10 etilenodiamina
- dietilenotriamina (DETA)
- trietilenotetramina (TETA)
- tetraetilenopentamina (TEPA)
- pentaetilenohexamina (PEHA)
- 15 *tris*(etilamino)amina (TEAA)
- polialilamina
- polivinilamina

Polietilenoimina (PEI), em que uma faixa ampla de pesos moleculares está disponível fornecendo vários sítios ligantes quando é observado que cada sítio ligante pode conter geometricamente seis pares de coordenação de elétrons e termodinamicamente pode ser mais estável com apenas cinco. No caso da TEPA amina, apenas quatro pares de elétrons isolados coordenam o cobalto.

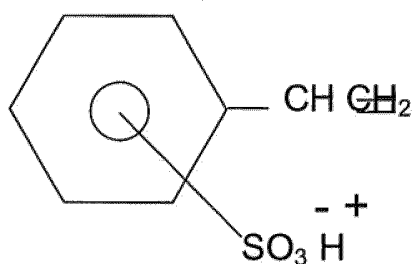
Para síntese de exemplo dos presentes inventores, portanto, o produto sulfonamida é representado como $-\text{P}-\text{SO}_2\text{NH}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_4\text{H}$.



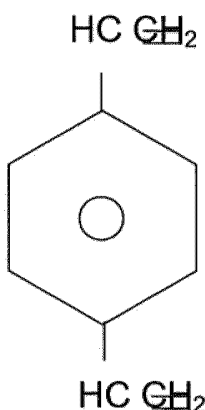
25 Observar que



representa um polímero de ácido estireno sulfônico



e divinilbenzeno:



O método de síntese é como a seguir:

1. Lavar e remover pós finos através de sedimentação e decantação partindo de uma resina de troca catiônica de sulfonato poliestireno divinilbenzeno disponível comercialmente na forma de pó. Observar que a síntese pode ser conseguida utilizando resina na forma de esferas. Alternativamente, as partículas de pó da resina podem ter o tamanho medido através de fluxo ao longo de uma série de peneiras vibrantes de aberturas de trama limitantes conhecidas definindo os tamanhos de partículas tanto superior quanto inferior permitidos. O grau típico de sulfonação de um material polimerizado como descrito anteriormente pode ser bastante alto comparado com a sulfonação de superfície de polímeros formados partindo dos materiais de partida não sulfonados. Por exemplo, Graver PCH é aproximadamente 88% sulfonado, significando que 88% dos anéis de benzeno pendentes sobre a cadeia polimérica são medidos como contendo o grupo funcional de ácido sulfônico.
2. Observar que tais altos graus de sulfonação implicam necessariamente que o grupo de ácido sulfônico tem que ser distribuído ao longo de toda a estrutura de poros das partículas de resina na forma de pó ou na forma de esferas. A síntese de produtos de resinas sequestradoras de cobalto aceitáveis também pode ser conseguida começando com graus de sulfonação menores sobre a estrutura da resina. Entretanto, tais materiais de partida na forma comercializada são tipicamente não qualificados para o uso independente das resinas de troca iônica em reatores de energia nuclear.

2. A resina pode ser lavada com água deionizada até neutra em pH e armazenada

para uso futuro e eventualmente seca através da evaporação da água em uma corrente de ar aquecido em um tipo de operação fornalha rotatória contra corrente. Alternativamente, o pó de resina pode ser seco utilizando uma lavagem com etanol e corrente de ar aquecido seguidas por evaporação a vácuo do etanol.

5 3. Continuar a secagem do pó de resina via azeotroping a água intersticial em tolueno.

4. Funcionalizar os grupos de ácido sulfônico para síntese de sulfonamidas através de um intermediário de cloreto de sulfonila. A resina tem que estar completamente seca. A funcionalização pode ser realizada em tolueno utilizando cloreto de tionila. O produto desta
10 etapa pode ser representado por $-P-SO_2Cl$. Os presentes inventores conseguiram quase 100% de rendimento teórico na conversão do ácido sulfônico em cloreto de sulfonila no laboratório de pesquisa. A cloração do sulfonato de resina difere das abordagens da arte anterior que começam com a resina de poliestireno divinilbenzeno não sulfonado. Tal resina por sua vez é reagida com ácido monoclorossulfônico $ClSO_3H$ para produzir a resina clorossulfonada diretamente. As abordagens da arte anterior resultam na funcionalidade de cloreto
15 de sulfonila muito menor na estrutura da resina que pode ser conseguida começando com a resina sulfonada tal como Graver PCH que é relatado como sendo 88% funcionalizado.

Inúmeras variáveis foram identificadas como indicadores convenientes de conversão de reação para a etapa de cloração, que produzia um intermediário estável contanto
20 que seja mantido isolado da água ou a etapa de amidação que produz o produto final.

Alterações na coloração: O cloreto intermediário possui uma coloração púrpura forte. A ausência de tal coloração indica uma falta de cloração que resultará na fraca conversão no produto sulfonamida. A resina de produto tem coloração bege até ligeiramente castanha para a síntese de resinas em pó. No caso de esferas, o produto final pode ser significativamente mais escuro.
25

Análise dos elementos: Foi observado que a análise dos elementos através da conversão em cinzas das amostras à base de resina polimérica tem produtividade menor que os valores corretos para o conteúdo de cloreto e nitrogênio comparados com os valores calculados para a capacidade de sequestro e estequiometria de síntese. Portanto, um teste qualitativo para a incorporação de compostos que contêm nitrogênio como TEPA na matriz de resina é utilizado com base na reação de ninidrina com menos que aminas completamente substituídas.
30

Picos de infravermelho com transformação de Fourier: O uso de FTIR para identificar a conversão de uma ligação S-O com uma ligação S-Cl bem como para identificar a ligação S-N no produto sulfonamida foi bem sucedido.
35

5. A etapa de ligação envolve a reação da base multi-amina tal como TEPA com a resina de cloreto de sulfonila. Esta etapa ocorre em um solvente de éter tal como monoglicolima

ou diglima a 80°C durante aproximadamente 30 minutos. O grau de conversão em solução relatado na arte anterior é de aproximadamente 60%. Entretanto, níveis maiores de conversão foram conseguidos na presente invenção que o caso de reação de superfície da arte anterior através do controle da reação através da remoção do produto de HCl pela adição de trietilamina.

O cuidado em relação a manter o pó de resina em suspensão uniforme na forma que o reagente multiamina é fornecido é realizado através da limitação de forma seletiva do fornecimento da TEPA dissolvida no solvente de monoglima enquanto que o intermediário em pó da resina clorada é mantido em suspensão em excesso de solvente de monoglima através de agitação. Com a finalidade de facilitar mais o transporte de TEPA dentro dos poros da resina, foi observado que a adição de até quatro por cento em peso de água pode ser feita na suspensão de monoglima sem hidrolisar significativamente o intermediário.

Isto resulta em uma conversão estimada e uma capacidade de captação de cobalto por este produto de resina seqüestradora de aproximadamente 60% até 90% para resinas em pó de partículas pequenas e aproximadamente 30% até 50% para resinas típicas na forma de esferas. A faixa em cada caso depende de vencer a resistência de transferência de massa dentro dos poros da resina e entre partículas da resina (em sínteses com a escala aumentada) através da alteração da temperatura, tempo de reação, concentração de reagente e/ou metodologia de mistura.

6.O produto de síntese da etapa 5 é então resfriado em gelo parcialmente derretido e decantado, seguido por uma lavagem com etanol e secagem com vácuo.

7.A capacidade do produto final de resina de capturar cobalto iônico nos sítios de TEPA dentro dos poros é influenciada pela estrutura dos poros que permanece após as lavagens para limpeza finais serem completadas. Além disso, o cátion conjugado aos sítios de troca iônica de ácido sulfônico remanescentes tem que ser aceitável para a planta nuclear uma vez que estes cátions podem ser descartados na água do reator se a capacidade de troca catiônica da camada de pré-revestimento o desmineralizador de filtro para água remoção do reator (RWCU) não for suficiente. Ainda, o cátion conjugado pode afetar a carga positiva nos sítios de TEPA vizinhos e pode então repelir o íon cobalto antes deste ser seqüestrado de forma bem sucedida.

Os procedimentos de lavagem para colocar a capacidade iônica restante da resina de sulfonamida em várias formas conjugadas foram desenvolvidos para a forma de hidrogênio, para a forma de amônio, para a forma de tetrametilamônio, para a forma de sódio e para as formas de TEPAH^{2+} e TEPAH^{3+} . Em geral, a indústria de energia nuclear preferiria a forma de hidrogênio porque esta tem menor risco se potencialmente descartada dentro do fluxo de resfriamento do reator durante a purificação de água. O procedimento para cada uma destas formas é comparável à química de troca iônica clássica exceto pelas formas de TE-

PA catiônicas, que são referidas na seção de química de desligamento da seção abaixo.

8. Observar que um subproduto possível do procedimento de síntese acima é uma associação iônica entre uma amina TEPA protonada e um grupo de ácido sulfônico não reagido sobre a resina de PCH original. Os presentes inventores devem se referir a esta impureza como "TEPA iônica". Dos sítios de ácido sulfônico deixados não convertidos em sulfonamida através do processo anterior, os presentes inventores observam que tipicamente pelo menos 10% estão em uma forma iônica conjugada por formas catiônicas de TEPA. A TEPA iônica tem que ser removida do produto final com a finalidade de não comprometer os métodos analíticos desenvolvidos para acompanhar a captura de íon cobalto pela resina sequestradora (descrito abaixo) bem como de evitar a adição de impurezas dentro da água do reator para aplicações na indústria de energia nuclear. O método para remover a TEPA iônica é lavar o produto de resina sintética vigorosamente com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio. Os sítios de sulfonato não convertidos serão deixados na forma de sódio através desta lavagem e podem ser convertidos na forma de hidrogênio através da exposição a ácido resfriado.

9. Outra impureza de síntese possível é amina ligante fisiabsorvida dentro da região de superfície dos poros da resina. Tal fisiabsorção foi observada no uso de resinas de troca iônica na presença de bases geralmente aromáticas não carregadas. A resina sequestradora sintetizada anteriormente utilizando TEPA foi verificada em relação à presença de TEPA fisiabsorvida durante estudos de captura de íon cobalto e nenhum ligante fisiabsorvido mensurável estava presente no produto de resina sequestrador com lavagem final.

Os testes do ligante sequestrador de cobalto ligado à sulfonamida na forma de resina acima foram realizados para a captura de radiocobalto utilizando água do reator obtida de um reator de água leve (Figuras 5 e 6). Estes testes sugerem que a eficácia de captura de cobalto total da resina sequestradora ficava entre um fator de 2 até 4 acima do atingido para um desmineralizador de filtro revestido com pó típico utilizado no campo com uma pré-camada de resina de cátion e ânion em combinação. Ainda, os testes no laboratório indicam que a ligação do cobalto iônico através de coordenação no sítio ligante de TEPA é essencialmente irreversível em pH neutro. À medida que o pH é diminuído para entre 1 e 3 o nitrogênio dentro da amina TEPA é protonado e o Co^{2+} é liberado na solução. Uma redução adicional no pH causa a hidrólise da sulfonamida, liberando o ligante carregado dentro da solução.

Estas observações possibilitam a construção de processos sistemáticos de tratamento de água que primeiramente removem e então concentram para o processamento do lixo radioativo e descarte do cobalto radioativo encontrado no agente resfriador primário de reator de água leve típico. Finalmente, deve ser considerado que ligantes alternativos para TEPA que são mencionados anteriormente podem formar sítios de coordenação diferentes

para outros cátions de metal de transição, fornecendo assim o potencial de produzir de forma customizada resinas seqüestradoras diferentes para a captura seletiva de impurezas de cátions diferentes na água do reator e outros fluxos de plantas na instalação de reator de água leve. Em adição, deve ser considerado que o uso das poliaminas, tais como polialilaminas de pesos moleculares diferentes, permitirá a customização da capacidade de equilíbrio da resina seqüestradora.

Em uma modalidade alternativa, a ligação de sulfonamida é substituída por uma interação iônica tradicional entre o ácido sulfônico ionizado e uma funcionalidade de base de amônio quaternário completo, também ionizada. A separação do cátion de metal de transição é realizada através da mesma interação de sequestro com a mesma base ligante que no caso da sulfonamida. Entretanto, o acoplamento com a estrutura de resina polimérica não é mais covalente, mas é controlado pelo pH da solução aquosa dentro dos poros da resina.

Em pH neutro, pode-se observar durante operação típica de águas de resfriamento do reator e águas de armazenamento de poço de combustível no reator de água leve típico, a interação iônica que constitui o acoplamento do ligante à resina é bastante forte e tipicamente não é deslocada pelas concentrações baixas de cátions em solução. Em pH de alguma maneira menor o íon cobalto é removido do ligante e o acoplamento é separado liberando assim o ligante de base de amina na solução livre. Deve ser evidente então que esta abordagem oferece um mecanismo dependente de pH para a captura e para a remoção de cátions de cobalto dos fluxos de processo de interesse tanto no sistema de resfriamento do reator quanto nos sistemas de processamento de lixo radioativo.

Em relação a esta invenção, os presentes inventores descreveram primeiramente uma síntese de um ligante de TEPA a uma funcionalidade de acoplamento de cloreto de tetrametilamônio. Como com o acoplamento de sulfonamida, todos os ligantes de base de amina mencionados anteriormente também podem ser utilizados. Em adição, há outras abordagens de síntese para a produção de várias substituições quaternárias no lugar das substituições de trimetila descritas aqui. Finalmente, uma novidade adicional para esta abordagem que envolve especificamente o material de partida de epóxido e a base de amina do ligante de TEPA é que o sítio de sequestro resultante para o cátion de metal de transição é coordenado completamente seis vezes com quatro pares de elétrons isolados de nitrogênio no plano e um par de cada um da amina terminal e do resíduo de hidróxido do epóxido que se abre de forma perpendicular ao plano. O cobalto sequestrado dessa maneira deve sofrer pouca inibição cinética e deve estar ligado de forma irreversível.

A síntese de compostos de amônio quaternário acoplados à TEPA começa com a substância disponível comercialmente, cloridrato de betaina, cloridrato de (carboxil metil) trimetil amônio, $^+N(CH_3)_3CH_2COOHCl^-$ (ver a Figura 2). O cloridrato de betaina pode ser rea-

gido com vários agentes de cloração para produzir cloreto de clorocarboximetil trimetil amônio que pode então ser reagido com tetraetilenopentamina (TEPA) ou outras aminas para formar a betaína amida de TEPA como um exemplo $^+N(CH_3)_3CH_2CONH(CH_2CH_2NH)_4HCl^-$.

Quando uma solução aquosa deste composto é passada ao longo de uma resina de troca catiônica de ácido sulfônico limpa e com tamanho determinado tal como Graver PCH, uma associação eletrostática entre o resíduo de sulfonato ionizado e o grupo de amônio quaternário ionizado se liga ao ligante de TEPA pendente sobre a resina em pH neutro que pode, portanto, funcionar como a resina acoplada de forma covalente com sulfonamida descrita anteriormente. Um material de partida alternativo na abordagem de revestimento de Graver PCH é a utilização do análogo de betaína de ácido sulfônico, $^+N(CH_3)_3CH_2SO_3HCl^-$. A ativação do grupo de ácido sulfônico por cloração ou por esterificação seguida por amidação com TEPA ou outras aminas produzirá uma betaína sulfonamida, $^+N(CH_3)_3CH_2SO_2NH(CH_2CH_2NH)_4HCl^-$. Tanto as amidas carboxílicas quanto as sulfonamidas são estáveis à hidrólise em soluções de pH próximo ao neutro como encontrado nas plantas de BWR/PWR.

A síntese de betaína carboxiamida de TEPA (ver a estrutura acima) ou outros análogos de amina amida pode ser realizada através de (1) reação de trimetil amina com bromoacetato de metila ou etila seguida por amidação do éster de betaína de trimetil amônio produzido com TEPA ou outras aminas (2) conversão do ácido carboxílico de cloridrato de betaína em um éster através de esterificação catalisada por ácido e, novamente, amidação com TEPA ou outras aminas. Os análogos de sulfono podem ser produzidos através da reação dos ésteres metílico ou etílico bromometil sulfônico com trimetil amina. O éster de sulfonato de bromometil trimetil amônio resultante é amidado com TEPA ou qualquer outra amina. Estas abordagens de síntese produzem moléculas similares a betaína pequenas que podem (1) podem ser revestidas ionicamente no grupo de ácido sulfônico de Graver PCH e (2) possuem um ligante sequestrador para o cobalto e outros íons metálicos. Ver a Figura 2.

A abordagem de síntese permite que estes análogos de betaína de baixo peso molecular sejam purificados por cromatografia ou cristalização de forma que a "solução de revestimento" é livre de TEPA não covalente. Deve ser indicado que a presença de TEPA livre ou na TEPA ligada de forma com PCH pode mascarar a análise espectrofotométrica discutida anteriormente para medir a capacidade de captura de íon cobalto na forma final da resina de PCH modificada. TEPA livre se complexa com íon cobalto e absorve luz fortemente em 310 nm mascarando a absorção fraca de íon cobalto em 510 nm. A remoção da TEPA livre na resina de PCH envolve uma série de lavagens utilizando água, etanol e solução de cloreto de sódio. Foi descrito o revestimento de peso molecular baixo para eliminar a TEPA livre.

Um novo ligante de TEPA de molécula pequena sem ser betaína que possui um grupo de amônio quaternário foi desenvolvido utilizando um epóxido disponível comercialmente cloreto de (2,3 epoxipropil) trimetil amônio, $CH_2OCHCH_2N^+(CH_3)_3 Cl^-$ (ver a Figura 3).

Esta molécula pode sofrer abertura do anel de epóxido pelo grupo amino primário de TEPA ou qualquer outra amina para fornecer cloreto de 1-N' tetraetilenopentamina 2-hidróxi 3-propil trimetil amônio, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4 \text{Cl}^-$. Esta estrutura possui o sítio ligante coordenado seis vezes completo para sequestro de metais, que são cinco pares de elétrons isolados no nitrogênio e um único par posicionado de forma estérica no substituinte hidroxila que completa a esfera de coordenação de cátions de metais de transição do tamanho aproximado do íon cobalto. Ver a Figura 3.

Métodos Analíticos para Medir a Capacidade de Sequestro

Neste ponto vale a pena mencionar vários métodos analíticos que foram desenvolvidos especificamente para a avaliação da capacidade de íons cobalto da TEPA de ligante sequestrador na resina de estrutura de PCH acoplados através da funcionalidade de sulfonamida como acabou de ser descrito. Primeiramente, o material de produto é suscetível à análise padronizada dos elementos para a determinação da proporção de enxofre em relação ao nitrogênio que deve fornecer uma determinação quantitativa da capacidade de captura de cobalto; entretanto, a experiência dos presentes inventores com a conversão em cinzas e GC/ms de vapores capturados expôs de forma diminuída os níveis reais tanto de nitrogênio quanto de cloro nos materiais de exemplo de resina. Em adição, um teste padronizado de ninidrina em relação à presença de nitrogênio (isto é, coloração púrpura) sobre a resina pode ser utilizado para determinar o sucesso do procedimento de síntese para a incorporação de TEPA. Em terceiro lugar, a captura de cobalto da solução aquosa pela resina sequestradora da invenção pode ser acompanhada através da coloração rosa causada pelo cobalto sobre a resina em sítios de troca iônica residuais e coloração marrom sobre a resina cor-de-rosa para as localizações de cobalto sequestrado, permitindo assim estudos de engenharia da uniformidade da frente de cobalto através de pré-revestimentos de resinas típicas em desmineralizadores de filtro ou através de leitos de resinas típicas tais como aqueles encontrados na planta de polimento condensado de unidades nucleares típicas. Em quarto lugar, a presença de TEPA iônica, definida como a adição de um próton a um nitrogênio primário terminal de TEPA acoplado a íon cobalto sequestrado pode ser discernida através de sua coloração marrom em solução uma vez que é lavada da resina. Em quinto lugar, foram desenvolvidos procedimentos para a avaliação da capacidade de penetração de colunas da resina sequestradora utilizando espectrofotometria de UV-vis em que a captura de íon cobalto é rastreada utilizando a banda de absorção em 510 nm e a captura de cobalto na TEPA livre indesejável é rastreada utilizando a banda de absorção mais ampla em 310 nm. Em sexto lugar, a formação intraproceto tanto do intermediário cloreto de sulfonila quanto do produto de sulfonamida final pode ser seguida por alterações distintas no espectro de infravermelho com transformação de Fourier de uma pequena amostra de suspensão da resina ao longo de todo o processo de síntese.

Os procedimentos analíticos para a determinação da capacidade de retenção de íons e da capacidade total de sequestro da resina sintética de sulfonamida são descritos agora. Uma coluna de aproximadamente 250 mg de resina é fluida dentro de uma pipeta que é conectada a uma bomba peristáltica que fornece aproximadamente 150 mL/h de solução aquosa de íon cobalto a 17 mM. A espectrofotometria de UV-vis é utilizada para caracterizar o eluente. Falando de forma simples, a solução de íon cobalto será cor-de-rosa, o complexo de sequestro de cobalto com TEPA será marrom e estas espécies são determinadas por picos em 510 nm e 310 nm, respectivamente. Sobre a resina, que na forma de pó começa com uma coloração bege ou ligeiramente castanha, uma frente de coloração chocolate forte será observada atravessando a parte superior da coluna até o final à medida que a TEPA dentro da resina sequestra íon cobalto. A resina de fundo ficará cor-de-rosa à medida que os sítios de troca iônica capturam íon cobalto. Uma medida da capacidade iônica pode ser determinada partindo da quebra de cobalto e uma medida da capacidade de sequestro pode ser determinada partindo da quantidade de cobalto capturada por grama de resina seca através do complexo de TEPA de coloração chocolate. Vários outros esquemas colorimétricos são desenvolvidos quando as formas de TEPA sequestram cobalto e passam através da coluna de resina.

Um resultado inesperado para ser descrito neste ponto é que a velocidade em que a banda chocolate atravessa a coluna de resina dependerá primeiramente da capacidade total de sequestro, que é esperada, mas também da vazão da solução desafiada com cobalto. À medida que a vazão é diminuída até o ponto em que o fornecimento de cobalto ocorre em uma escala de tempo comparável até a difusão de cobalto dentro dos poros da resina e partindo do sítio de sequestro, a velocidade em que a banda chocolate atravessa a resina diminui adicionalmente. Em outras palavras, alguns sítios de sequestro são inacessíveis devido à resistência de transferência de massa dentro da geometria dos poros na vazão especificada dos testes, mas se tornam acessíveis se tempo suficiente for permitido através do retardo da vazão bem abaixo do valor especificado. Não é não usual observar o teste se expandindo de número de minutos até algumas horas até várias horas até vários dias se todos os sítios de sequestro tiverem oportunidade de se ligar ao íon cobalto.

Síntese de Resina Sequestradora na Forma de Esfera

As resinas na forma de esferas são importantes porque a maior parte dos reatores de água pressurizada na indústria de energia nuclear e processamento de lixo radioativo na maior parte de todas as plantas de força de reator de água leve utiliza esferas em desmineralizadores em leito profundo ao invés de utilizar resina em pó em desmineralizadores de filtro. A síntese é a mesma tanto para a forma de esferas quanto na forma de pó e é descrita a seguir. Entre as resinas na forma de esferas, há dois tipos principais de esferas utilizados na indústria; esferas em gel e macroporosas. Foram levantadas questões importantes em

relação à resina em gel versus a macroporosas e os detalhes de cada tipo de resina serão descritos nas seções a seguir.

Problemas com a estrutura dos poros nas esferas de resina em gel foram observados, especificamente, colapso dos poros durante a exposição a solventes de qualidade termodinâmica diferente que inibe o transporte de reagentes de amina para o sítio de reação de cloreto de tionila. As resinas em gel são polímeros de cadeia flexível sem poros bem formados que tendem a sofrer colapso quando submetidas a soluções mais hidrofóbicas típicas daquelas requeridas para o processo de síntese de sulfonamidas para a ligação dos ligantes sequestradores ligados de forma covalente.

Como discutido na arte anterior, as reações de princípios químicos para produzir sítios de sequestro como aqueles de interesse nesta patente são realizadas começando com um co-polímero em gel de estireno e divinil benzeno. Este material é hidrofóbico e os sítios precursores de ácido sulfônico são adicionados apenas por reação de superfície. Na verdade, a reação diretamente com ácido clorossulfônico à temperatura baixa irá funcionalizar cada anel de benzeno da superfície com um grupo de clorossulfonato que então pode ser reagido diretamente com uma TEPA similar a amina, novamente à temperatura baixa, até próximo de completar muito rapidamente.

Este comportamento está em contraste com a abordagem dos presentes inventores que requer o uso de resinas de troca catiônica de ácido sulfônico de grau nuclear como materiais de partida, na forma de esferas ou em pó. Lembrar que a estrutura física dos poros limita o acesso aos sítios interiores de sulfonato bem como fornece resistência de difusão para o transporte de reagentes como TEPA e produtos como o ácido clorídrico. Portanto, nas geometrias dos poros ao invés de na superfície livre, as reações não ocorrem até completar, podem ser conduzidas a temperaturas mais altas durante períodos de tempo mais longos e têm que facilitar a remoção de produtos de molécula pequena como HCl com a finalidade de aprimorar a conversão na sulfonamida desejada. Por exemplo, análises dos elementos sugerem que no máximo um terço até a metade dos sítios químicos de ácido sulfônico dentro dos poros da resina em esferas é na verdade convertida na síntese na sulfonamida quando comparada com a arte anterior em que as reações de superfície atingem a conversão completa muito rapidamente.

Os testes foram realizados com a resina em esferas em gel para tetraetilenopentamina (TEPA) e outras aminas que resultaram na funcionalização apenas de grupos de ácido sulfônico de superfície. Por exemplo, foram empregados os testes com ambas as aminas que são estruturalmente lineares ou ramificadas. No primeiro caso, os compostos de etilamino tanto de peso molecular menor e maior que TEPA foram tentados e os resultados indicaram valores ambos em termos de conversão química em sulfonamidas que é determinada pela capacidade de sequestro de íon cobalto. No segundo caso, a síntese de uma sulfo-

namida começando com uma resina em gel contendo grupos ativos de superfície e intersticiais de ácido sulfônico reagidos com *tris* (etilamino)amina (TEAA) em um dos grupos de amina primária produzindo um sítio de sequestro similar à garra. Os testes nesta resina mostravam que nem ligantes ativos na superfície nem ligantes intersticiais sequestravam quantidades significativas de cobalto. Bem poucos ligantes ativos de superfície existem para o caso de uma estrutura de resina em gel e os ligantes intersticiais são protegidos do analito cobalto através de alta resistência de transferência de massa devido tanto ao espaço de poro limitado quanto à alta tortuosidade dos poros.

Os resultados intersticiais foram confirmados através do esmagamento das esferas, da mistura das soluções novamente e da obtenção de maiores conversões e maior capacidade de captação de cobalto. Estas observações são resultados inesperados dos impactos estruturais da geometria dos poros do polímero e não são observadas na literatura/arte anterior que descreve tipicamente apenas as reações de superfície.

As esferas de resina macrorreticulares ou macroporosas são fisicamente distintas das resinas similares a gel no fato de que consiste de duas regiões de poros fisicamente contíguas. O núcleo central de uma esfera macroporosa é tipicamente construído de cadeias poliméricas emaranhadas tightly knit que formam uma região aproximadamente não porosa. Nesta região central, há poucos grupos funcionais de troca iônica. O núcleo é circundado por uma região que consiste de cadeias poliméricas mais similares a bastões menos flexíveis que se agramam para formar paredes de poros aproximadamente rígidos. Nesta assim chamada região macroporosa, a estrutura dos poros permanece intacta uma vez que as paredes dos poros são funcionalizadas com sítios de troca iônica tais como sítios de troca catiônica de ácido sulfônico. São estes grupos de troca catiônica que são adicionalmente reagidos como descrito neste pedido de patente com várias multiaminas através de intermediários de cloreto de tionila para formar estruturas doadoras de elétrons indutivas que atraem e se ligam a metais de transição como o cobalto. Esta ligação ocorre em energia aproximadamente cinco ordens de grandeza maior que pode ser atingida através de troca iônica simples, com base no valor da literatura para a energia de ligação de cobalto à TEPA em solução. Estes ligantes sulfônicos formam os sítios de sequestro nas esferas de maneira química completamente análoga à da resina sequestradora em pó.

A estrutura dos poros de resinas em esferas macroporosas é fisicamente estável às alterações de qualidade do solvente, permitindo assim a transferência de massa de reagentes e produtos nos e partindo dos sítios de reação de cloreto de tionila sem colapso dos poros à medida que os solventes são submetidos a ciclos entre hidrofílicos e hidrofóbicos. A necessidade de utilizar tal estrutura em esfera macroporosa para produzir a síntese de resina sequestradora na forma de esferas é um resultado inesperado deste trabalho.

Com referência aos métodos analíticos colorimétricos para desenvolver tanto capa-

cidade de ligante sequestrador quanto capacidade de troca iônica residual de resina sequestradora na forma de pó utilizando TEPA, tanto as esferas em gel quanto macroporosas têm coloração mais escura comparadas com a resina em pó. Portanto, tais testes analíticos são mais difíceis de serem confirmados pela coloração. Entretanto, quando é difícil determinar a coloração, o espectro de UV-vis ainda detectará os picos utilizando para a confirmação de sequestro, por exemplo, de cobalto ligado à TEPA.

Tanto as resinas de troca catiônica à base de ácido carboxílico quanto de ácido sulfônico foram utilizadas como o substrato macroporoso para a criação do sítio de sequestro. Estas resinas em esferas de troca catiônica macroporosas estão disponíveis comercialmente, são tipicamente fornecidas na forma de sítio de troca de hidrogênio, tendem a ter várias centenas de microns de diâmetro e podem ser funcionalizadas com o intermediário de cloreto ácido utilizando a mesma química fundamental descrita para a síntese de resinas sequestradoras na forma de pó descritas aqui. Os ligantes sequestradores formados partindo de multiaminas lineares como TEPA, multiaminas ramificadas como TEAA e aminas poliméricas de baixo peso molecular tal como polialilamina foram estudados em relação à captura de íon cobalto. Amostras tanto de esferas inteiras quanto de esferas esmagadas destas resinas sequestradoras macroporosas foram estudadas para verificar a capacidade de captura de cobalto nos sítios de sequestro de superfície e intersticiais, respectivamente.

Como os casos de esfera de resina em gel descritos anteriormente, as resistências de transferência de massas são inesperadas para a síntese e para a captura de cobalto para os ligantes de multiaminas ramificadas e poliméricas mesmo quando são utilizadas estruturas de matriz macrorreticular altamente porosas para a esfera. Para o caso linear, entretanto, os ligantes sequestradores formados dentro da região macroporosa da matriz de resina exibiam capacidade de captura de íon cobalto significativamente maior que a própria resina de troca iônica equivalente. Este resultado foi geralmente observado para sítios de troca catiônica à base de ácido carboxílico (ácido fraco) e de ácido sulfônico (ácido forte). Uma vez que as resinas de troca catiônica de ácido forte tipicamente dominam a indústria de energia nuclear tanto na forma de esfera quanto de pó para a purificação de correntes de refrigeração do reator em operação e para a limpeza de fluxos de processo de lixo radioativo, este pedido de patente se concentra nas resinas macroporosas de troca catiônica de ácido sulfônico. Nas seções a seguir, é descrita a síntese de resinas sequestradoras na forma de esferas para uso em desmineralizadores em leito profundo.

Uma síntese foi realizada em uma resina de troca catiônica macroporosa disponível comercialmente, Purolite NRW 1600, que é utilizada para troca catiônica em desmineralizadores em leito profundo para os processos de purificação de água em plantas de energia nuclear comerciais. As características desta resina em esfera macroporosa incluem 2,1 equivalentes por capacidade total em litros (eq/L), 43% até 48% de retenção de umidade in-

tersticial, $570 \pm 50 \mu\text{m}$ de diâmetro médio. Esta resina é utilizada em uma planta de energia nuclear onde a regeneração não é requerida. É uma resina de alta capacidade com alta seletividade por césio, sódio e cobalto e a cinética de troca iônica para esta resina é boa com alta capacidade de carga. A síntese de sítios de sequestro de sulfonamida e as observações para este resina em esfera consistem das etapas a seguir que são derivadas do conhecimento da mesma síntese começando com resina de troca catiônica na forma de pó como descrito aqui:

1.A resina em esfera (forma H) seca a 50°C sob um vácuo durante 24 horas. 40% de água em peso da resina foram removidos. A destilação azeotrópica da resina em tolueno mostrou que a remoção final da água era difícil nesta resina macroporosa. A resina seca no forno gruda facilmente em vidro, a resina seca tem uma coloração preta púrpura e permanece inafetada em qualquer alteração de coloração por ácido, base ou solvente orgânico.

2.As esferas secas grudam na parede do vidro em tolueno e ficam suspensas quando cloreto de tionila é adicionado, que entra no volume intersticial macroporoso. Esta etapa de cloração forma o intermediário de cloreto de tionila necessário para a síntese de sulfonamidas. A resina seca (NRW 1600 cloreto de sulfonila) é uma resina de coloração púrpura. Isto é realizado da mesma maneira que na resina seqüestradora na forma de pó com uma observação adicional de que a temperatura de reação pode ser aumentada até tanto quanto 80°C com a finalidade de ajudar a aumentar a conversão final. Este resultado inesperado, a saber, a capacidade de aumentar a temperatura de forma bastante alta sem danificar o produto final, é uma consequência do fato de que a resistência de transferência de massa para os reagentes atingirem a estrutura de resina de poliestireno sulfonado é muito maior dentro dos poros da resina que no caso da reação na superfície livre descrita a temperaturas muito menores.

Embora a arte anterior sugira a realização da reação de cloração para converter o ácido sulfônico em ácido clorossulfônico utilizando cloreto de tionila em tolueno a 0 até -5°C , os presentes inventores observaram que uma vez que a água intersticial dentro dos poros da resina foi removida através da azeotropia com tolueno a temperatura de cloração pode ser aumentada para 80°C . Mesmo a esta temperatura durante quase 24 horas, embora submetendo o solvente tolueno ao refluxo, a reação não vai até o final por causa das resistências de transferência de massa. Os presentes inventores observaram partindo da análise dos elementos que tipicamente apenas a metade dos sítios de ácido sulfônico disponíveis é clorada. Todavia, isto é suficiente para produzir uma coloração púrpura forte na resina e resultará na amidação suficiente na adição subsequente da multiamina, tal como TEPA.

A arte anterior sugere ainda que a cloração da superfície pode ser atingida com a adição estequiométrica de cloreto de tionila, a reação nos poros da resina é bem sucedida com excesso significativo de cloreto de tionila, até 2,25 vezes a estequiometria teórica.

A integridade da geometria dos poros durante a remoção de água intersticial não é uma questão nas reações da arte anterior que são realizadas na superfície do polímero. No presente caso, bem como para resina em esfera, a remoção de água intersticial através de secagem física tende a causar o colapso dos poros resultando na fraca conversão de grupos de ácido sulfônico internos em clorossulfonato. Ao invés disso, a substituição física de água intersticial por tolueno durante a destilação azeotrópica realiza a remoção de água sem colapso dos poros e, portanto, facilita reações subsequentes que normalmente teriam transferência de massas limitada.

3.A etapa de amidação para converter o intermediário clorado na resina sequestradora de sulfonamida foi realizada de acordo com os procedimentos descritos aqui para a forma de pó, exceto pelo fato de que o tempo e a temperatura de reação podem ser significativamente estendidos (por exemplo, até 24 horas e 60°C) devido a necessidade de superar a resistência de difusão inesperada comparada com a via de reação ativa de superfície convencional. A resina também formou grumos, mas os grumos de esferas foram separados através do aumento da agitação e da adição de dimetil formamida, dos quais ambos não são necessários na síntese de resina em pó. As esferas filtradas foram finalmente lavadas com água e metanol.

Por razões análogas à cloração, a reação de amidação para criar a sulfonamida partindo de ácido clorossulfônico e TEPA é realizada a temperaturas muito mais altas e períodos de tempo mais longos dentro da geometria dos poros do que a arte anterior sugeriria com base na experiência de reação de superfície. No presente caso, a temperatura de amidação é mantida tão alta quanto 65°C durante tanto quanto 24 horas.

Novamente, como com a concentração de reagentes na etapa de cloração, a concentração de TEPA na etapa de amidação pode exceder significativamente a estequiometria teórica em um fator maior que 1,5 até 10.

4.O teste das esferas com ninidrina exibiu esferas púrpuras confirmando a incorporação do nitrogênio proveniente da amina. As esferas desafiadas com solução aquosa de íons cobalto (tipicamente cloreto de cobalto a 17 milimolares neste estudo) exibiam uma coloração marrom caracterizada pela absorbância em 310 nm que é indicativa de sequestro de cobalto.

Avaliação da Resina Sequestradora em Pó para Remoção de Radiocobalto

Como discutido, a remoção de espécies iônicas tais como cobalto e níquel nos fluxos aquosos de plantas de energia nuclear é importante para reduzir a dose dos funcionários. A metodologia da presente invenção é desenvolvida para o sequestro de íons selecionados (como cobalto e níquel) especificamente na presença de outros íons de metais de transição (tais como ferro, níquel, zinco etc.). Esta resina também pode ser utilizada em qualquer planta de energia nuclear de água leve para a remoção de cobalto ativado e outras

espécies similares.

AVALIAÇÃO 1

Com a finalidade de garantir uma pré-camada uniforme das resinas sequestradoras sobre as divisórias da planta, é necessário flocular a resina sequestradora com resina de troca aniônica padronizada. A capacidade de reter cátions da resina sequestradora serve tanto para ativar a floculação adequada quanto para remover o cobalto; portanto, é necessário determinar a quantidade otimizada de resina aniônica para misturar com a resina sequestradora. O meio foi misturado com a resina aniônica e foi então observado em relação a características ótimas de floculação. A quantidade de resina aniônica utilizada no teste inicial com a resina sequestradora era de 5%, 10%, 20% e 50%. O segundo conjunto de testes da resina sequestradora utilizava muito menos resina aniônica, de 1% até 10%. Isto é porque a capacidade catiônica da resina sequestradora é muito menor que a resina de troca catiônica padronizada.

Para o primeiro conjunto de testes variando na concentração de resina aniônica concentração de 5% até 20% em relação às capacidades de floculação uma redução de volume relativo em apenas 5 minutos foi utilizada como a única das amostras que exibiu uma floculação suficiente com sobrenadante translúcido. Apenas 5% da proporção de resina aniônica padronizada produziram limpidez do sobrenadante e flocos aglomerados suficientes.

Um segundo conjunto de testes foi completado com níveis reduzidos de resina aniônica padronizada adicionada, níveis de 1%, 2%, 5% e 10%. Estes valores menores provavelmente estão relacionados com a capacidade de cátion de ácido sulfônico reduzida da resina sequestradora porque a porção do ligante não deve interagir com a resina aniônica.

Ambas as amostras de proporção de resina aniônica padronizada de 5% e 10% exibiam os melhores resultados para os volumes de assentamento e a qualidade líquida do sobrenadante.

AVALIAÇÃO 2

Após os testes em relação às características ótimas de floculação, as misturas foram avaliadas em relação à capacidade de sequestrar cobalto para garantir que nenhuma deterioração nas capacidades seria apresentada pela presença da resina aniônica.

As amostras de teste para carga de ânions de 2%, 5%, 10%, 20% e 50% foram avaliadas em relação à capacidade elementar de sequestrar cobalto.

As amostras foram filtradas, lavadas com água desmineralizada, etanol e secas em um forno de vácuo à temperatura baixa. Os dados específicos de capacidade, mg de Co/gm de resina sequestradora, são mostrados na Figura 4. Como mostrado, não há alteração ou redução na capacidade de cobalto na faixa de suspensões determinadas como sendo ótimas para aplicação em sistemas de planta atuais.

É evidente que uma vez floculada com a quantidade ótima de resina aniônica, a resina sequestradora pode ser utilizada como um revestimento ou como uma mistura com outros revestimentos pré-floculados.

5 A resina sequestradora da invenção fornece uma remoção de atividade muito mais rápida e com capacidade muito maior, como mostrado nas Figuras 5 até 7 em que o material de resina exibiu um aprimoramento de ~3 vezes na eficiência de remoção do cobalto, de cátions de resfriamento primários (incluindo ^{58}Co e ^{60}Co) fornecendo assim tempo de parada de caminho crítico reduzido em interrupções por defeitos e outros provisórios da planta. As taxas de doses nucleares externas também são reduzidas, resultando assim na exposição
10 geral à radiação reduzida nas plantas nucleares. A redução de espécies elementares específicas da água de alimentação do reator para eliminar a produção de ^{60}Co e ^{58}Co possui grandes implicações na indústria, uma vez que ^{60}Co e ^{58}Co são os radionuclídeos predominantes responsáveis pela maioria de dose de radiação que causa inatividade em BWRs e PWRs. Especificamente, os métodos de eliminação de cobalto do estado da arte atual re-
15 querem vários dias após a inatividade para reduzir os níveis de atividade até um nível seguro, se tornando assim fatores limitantes que têm impacto sobre os planejamentos de interrupção (caminho crítico). A Figura 8 mostra a liberação de atividade típica em uma planta durante a inatividade.

EXEMPLO 1

20 Várias rodadas de testes com revestimentos de resina sequestradora de cobalto de sulfonaminada à base de PCH ("resina sequestradora") foram completados utilizando água de reator de planta nuclear contendo radio cobalto ^{60}Co . Como linhas de base para o que é atualmente utilizado na planta, o desempenho da resina sequestradora foi comparado com duas configurações de pré-revestimento em mistura de fibras de resina em pó comerciais: o
25 padrão da planta 67% de resina 33% de mistura de fibras, Ecodex P202H (posteriormente aqui P202H) como um meio de forração em associação com seu revestimento de resina padronizado e o padrão da planta 90% de resina, 10% de mistura de fibras, Ecodex P205H (posteriormente aqui P205H). O teste da resina sequestradora foi completado com uma terceira combinação de pré-revestimento utilizando o material como um revestimento, então
30 misturada com P202H ou como uma quinta opção utilizando a mistura de materiais na forma de uma entidade pré-floculada que forma um pré-revestimento de uma única camada.

A descontaminação do fluxo de água do reator através da remoção de radiocobalto ^{60}Co foi detectada levando em consideração as amostras de água efluente. Como mostrado na Figura 9, o revestimento de resina sequestradora pré-floculada fornecia o melhor desem-
35 penho de remoção de ^{60}Co de qualquer combinação de pré-revestimento. É provável que isto seja devido ao fato de que o meio de resina sequestradora estava uniformemente distribuído no revestimento e estacionário à medida que o fluxo colidia sobre o mesmo. A mai-

oria da análise não tinha ^{60}Co detectável no efluente e os níveis de Atividade de ^{60}Co Separável Mínima (Minimum Detachable ^{60}Co Activity (MDA)) foram utilizados para calcular o Fator de Descontaminação de ^{60}Co (DF).

5 A combinação seguinte com melhor desempenho de pré-revestimento era P205H com a mistura de resina sequestradora como um revestimento. O terceiro melhor desempenho foi utilizando P202H como uma forração e a mistura de resina sequestradora como um revestimento. Estes resultados são coerentes com a quantidade de capacidade no material de forração.

10 Estes dados de DF fornecem evidência que sustenta a reivindicação de que as resinas sequestradoras de cobalto demonstram maior capacidade de captura e melhor desempenho de pré-revestimento que as resinas em pó de troca iônica disponíveis comercialmente qualificadas para uso com água do reator na indústria de energia nuclear.

15 Embora não seja o objetivo principal destes testes, outros radionuclídeos tais como ^{54}Mn , ^{58}Co e ^{65}Zn também foram removidos quantitativamente através dos testes de pré-revestimento utilizando P205H como um forração e a resina sequestradora como um revestimento.

EXEMPLO 2

20 Os testes também foram completados utilizando água de reservatório de combustível consumido da planta nuclear contendo ^{60}Co . Similar ao teste da água do reator, a resina sequestradora foi testada como um revestimento a 0,1 libra seca/pé² em relação a 0,1 libra seca/pé² de pré-revestimento de base de P202H e comparada com o desempenho básico de P202H isoladamente utilizado atualmente para a remoção de reservatório de combustível consumido na planta de energia nuclear. Os resultados deste teste são resumidos na Figura 7. Em geral o revestimento de resina sequestradora aumentava o DF em um fator de 2 até 4
25 ao longo de todo o período de teste.

30 Muito embora os testes utilizando a resina sequestradora como um revestimento fossem promissores em rendimento de até cinco litros, era necessário determinar um desempenho de rendimento maior. De forma ideal, estes testes seriam rodados até que a eficiência de remoção de ^{60}Co diminuísse de forma que uma capacidade operacional do meio pudesse ser determinada.

A Figura 10 compara as rodadas com rendimento estendido em relação à linha de base, P205H e um revestimento de resina sequestradora floculada. A figura inclui os dados de revestimento de resina sequestradora pré-floculada da Figura 9 para comparação.

35 Os pré-revestimentos de camada de resina sequestradora claramente superam em relação ao desempenho a P205H de linha de base nos primeiros cinco litros processados. O desempenho da rodada de P205H estendida tardio na rodada é difícil de explicar e não podia se repetir.

Comparação de Desempenho de Resina em Pó em Escala de Laboratório e com Aumento de Escala

As amostras da resina sequestradora da invenção na escala de laboratório e em um sintetizador capaz de tamanhos de batelada de vários quilogramas foram comparadas em relação ao seu desempenho de descontaminação de ^{60}Co em uma planta de força nuclear com reator de água em ebulição comercial. Vários litros de água do reator real passaram através de três exemplos de pré-revestimentos de resina em pó em uma plataforma de arrasto de desmineralizador em filtro piloto capaz de medir a atividade de ^{60}Co através de varredura gama na entrada e na saída da plataforma de arrasto. Os pré-revestimentos testados eram uma forração de um pré-revestimento de troca iônica misturado com resina em pó comercial que servia como o teste de linha de base, um revestimento da resina sequestradora floculada com uma pequena quantidade de resina aniônica sobre tal pré-revestimento que tinha sido sintetizado utilizando a metodologia em escala de laboratório descrita no corpo original deste pedido de patente e um revestimento da resina sequestradora da invenção floculada produzida pelo fornecedor em escala maior. Os resultados são mostrados na Figura 13 onde ambas as amostras da resina sequestradora tiveram desempenhos equivalentes e ambas excederam substancialmente o fator de descontaminação da linha de base da forração. Estes dados fornecem evidência clara da redução bem sucedida para a prática da tecnologia de síntese descrita neste pedido de patente.

Através do fornecimento de um aumento na remoção de atividade, a presente invenção reduziria os impactos de caminho crítico e permitiriam interrupções por defeitos mais curtas resultando em menores custos de substituição de energia, bem como, planejamento de carga de trabalho otimizado para interrupção e funcionários de manutenção. A dose dos funcionários também seria reduzida bem como a produção de lixo radioativo e custos de descarte eventuais.

A presente invenção fornece uma (1) redução de tempo de caminho crítico durante interrupções por defeitos e outros transitórios que não produzem energia, aprimorando assim o fator de capacidade da planta nuclear, uma (2) redução na exposição de doses dos funcionários e uma (3) redução nas metas de atividades no local através da superação dos desafios de remoção de atividade da água do reator que é limitada pela capacidade de equilíbrio e cinética de captura de resinas de troca iônica atuais utilizadas em toda a indústria.

Química de Desligamento para Resina Sequestradora na Forma de Pó

Esta seção descreve a química de desligamento para resinas sequestradoras na forma de pó, especificamente sítios de sequestro de TEPA sintetizados partindo de grupos de ácido sulfônico em resina em pó de grau nuclear Graver PCH. Resultados similares são obtidos utilizando resina na forma de esferas sintetizada com amina TEPA e esferas de resina de troca catiônica macroporosa de ácido sulfônico como descrito anteriormente. A faixa

completa de testes foi limitada à resina em pó, mas é esperado que a mesma química de ligação e de desligamento seja observada com esferas em aplicações típicas para lixo radioativo.

Lembra que é possível atingir sítios ligantes sequestradores na resina de troca catiônica de ácido sulfônico empregando sítios de sequestro acoplados ionicamente. Neste pedido de patente, os presentes inventores descrevem a adição de ligantes de multiamina a meios de troca catiônica que por si mesmos revestem a resina de ácido sulfônico quando o meio forma o cátion conjugado ao SO_3^- . A presente invenção envolve a aplicação deste conceito sem a necessidade de um meio. Neste caso a TEPA é por si só protonada estequiometricamente utilizando quantidades conhecidas de base forte adicionada ao pentacloridrato de TEPA de grau analítico disponível comercialmente. Por analogia, aminas de revestimento similares podem ser sintetizadas partindo de outros multi-cloridratos disponíveis independentemente, por exemplo, hexacloridrato de PEHA.

Vários sítios diferentes estão disponíveis para funcionalização em resinas de troca catiônica de ácido sulfônico em pó. O sistema de modelo utilizado neste estudo era resina de PCH tratada com soluções de TEPA, na forma neutra, na forma monovalente (TEPAH^+), na forma divalente (TEPAH^{2+}) e na forma trivalente (TEPAH^{3+}). Em geral, TEPA neutra em água é básica com pH à temperatura ambiente de aproximadamente 11. Pode ser removida de PCH através de lavagem com solventes orgânicos como o etanol. O cátion monovalente pode ser removido de PCH através de troca iônica com cátions divalentes típicos de metal de transição como cobalto ou zinco. As formas divalentes e trivalentes de TEPA são agentes de revestimento que podem servir como sítios de sequestro para íon cobalto enquanto também ficam ligadas à resina no sítio de troca catiônica de ácido sulfônico dentro de PCH.

Esta seção descreve como estes sítios de PCH-TEPA diferentes são formados e sua resposta a íons cobalto (o íon ^{60}Co é um exemplo de um contaminante tipicamente encontrado nos fluxos de lixo radioativo de planta nucleares) junto com observações obtidas no laboratório.

1.O primeiro tipo de sítio criado consiste dos sítios de sulfonamida covalentes (forma de sequestro) na resina. Quando o cobalto é introduzido neste sítio, a resina fica marrom, mas o eluente seria cor-de-rosa. Estas colorações são indicativas de cobalto livre ou cobalto ligado ao ligante sequestrador. A coloração rosa é indicativa de cobalto hidratado e é verificada por um pico de absorbância em 510 nm por espectroscopia de UV-vis. A coloração marrom indica que o cobalto foi sequestrado e pode ser verificado pela absorbância em 310 nm por espectroscopia de UV-vis.

2.Em segundo lugar, os sítios conjugados TEPAH^+ podem ser criados na resina. O cátion TEPAH^+ é criado começando com base TEPA e tratado com HCl a um equivalente molar e protonação de um nitrogênio primário na TEPA. Esta resina pode então ser lavada

com salmoura saturada para deslocar o TEPAH^+ . Portanto, se a forma de TEPAH^+ for introduzida no cobalto divalente, esta será deslocada.

Estas conclusões foram observadas no laboratório através do processo a seguir: à medida que os íons cobalto são introduzidos estes se ligam ao ligante sequestrador, observado através da alteração de coloração (marrom) e confirmado por espectroscopia de UV-vis. À medida que o cobalto é introduzido, a coloração marrom é eluída do fundo da coluna e a resina fica com coloração rosa; indicativa de troca iônica convencional convencional. O cátion TEPAH^+ primeiramente sequestra cobalto e então é deslocado por troca iônica nos sítios de ácido sulfônico em PCH. Portanto, em qualquer aplicação envolvendo radioisótopos de cobalto, o TEPAH^+ tem que ser removido da resina se for desejado manter o cobalto durante a operação e o processamento subsequente.

3. Em terceiro lugar, o EPAH^{2+} pode ser criado na resina. O cátion TEPAH^{2+} é gerado através da dissolução de pentacloridrato de TEPA comercial (372 mg, 1 mmol) em água deionizada (25 mL de água, pH 1 até 2). A base forte (3 mmoles de NaOH) é adicionada e misturada resultando em uma solução com um pH de 9 até 10. A lavagem da resina de troca catiônica de ácido sulfônico como PCH com esta solução resultará em sítios de troca conjugados por TEPAH^{2+} . Quando o cobalto é introduzido neste material, é sequestrado pelo TEPAH^{2+} e a resina fica com coloração marrom, indicando a alta potência da ligação de sequestro disponível partindo dos três pares de elétrons de nitrogênio remanescentes. O eluente, entretanto, não fica marrom se o pH permanecer neutro; portanto, o TEPAH^{2+} com íon cobalto conjugado permanece ligado ionicamente à resina. Este é um resultado inesperado devido ao fato de que o Co^{2+} não deslocaria um TEPAH^{2+} carregado de forma similar. Se esta resina conjugada com o cátion TEPAH^{2+} for desafiada com Zn^{2+} em pH neutro, é observado que o Zn^{2+} não desloca TEPAH^{2+} . Um resultado similar é concluído partindo do desafio da mesma resina com ambos Zn^{2+} e Co^{2+} , em que o agente de resfriamento de reator de energia nuclear comercial típico conterá níveis muito mais altos de íon zinco que íon cobalto. O íon cobalto será primeiramente sequestrado pelo TEPAH^{2+} e à medida que Zn^{2+} é introduzido, não desloca o cátion conjugado de TEPAH^{2+} da resina.

Se o sítio de sequestro estiver ligado de forma covalente, na forma da sulfonamida, então é evidente que o íon cobalto é capturado em tal sítio de forma irreversível em pH neutro mesmo na presença de um desafio com íon zinco. Estes resultados não são esperados se a resina for simplesmente uma resina de troca iônica, em que algum equilíbrio de Zn^{2+} e Co^{2+} estaria presente no sítio de troca iônica na resina.

4. Um quarto tipo de sítio criado em um estudo modelo de troca iônica é o conjugado de TEPAH^{3+} do ácido sulfônico na resina. O TEPAH^{3+} é criado através da dissolução de pentacloridrato de TEPA comercial (372 mg, 1 mmol) em água deionizada (25 mL, pH 1 até 2). A base forte (2 mmoles de NaOH) é adicionada e misturada resultando em uma solução

com um pH de 7, que consiste de um cátion TEPAH^{3+} que ainda contém dois pares de elétrons isolados remanescentes nos dois nitrogênios não protonados. Os dois nitrogênios deixados sem carga ainda sequestram o íon cobalto. O cobalto divalente não deslocará o TEPAH^{3+} dos sítios de troca de ácido sulfônico na resina. Similar ao TEPAH^{2+} , a resina fica marrom chocolate escuro, que é indicativo do cobalto que está sendo sequestrado. Se o cobalto deslocasse TEPAH^{3+} do sítio de troca catiônica, a resina seria cor-de-rosa.

A introdução de íon zinco de uma maneira análoga sistema modelo de TEPAH^{2+} produz resultados idênticos no caso de TEPAH^{3+} . Este resultado demonstra que TEPA possui peso molecular alto o suficiente para servir tanto como um iônico agente de revestimento quanto um sítio de sequestro quando na forma divalente ou trivalente. Adicionalmente, o resultado de que o íon cobalto é primeiramente sequestrado por TEPA antes de deslocar TEPAH^{2+} do sítio de troca catiônica da resina é inesperado dada a necessidade de protonar alguns dos nitrogênios no ligante de TEPA com a finalidade de induzi-lo a revestir ionicamente a resina. Além disso, o fato de que apenas dois nitrogênios não protonados são necessários para sequestrar íon cobalto pelo sítio conjugado de TEPAH^{3+} é um resultado inesperado, especialmente na presença de concentração significativamente maior de íon zinco do que de íon cobalto.

5. Um experimento adicional foi realizado para verificar a seletividade de troca iônica de íon cobalto em relação a TEPAH^+ para resina de troca catiônica de ácido sulfônico típica. Uma mistura de resina de PCH exposta ao íon cobalto em solução aquosa com resina que foi colocada na forma de conjugado de TEPAH^+ foi aquecida e agitada. A solução do sobrenadante ficou com coloração marrom, confirmada pela absorbância em 310 nm para o complexo de sequestro cobalto-TEPA. Parece haver uma troca dinâmica entre o sítio de troca catiônica de ácido sulfônico e o sítio de conjugado de TEPAH^+ em que a TEPA captura o íon cobalto. Portanto, se o íon cobalto se ligar a um sítio de troca, qualquer conjugado de TEPAH^+ disponível atrairá o íon cobalto para dentro do sítio de sequestro muito embora esteja carregado de forma similar. Isto é claramente um resultado inesperado. A razão do sobrenadante ficar marrom é que o cobalto divalente desloca o TEPAH^+ monovalente muito embora esteja ligado ao cobalto sequestrado. É evidente que tal comportamento também é inesperado simplesmente com base na dinâmica de troca iônica.

Assim, para a aplicação de sistema de lixo radioativo, os sítios de troca iônica podem se tornar o controle dinâmico para a captura de ^{60}Co transitório enquanto que os sítios de sequestro se tornam o controle de longo prazo. Por exemplo, em um desmineralizador de leite profundo o leite misturado de troca iônica pode ser revestido com esferas de resina sequestradora ou vice versa. À medida que os sítios de sequestro ficam disponíveis, os sítios de troca iônica serão liberados através do transporte do analito para o sítio de longo prazo.

A modalidade principal da síntese de resina em pó empregava a tetraetilpentaamina multiamina (TEPA). Lembrar que quatro dos cinco pares de elétrons isolados em TEPA formam o ligante sequestrador para a captação de cátions de metal de transição como o íon cobalto quando a TEPA está ligada de forma covalente com os sítios de troca catiônica de ácido sulfônico da estrutura da resina na forma de uma sulfonamida. Alternativamente, o ligante sequestrador pode ser revestido ionicamente sobre a resina na forma de um cátion por si só. No caso de TEPA, três conjugados de cátions possíveis que ainda mantinham a capacidade de captura de sequestro foram estudados: TEPAH^+ , TEPAH^{2+} e TEPAH^{3+} , significando as formas mono-, di- e tri-protonadas de TEPA. Finalmente, a forma neutra da multiamina também pode se fisiabsorver à estrutura da resina; entretanto, nesta forma geralmente não está ligada de forma forte o suficiente para servir como um ligante sequestrador. Portanto, a forma neutra de TEPA nestes estudos de modelo é tipicamente lavada da resina durante um processo de síntese utilizando solventes como o etanol ou o metanol.

No interesse de selecionar a resina sequestradora preferida, ambos os conjugados de TEPAH^{2+} e TEPAH^{3+} ao sítio de troca catiônica de ácido sulfônico foram estudados porque estas aminas atuam como se fossem agentes de revestimento como descrito no texto anterior. Em outras palavras, atuam como meios que possuem capacidade de sequestro de revestimento adicional sobre os sítios de troca de ácido sulfônico remanescentes na síntese de sulfonamida TEPA com a resina na forma de esferas ou na forma de pó. Portanto, o produto provável preferido seria uma resina com o máximo de sítios de TEPA covalentes permitidos através da síntese (tipicamente 30% até 50% de grupos funcionais de ácido sulfônico disponíveis), enquanto coloca os sítios iônicos remanescentes na forma de TEPA. Os sítios iônicos remanescentes seriam provavelmente colocados na forma de TEPAH^{2+} a não ser que haja um íon competitivo mais forte que Zn^{2+} na água, por exemplo, Fe^{3+} , em cujo caso a forma preferida seria o TEPAH^{3+} .

Usos de Química de Desligamento

A presente invenção utiliza uma técnica de desligamento em uma etapa para remover espécies radioativas de uma resina do tipo sequestradora como as descritas aqui. Este processo permite a redução na radioatividade sobre o material de resina, fornecendo assim mais opções de descarte de resíduos tal como o processamento de resíduos no local.

Com a finalidade de conseguir a técnica de desligamento em uma etapa, a síntese de resina em pó de resinas sequestradoras aplicáveis à captura de íon cobalto, em que o fluxo de lixo radioativo poderia conter íon cobalto elementar bem como os isótopos ^{60}Co e ^{58}Co , tem que ser adaptada à forma de resina em esferas, como discutido anteriormente.

Um resultado inesperado desta adaptação refere-se às resistências de transferência de massa (também conhecidas como resistências de difusão) envolvidas no aumento de escala da síntese de resina em pó partindo da escala em bancada para aproximadamente

10 quilogramas também aparecem na síntese em escala de bancada utilizando esferas de resina. Esta observação determinou que a síntese em forma de esferas começa com esferas de resina macroporosas ao invés de esferas poliméricas à base de gel. Como na aplicação de resina em pó, os presentes inventores começam com esferas que já estão qualificadas para uso como resinas de troca catiônica na indústria de energia nuclear.

Uma vez que as esferas foram sintetizadas, era evidente que os estudos de modelo da dependência do pH das químicas de ligação e de desligamento da multiamina de sequestro se aplicam diretamente às aplicações de processo de lixo radioativo discutidas no parágrafo.

Com referência à química de desligamento que é pertinente aos usos de processamentos de lixo radioativo de resinas sequestradoras de cobalto discutidos neste pedido de patente, os presentes inventores empreenderam um estudo de composto modelo para discernir os efeitos do pH sobre o desligamento no caso em que o ligante foi acoplado à estrutura da resina através de associação iônica. Como discutido anteriormente, um método de ligação de um ligante de base de multiamina a uma estrutura de resina de poliestireno divinilbenzenossulfonato é o revestimento com um composto que emprega um cátion de amônio quaternário em solução aquosa.

Para o estudo modelo, Graver PCH foi empregada como a resina de sulfonado e o brometo de benzil trietil amônio (BTAB) foi empregado como o cátion quaternário. Após o revestimento de uma solução aquosa de BTAB sobre a resina em pH neutro, a resina revestida foi submetida a várias soluções aquosas de ácido clorídrico. Foi observado que a adição de HCl 3 molar até HCl 0,1 molar era capaz de remover BTAB da resina. Portanto, os presentes inventores concluíram que o amônio quaternário (BTA+) se liga ao sulfonato de resina com estabilidade suficiente para manter um ligante aderido sobre a resina em pH neutro. Além disso, a resina revestida foi exposta a soluções aquosas de íon cobalto de concentrações tão altas quanto 1000 ppm (17 milimolares). Em concentrações menores comparáveis com as condições da planta o BTA+ não foi encontrado na água de lavagem de eluente passada através da coluna de resina. Na faixa de concentração mais alta, pequenas quantidades de BTA+ não apareciam na lavagem do eluente indicando que mesmo em pH neutro os cátions de metal de transição como o cobalto podem deslocar o cátion quaternário ligado à resina de sulfonato.

O estudo modelo demonstra que há dois métodos de desligamento possíveis quando é considerado o processamento de resinas seqüestradoras que foram saturadas com radiocobaltos na planta de lixo radioativo. A primeira abordagem é a queda no pH em uma única etapa e a segunda é a exposição em uma única etapa de altas concentrações de cátions não radioativos de metal de transição.

Consequentemente, as dependências do pH da química de desligamento disponível

permitem a concepção de processos que permitem as etapas a seguir em uma plant:

1.Alteração do pH que remove o ligante sequestrador, com ou sem a captura de cobalto, da superfície da resina sólida e liberação do mesmo na solução líquida.

2.Uma alteração do pH adicional que permite que soluções líquidas de ligante que contém cobalto sejam separadas dentro de uma solução que contém ligante, mais provavelmente ionizado e íons cobalto livremente em solução.

Como tal, as etapas a seguir podem ser utilizadas para formar vias de química de desligamento para o processamento de resinas sequestradoras contaminadas com radiocobaltos.

10 1.Começando com uma solução neutra de cobalto aquoso em contato com uma resina sequestradora em condições de pressão e temperatura comparáveis às do sistema de limpeza de água do reservatório de combustível ou do reator em reatores de água leve típicos. Um exemplo de resina seria poliestireno divinilbenzenosulfonato disponível comercialmente ligado a um ligante sequestrador tal como tetraetilenopentamina (TEPA) através do acoplamento do amônio quaternário ou de um acoplamento de sulfonamida covalente ao material de resina de partida.

2.No caso do acoplamento iônico, uma alteração do pH para entre 5 e 3 utilizando ácido clorídrico deve causar a separação do ligante contendo o radiocobalto proveniente da estrutura da resina.

20 3.No caso de acoplamento de sulfonamida covalente, a redução no pH abaixo de 1 deve causar a hidrólise da sulfonamida que liga o ligante à estrutura da resina em adição à liberação do cobalto do ligante. Em um único estudo experimental os presentes inventores observaram que a resina sulfonada poderia ser religada de forma bem sucedida utilizando a química de sulfonamidação descrita anteriormente.

25 4.Foi observado no caso de acoplamento iônico que a exposição da resina ligada a concentrações de cátions de metal de transição de 1000 ppm que poderiam estar presentes nos fluxos de processamento de lixo radioativo deveria também ser eficiente desacoplar o acoplamento de amônio quaternário da estrutura de resina sulfonada. A resina sulfonada ionizada que permanece após as etapas de desligamento deve ser acessível à religação através do revestimento com pH neutro. Em um único estudo preliminar, os presentes inventores observaram que a resina sulfonada poderia ser ciclada dessa maneira tanto quanto 10 vezes.

Teste de Resina Sequestradora de TEPA no Lixo Radioativo

35 O uso real de uma resina sequestradora de TEPA em uma plataforma de arrasto de teste de lixo radioativo foi realizado. Os resultados sugerem que a química de captura por sequestro para os radiocobaltos é pelo menos o mais viável possível que as resinas para lixo radioativo disponíveis comercialmente planejadas especificamente para a remoção de

fluxos aquosos contendo ^{60}Co . Ver a Figura 12.

As dependências do pH da química de desligamento foram mencionadas anteriormente. Esta seção descreve as dependências do pH das formas de TEPA específicas.

1. Para referência, uma solução aquosa de base de TEPA neutra tem pH 11 à temperatura ambiente. Considerar o produto de resina de troca catiônica mostrado na Figura 11 que descreve TEPA ligada à sulfonamida, TEPAH^+ iônica e sítios de TEPAH^{2+} e íon cobalto em solução aquosa. O íon cobalto pode ser ligado a qualquer uma das formas de TEPA bem como aos sítios de troca catiônica de ácido sulfônico. À medida que o pH é diminuído para 7 através da adição de ácido tal como HCl, será estabelecido um equilíbrio de todos os sítios mostrado na Figura 11.

2. À medida que o pH é diminuído adicionalmente para 5, o íon cobalto livre começará a ser lixiviado dos sítios de sulfonatos iônicos. O TEPAH^+ também começará a ser eluído com o íon cobalto ainda sequestrado.

3. À medida que o pH é diminuído de 5 para aproximadamente 3, o TEPAH^{2+} começa a ser eluído com o íon cobalto ainda sequestrado.

4. À medida que o pH é diminuído de aproximadamente 3 até aproximadamente 1, o TEPAH^{3+} começa a ser eluído com o íon cobalto ainda sequestrado.

5. À medida que o pH é diminuído adicionalmente abaixo de 1, os sítios de sulfonamida (isto é, sítios de TEPA covalentes) começarão a se hidrolisar e o íon cobalto começará a ser induzido para dentro da solução de todas as formas da TEPA.

Aplicações para Lixo Radioativo de Resinas Sequestradoras

Há geralmente dois tipos de preocupações de processamento de lixo radioativo; em primeiro lugar, como manter qualidade suficiente de água de efluente para água de descarte ou de reciclo e em segundo lugar como processar o resíduo da resina sólida potencialmente radioativa para transporte ou armazenamento em longo prazo. Assim, várias aplicações de processamento de lixo radioativo utilizando resinas sequestradoras são descritas abaixo.

1. Muitos fluxos de lixo radioativo contêm “cobalto coloidal” definido a grosso modo como espécies de cobalto que não podem ser filtradas que não estão ionizadas. Estas tipicamente não são removidas através de processos de troca iônica de rotina ou são eluídas da quebra sobre os leitos de resina aniônica de remoção. A experiência atual indica que se o cobalto coloidal for removido pela resina aniônica, este será posteriormente liberado durante o processamento de outros fluxos de descarte. A possibilidade de utilizar resinas sequestradoras para capturar seletivamente de tais espécies de cobalto existe porque o mecanismo de ligação de cobalto ao ligante não é de natureza iônica. Testes de resinas sequestradoras indicavam que a resina sequestradora exibe um fator de descontaminação para ^{60}Co coloidal de aproximadamente 10 vezes em relação a outras resinas específicas para o cobalto disponíveis comercialmente.

2. Um mecanismo de acoplamento do ligante com base na associação iônica de resina de troca catiônica de ácido sulfônico ao ligante sequestrador funcionalizado de amônio quaternário foi discutido anteriormente. Em relação ao processamento de lixo radioativo, este mecanismo de acoplamento seria utilizado como um meio de verificar rapidamente as formas de ligantes para a otimização da capacidade de remoção da resina. Assim, a ligação covalente de sulfonamida entre a estrutura da resina e o ligante é a forma operacional preferida da resina sequestradora. A razão é dupla; em primeiro lugar, foi observado que concentrações mais altas de cátions de metal de transição deslocam o ligante de amônio quaternário da estrutura da resina em estudos de modelo em escala de laboratório; e em segundo lugar, a planta de processamento de lixo radioativo não conterá tipicamente tubulação e recipientes suficientes no sítio para alterar o pH do fluxo de lixo radioativo à vontade.

3. Outro uso para as resinas sequestradoras é a redução de volume do lixo radioativo armazenado. Por exemplo, as resinas radioativas que contêm sítios de ligação de capacidade baixa para o cobalto poderiam ser processadas para remover o cobalto e capturá-lo de forma irreversível sobre uma resina sequestradora planejada com capacidade volumétrica muito maior. Uma vez que seca esta resina pode ser armazenada em pacotes de volume menor na unidade de armazenamento de resina radioativa de uso final no sítio da planta.

4. A aplicação mais importante de resinas sequestradoras para o processamento de lixo radioativo envolve a classificação do resíduo, um requerimento antes do armazenamento ou do envio. A classificação do lixo radioativo indica que ^{60}Co não é normalmente um condutor para mover as resinas do resíduo de Classe A para Classe B para as finalidades de caracterização do descarte de resíduos. Adicionalmente não há limites para ^{60}Co nos resíduos de Classe B e Classe C. Como um resultado, quando este meio sequestrador de cobalto é aplicado nos fluxos de descarte que já são resíduos de Classe B ou Classe C, uma maior concentração de ^{60}Co na resina sequestradora não alterará a classificação da resina para as finalidades de descarte. Portanto, os usos de redução do volume descritos no parágrafo anterior podem ser feitos sem alterações custosas na classificação. Entretanto, os isótopos de níquel são transferidos de classe e, portanto, a captura competitiva de níquel sobre a resina sequestradora de cobalto tem que ser monitorada com a finalidade de garantir que não ocorrerem alterações de classe. Observar que é possível planejar um ligante que é preferencial para a captura de cobalto em relação ao níquel. Inversamente, uma resina que remove especificamente um transferidor de classes como ^{63}Ni em relação ao cobalto ou ao zinco também pode ser muito benéfica. Ainda, as resinas poderiam ser planejadas com ligantes que eram específicos para cada um dos transferidores de classes principais incluindo não somente ^{63}Ni , mas também ^{137}Cs ou ^{92}Sr .

5. Uma resina especial para a remoção completa de cobalto dos fluxos de descarte de líquidos pretendida para o descarte seria também uma inovação importante no controle

de qualidade de efluentes. A capacidade de testar várias químicas de ligantes utilizando rapidamente a forma de acoplamento de amônio quaternário da resina seqüestradora de cobalto permite o planejamento eficiente em relação ao custo de uma resina especial para atingir cobalto zero na descarga de líquidos.

5 As amostras de uma resina seqüestradora de cobalto experimental (Figura 12) foram testadas em uma plataforma de arrasto piloto de lixo radioativo. O teste foi realizado com a resina sequestradora de cobalto contra outras resinas disponíveis comercialmente utilizadas na indústria. As resinas disponíveis comercialmente consistiam de esferas e a resina sequestradora de cobalto estava na forma de pó. A Figura 12 mostra que a resina
10 sequestradora de cobalto exibia fatores de descontaminação comparáveis aos das resinas em esferas disponíveis comercialmente de maior desempenho disponíveis comercialmente na captura de ^{60}Co . Portanto, os resultados sugerem que a tecnologia de sequestro poderia ser utilizada para as finalidades de lixo radioativo e provavelmente teria desempenho muito melhor se disponível na forma de esferas usual para tais processos.

15 6. Nas plantas PWR, a dose submetida aos funcionários na ponte de poços de combustível consumido é determinada pelo ^{58}Co . Uma forma de resina em esferas de uma resina de remoção de cobalto de ligante sequestrador utilizada na inatividade de PWR que remove de forma irreversível ^{58}Co em uma passada poderia ser conseguida através da utilização de ligantes poliméricos que aumentam geometricamente a capacidade da resina de remoção. Qualquer eficiência aprimorada na remoção de ^{58}Co do sistema de resfriamento do
20 reator durante a inatividade de PWR aprimorará diretamente a duração da interrupção.

Finalmente, é possível utilizar resinas sequestradoras específicas para o lixo radioativo nos campos fora da energia nuclear, por exemplo, no descarte de resíduos médicos em que resinas específicas a radioisótopos utilizados no tratamento e no diagnóstico poderiam ser planejadas. É também possível que tais resinas sejam acopladas ao processamen-
25 to a jusante seletivo que permitiria as separações de isótopos.

O que foi apresentado anteriormente descreveu um método de captura, remoção e descarte de espécies radioativas em uma solução aquosa. Embora modalidades específicas da presente invenção tenham sido descritas, será evidente para os peritos na arte que várias modificações nas mesmas podem ser feitas sem se afastar do espírito e do âmbito da
30 invenção. Consequentemente, a descrição anterior da modalidade preferida da invenção e o melhor modo de praticar a invenção são fornecidos apenas com a finalidade de ilustração e não com a finalidade de limitação.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de captura de espécies radioativas em uma solução aquosa e de remoção das espécies radioativas para descarte, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

- 5 (a) fornecimento de uma resina sequestradora macroporosa na forma de esferas;
 (b) submissão da resina sequestradora na forma de esferas a espécies radioativas contidas na solução aquosa para permitir que a resina sequestradora na forma de esferas capture as espécies radioativas; e
 (c) descarte das espécies radioativas em uma unidade de armazenamento de produtos radioativos.
- 10

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui ainda a etapa de submissão da resina sequestradora na forma de esferas contendo espécies radioativas capturadas a uma solução neutra de alta concentração de cátion aquoso.

- 15 3. Método de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui ainda a etapa de utilização de um ácido para diminuir o pH para liberar as espécies radioativas da resina sequestradora na forma de esferas.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina sequestradora é formada através do revestimento iônico de um ligante sobre uma resina polimérica à base de ácido sulfônico.
- 20

5. Método de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina sequestradora é formada através do acoplamento de uma resina polimérica à base de ácido sulfônico a um ligante.

6. Método de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o pH é diminuído até entre 5 e 3 para causar a separação do ligante que contém as espécies radioativas de uma estrutura de resina da resina polimérica à base de ácido sulfônico.
- 25

7. Método de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o pH é diminuído abaixo de 1 para causar a hidrólise de uma sulfonamida que liga o ligante à estrutura da resina da resina polimérica à base de ácido sulfônico e a liberação das espécies radioativas do ligante.
- 30

8. Método de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui ainda a etapa de formação de conjugados de cátions para aumentar a capacidade de sequestro.

9. Método de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui ainda a etapa de exposição da resina sequestradora a uma concentração predeterminada de cátions de metal de transição para desacoplar o acoplamento de amônio quaternário do ligante sequestrador da estrutura de resina da resina polimérica à base de
- 35

ácido sulfônico.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui ainda a etapa de remoção das espécies radioativas capturadas da resina sequestradora e re-captura das espécies radioativas com uma resina sequestradora que possui uma
5 capacidade volumétrica maior.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui ainda a etapa de secagem da resina sequestradora que possui uma capacidade volumétrica maior para reduzir seu volume de forma que possa ser armazenada em embalagens de volume menor na unidade de armazenamento.

10 12. Método de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as espécies radioativas capturadas pela resina sequestradora que possui uma capacidade volumétrica maior não alteram a classificação da resina para descarte de resíduos.

13. Método de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as espécies radioativas são removidas dos sítios de ligação de capacidade baixa da resina
15 sequestradora.

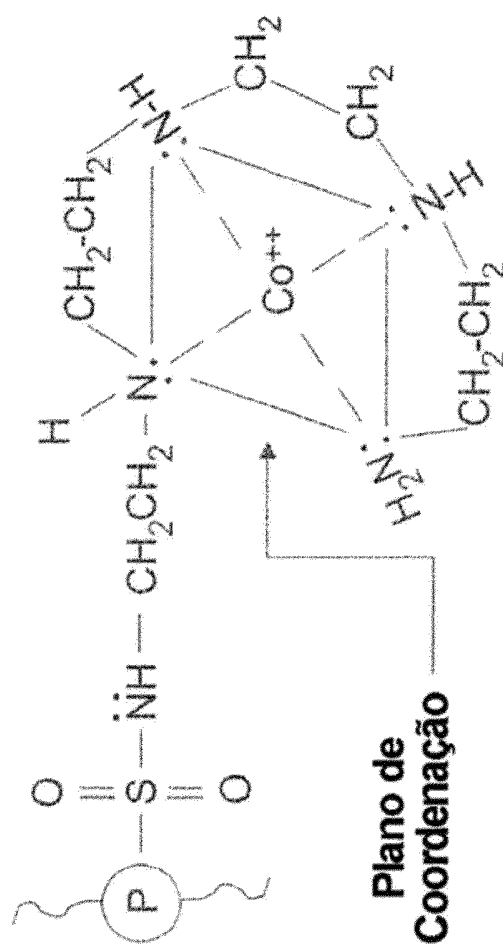


FIG. 1

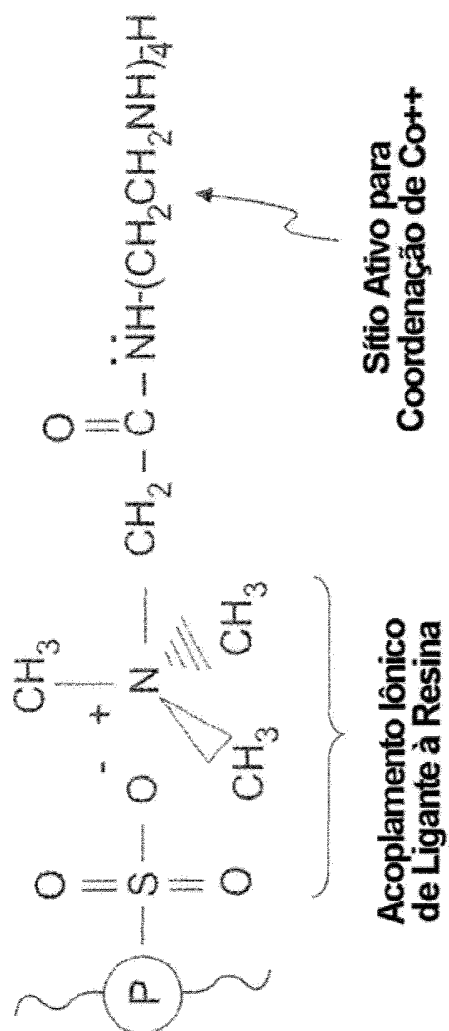


FIG. 2

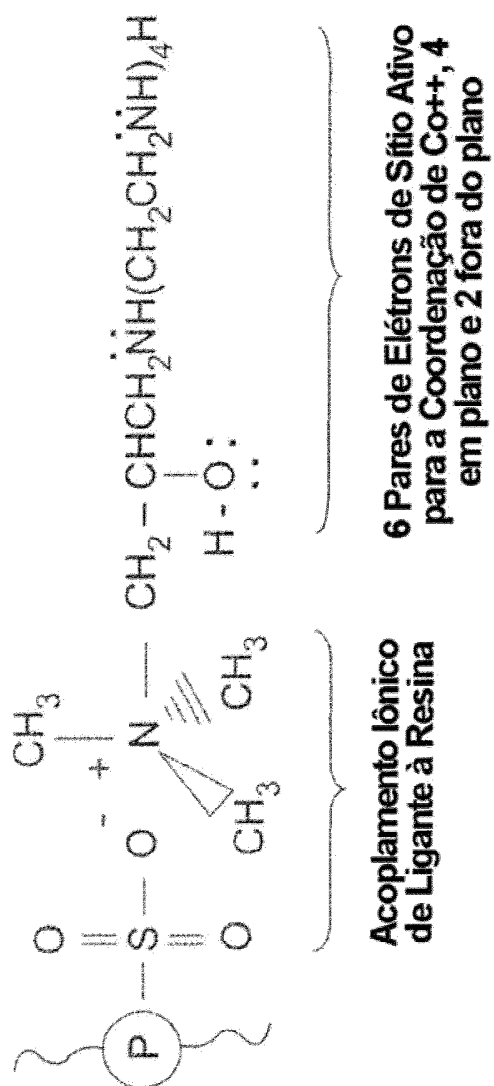


FIG. 3

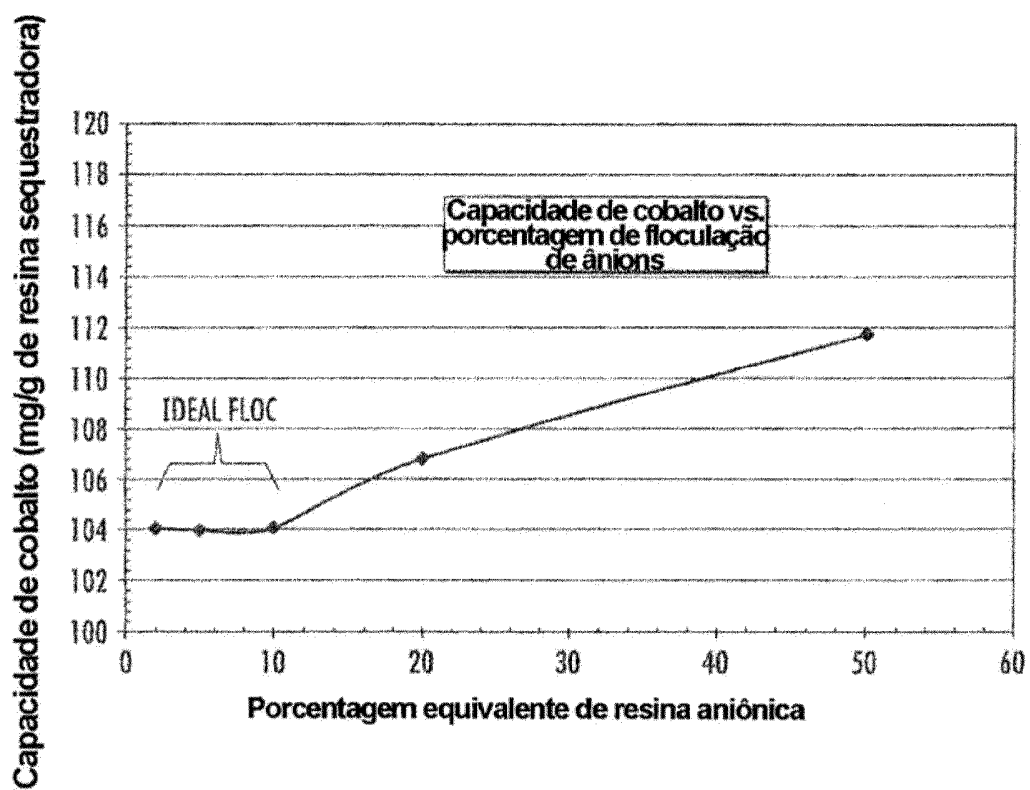


FIG. 4

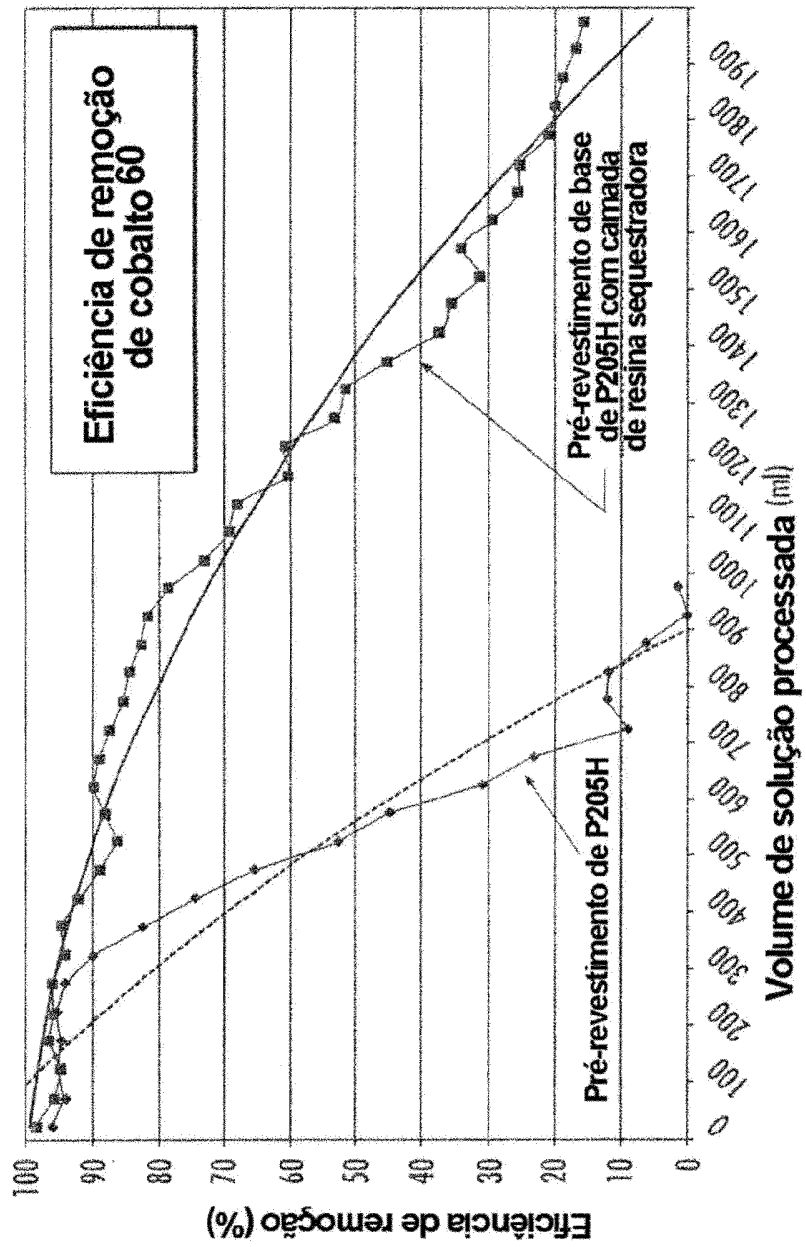


FIG. 5

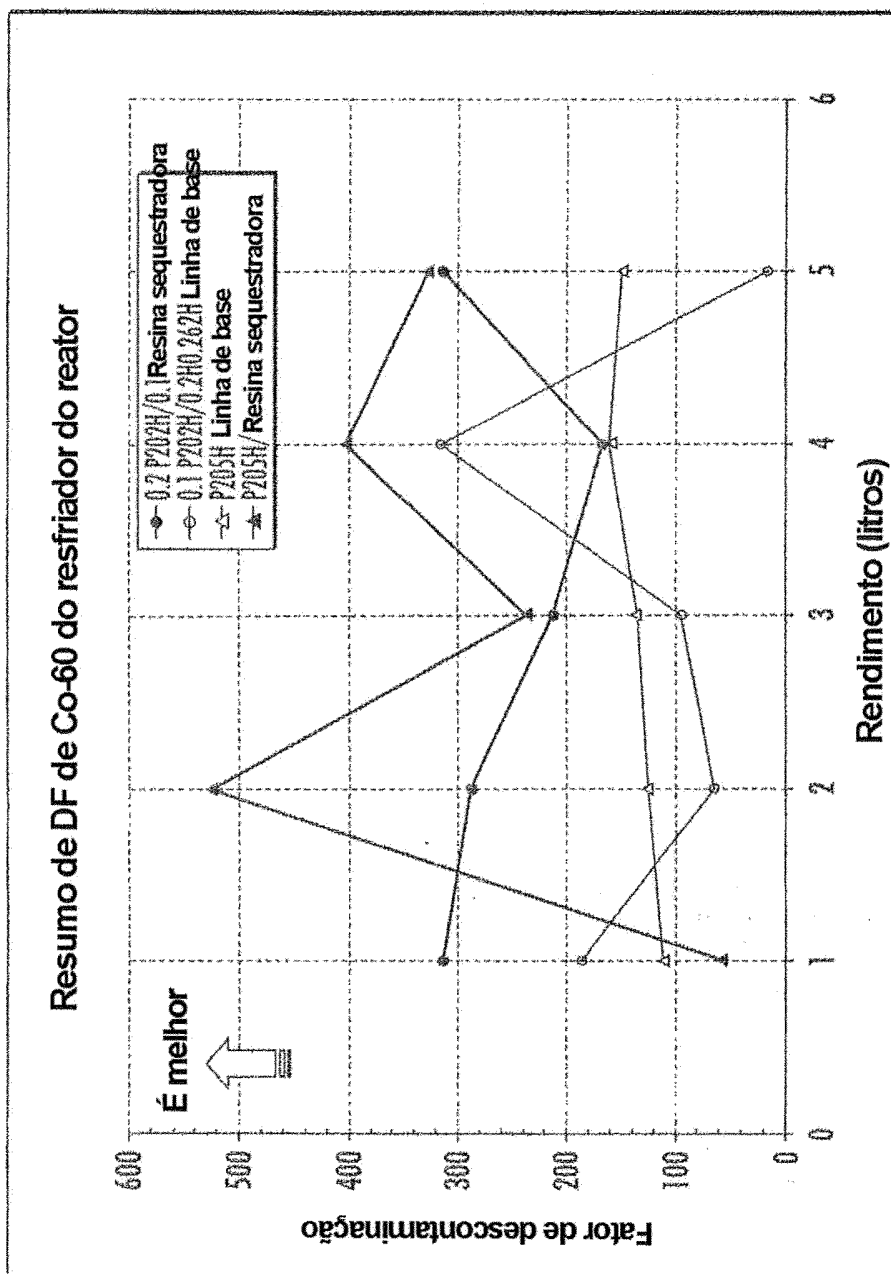


FIG. 6

Resumo de DF de Co-60 do poço de combustível

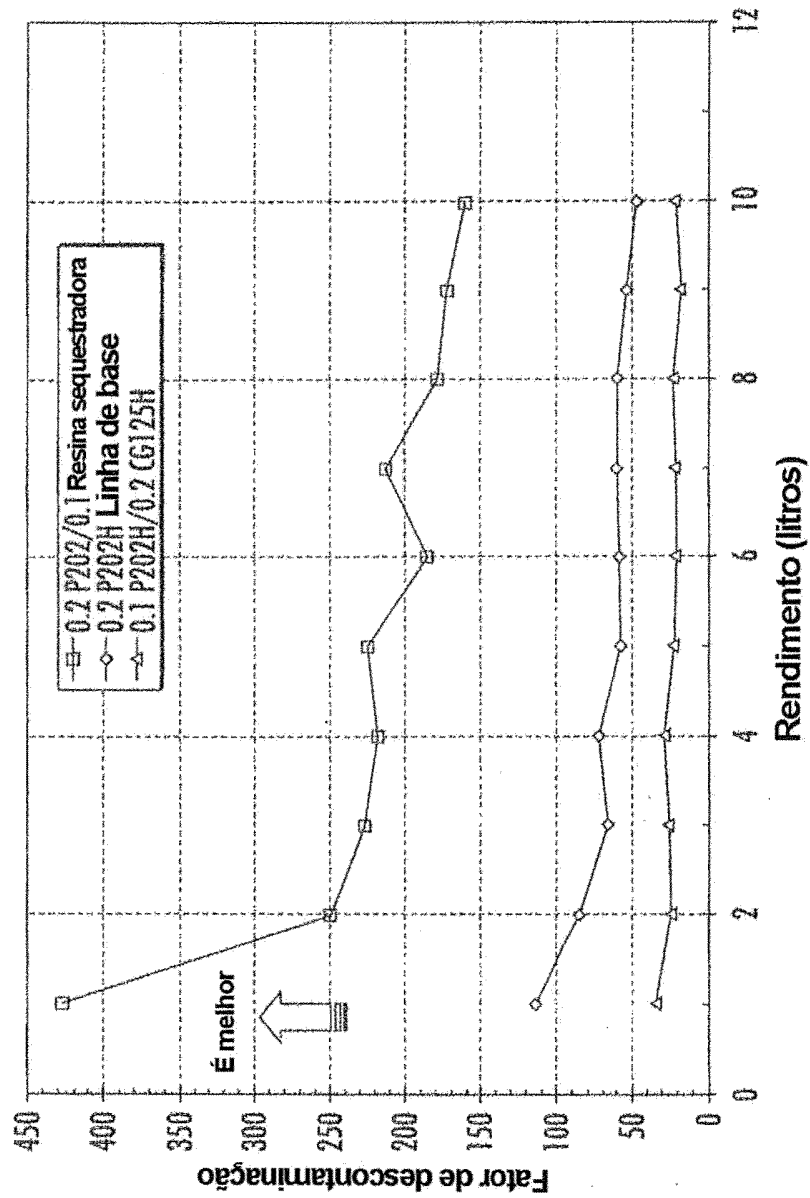


FIG. 7

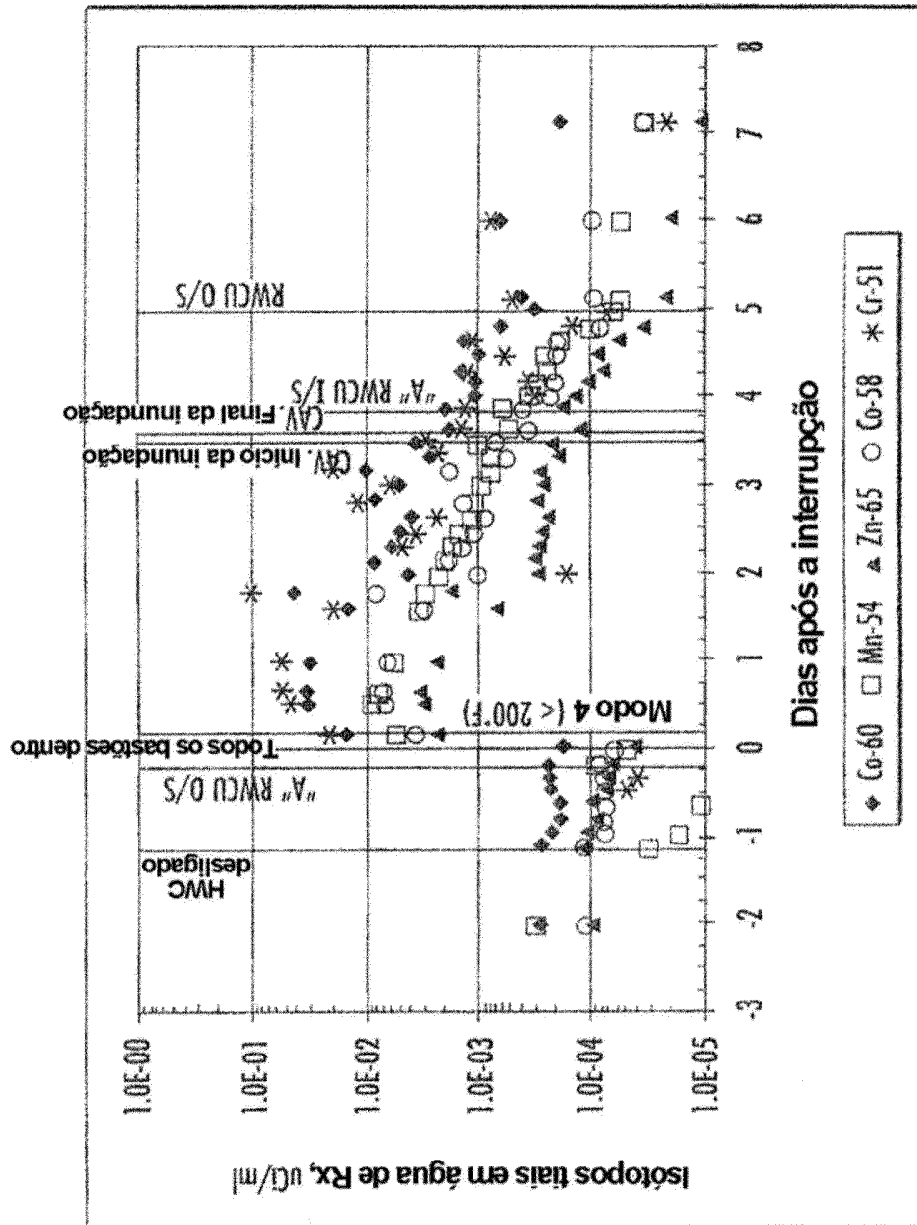


FIG. 8

Resumo de DF de Co-60 do restritor do reator

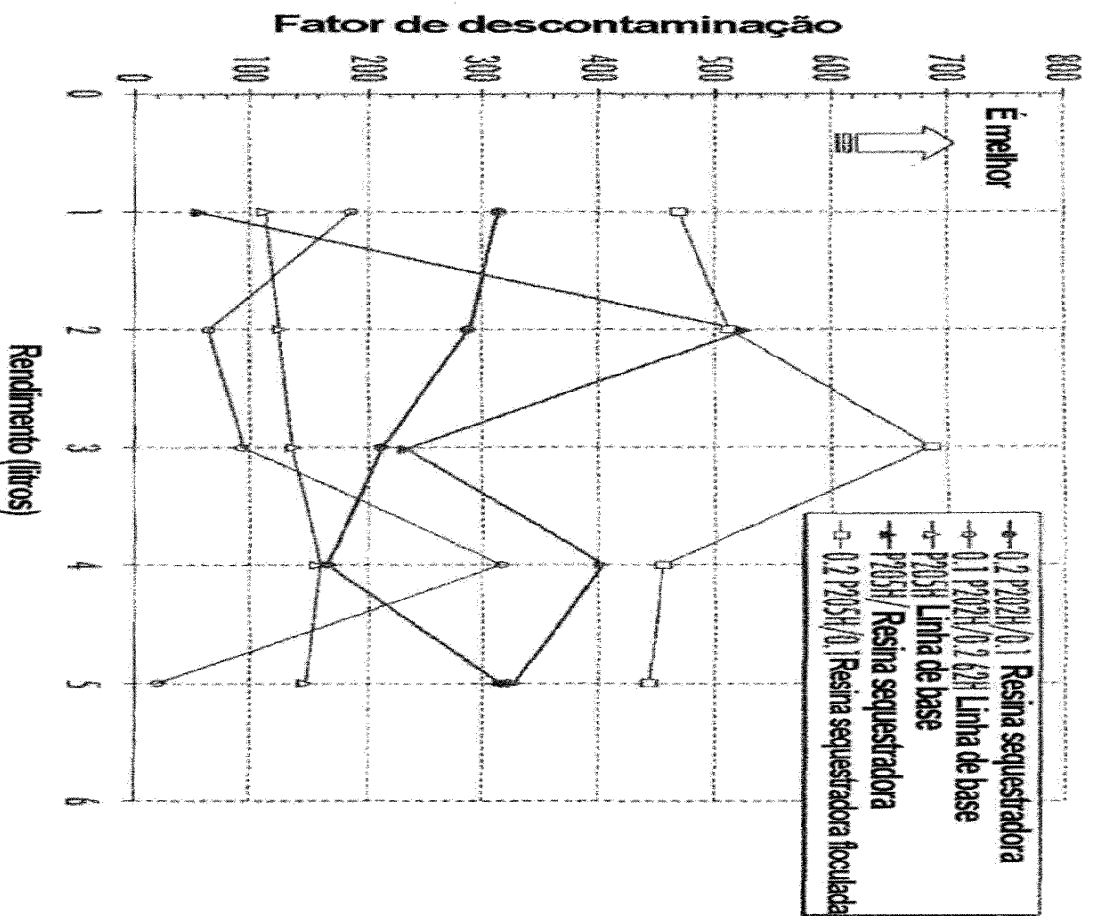


FIG. 9

Fator de descontaminação de Co-60

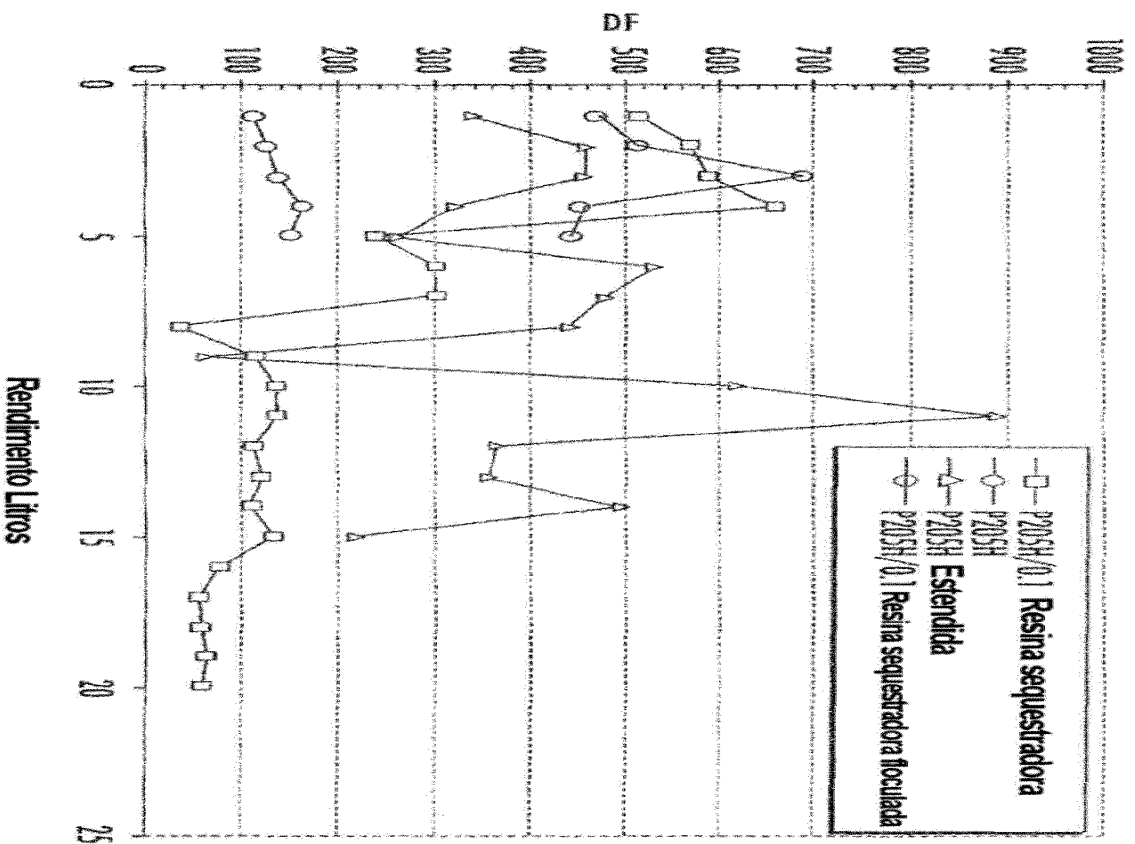


FIG 10

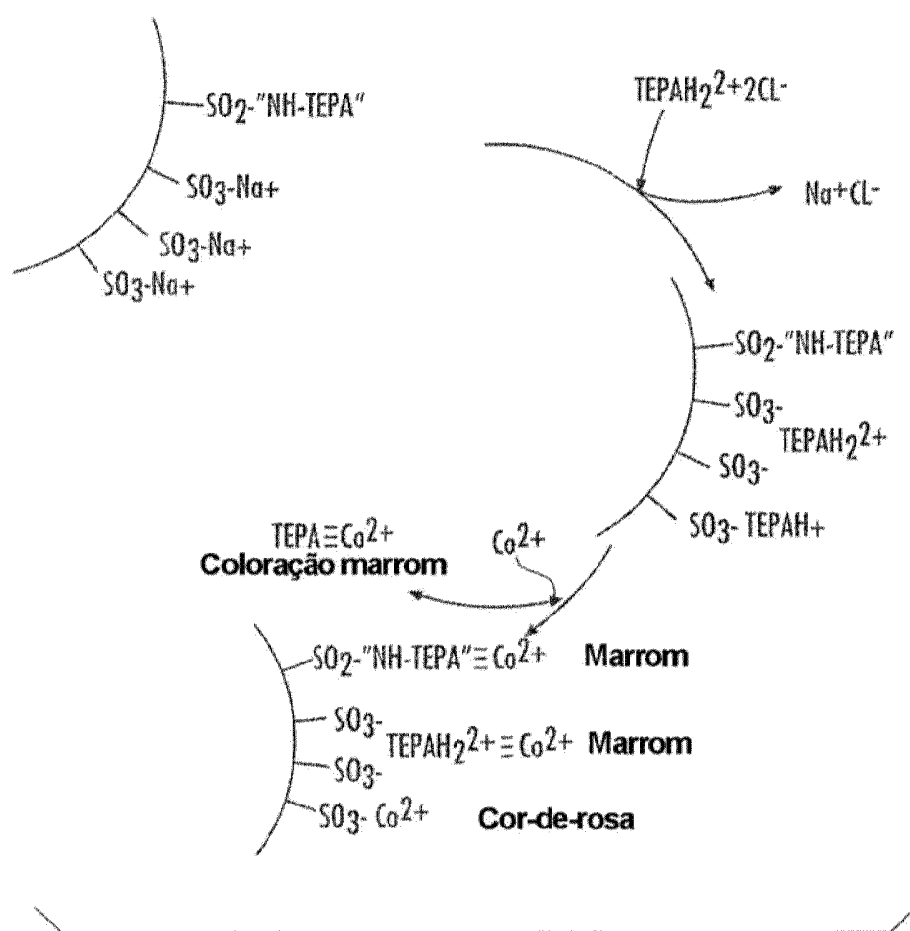


FIG. 11

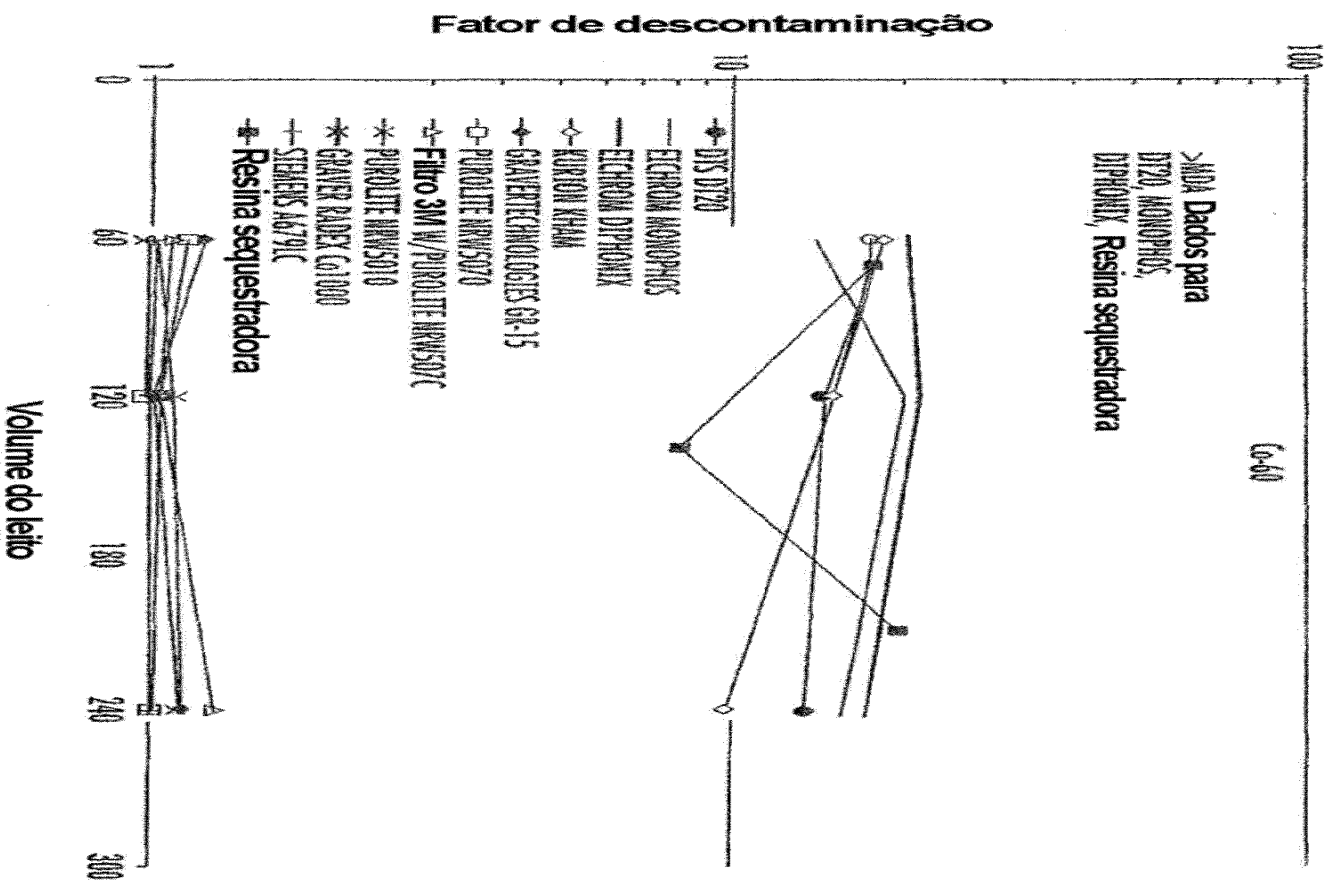


Fig. 12

Resumo de DF de Co-60 do resfriador do reator

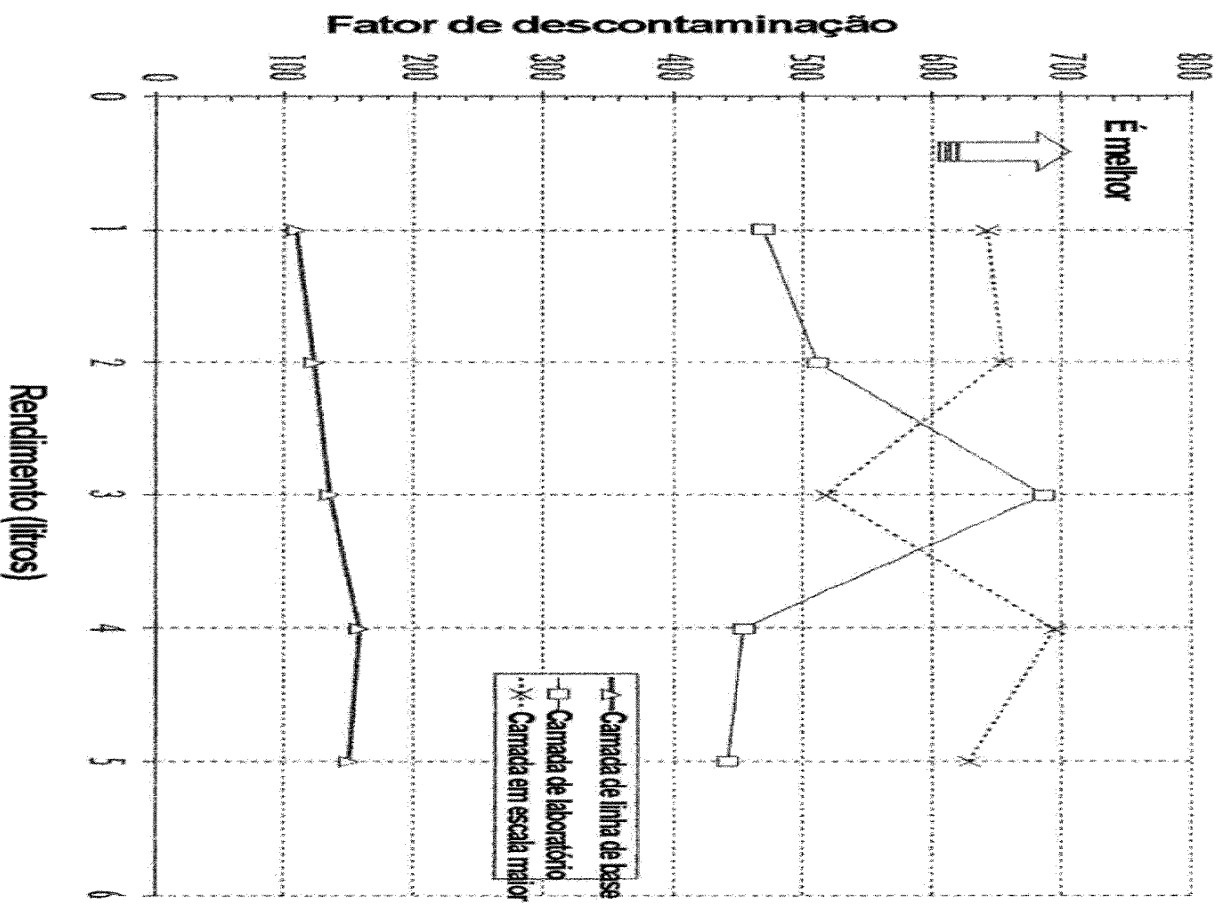


FIG. 13

RESUMO**“CAPTURA, REMOÇÃO E DESCARTE DE ESPÉCIES RADIOATIVAS EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA”**

A presente invenção refere-se a um método de captura de espécies radioativas em
5 uma solução aquosa e de remoção das espécies radioativas para descarte. O método inclui
as etapas de fornecimento de uma resina sequestradora macroporosa na forma de esfera, a
submissão da resina sequestradora na forma de esferas a espécies radioativas contidas na
solução aquosa para permitir que a resina sequestradora na forma de esferas capture as
espécies radioativas; e descarte das espécies radioativas em uma unidade de armazena-
10 mento de produtos radioativos.