

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA

TESTES DE FILTROS DE IODO

Edil Reis

NUCLEBRÁS/CDTN 435

BELO HORIZONTE

1981

Este trabalho foi realizado nas ins
talações do Centro de Desenvolvimento
da Tecnologia Nuclear e consti-
tui uma tarefa do programa de ativi
dades do Departamento de Tecnologia
Química da Nuclebrás.

Este trabalho foi apresentado como
Tese de Mestrado do Curso de Pós-
Graduação em Ciências e Técnicas
Nucleares da Universidade Federal
de Minas Gerais, em 1980.

Tese apresentada ao CURSO DE CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências pela Universidade Federal de Minas Gerais

TESTES DE FILTROS DE IODO

Autor: Edil Reis

Orientador: Harry Gomes

Belo Horizonte

Agosto/1980

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Harry Gomes, pela orientação segura, pelo estímulo, pela paciência e compreensão.

Ao engenheiro Aimoré Dutra Neto e aos técnicos Walmir Martins Garcia e Luiz Carlos Alves Reis, sempre dispostos a colaborar, a ensinar, a criticar.

À engenheira Maria Augusta Silva do Prado, por suas gestões, críticas, pelo treinamento inicial no assunto deste trabalho.

À Hilda Cicarini Satler, pela datilografia cuidadosa, pelo esforço em fazer o melhor.

Ao técnico Neder Mansur, pelas análises do iodo retido nos filtros de carvão.

À Seção de Documentação Técnica do CDTN, em especial a bibliotecária Maria Mabel M. Scotti, pelo pronto atendimento às solicitações.

Aos funcionários da Seção de Mecânica do Departamento de Apoio Técnico do CDTN, pela confecção de diversas peças para o equipamento de testes.

A Antonio Pereira Santiago, pelas fotografias.

As Empresas Nucleares Brasileiras, que possibilitaram a realização deste trabalho.

A todos que, de algum modo, contribuíram.

A Carmen Lúcia

Ao Beto

A meus pais

SINOPSE

Pretendeu-se demonstrar a exequibilidade de testes de filtros de iodo, no Brasil, das centrais nucleares a través da fixação de bases para trabalhos futuros.

Fez-se uma pesquisa bibliográfica exaustiva envolvendo o aspecto radiológico da liberação de iodo em PWRs, os materiais adsorventes de comprovada eficiência para a remoção de suas formas mais importantes, os tipos de filtros de iodo de centrais nucleares PWR e os testes "in-situ" e de laboratório. Quis-se, assim, colocar o problema de forma mais abrangente e numa sequência lógica.

Projetou-se e construiu-se um equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo, em escala de laboratório, e mediu-se o comportamento de um carvão nacional na remoção do iodo elementar inativo, em função da temperatura, da velocidade superficial e da umidade relativa do ar. Mostrou-se que utilizando-se sistemas relativamente simples poderão ser comparados carvões de diferentes tipos, dentro de uma larga faixa, demonstrando-se, assim, a viabilidade de testes em laboratório dos materiais filtrantes de filtros de iodo usados nos sistemas de filtração de centrais nucleares.

Definiram-se ou conceituaram-se os termos e expressões normalmente empregados nesse assunto e discutiram-se alguns modelos matemáticos de adsorção pertinentes ao problema.

Procurou-se relacionar entre si algumas expressões ou conceitos esparsos na literatura, e abordar, com mais detalhes, embora ainda em caráter preliminar, o fenômeno da adsorção do iodo gasoso no carvão ativo.

SYNOPSIS

It has been tried to demonstrate the viability in Brazil of testing nuclear power station iodine filters through setting the bases for future works.

An exhaustive literature search has been made, involving the radiologic aspects of the airborne iodine from PWRs, the adsorbing material of known high removal efficiency for its most important forms, the iodine filter types used in the mentioned reactors and the "in-situ" and laboratory tests. In this way, the whole problem has been shown under a quite comprehensive form and under a logic sequence.

A small-scale equipment for iodine filter materials has been designed and built and the elemental inactive iodine removal behaviour of a brazilian charcoal has been measured for different temperature, superficial velocity and relative humidity of the air. It has been shown that using relatively simple systems different types of charcoal can be compared in a wide range. So the viability of laboratory testing of iodine filter materials used in PWRs has been demonstrated.

Terms and expressions normally used on the subject were defined or the concept given. Some mathematical

adsorption problems related to the problem were discussed.

Sparse expressions or concepts found in the literature were intercorrelated and, although under a preliminary approach, the adsorption phenomena of gaseous iodine on active carbon were described.

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
2.1 - Fontes de liberação de iodo de reatores a água pressurizada	31
2.2 - Sistemas de controle do iodo do reator a água pressurizada	32
2.3 - Conceito de ventilação de uma central PWR moderna (diagrama simplificado)	38
4.1 - Penetração de ^{131}I na forma elementar e de iodo de metila em carvão ativo não impregnado.	54
4.2 - Um mecanismo catalítico para a remoção do iodo de metila em carvões impregnados com sais de oxiodo	73

4.3 - Efeito da umidade relativa na remoção do iodeto de metila radioativo junto a um fluxo de ar-vapor por carvões impregnados com iodo a temperaturas e pressões em torno de 132°C e 4,2 atm	79
4.4 - Penetração de leitos de carvão ativo pelo $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ sob diferentes condições de umidade do carvão e do ar	81
5.1 - Equipamento de teste em série do envelhecimento dinâmico	93
5.2 - Equipamento do tipo recirculação para teste de envelhecimento dinâmico	96
5.3 - Testes de radiação em carvões	108
5.4 - Distribuição de iodeto de metila após adsorção a 25°C em filtros de carvão de casca de côco de 2 cm de profundidade saturados com água e após a exposição ao fluxo de ar saturado e de temperaturas até 95°C	110
5.5 - Distribuição de iodeto de metila após adsorção a 25°C em filtros de carvão de casca de côco de 1 cm de profundidade saturados com água e após a exposição ao fluxo de ar saturado e de temperatura até 95°C	111
6.1 - Filtro de iodo de leito profundo do tipo vaso "sem juntas de vedação" com fluxo de gás horizontal	122
6.2 - Adsorvente sem juntas de vedação	123

6.3 - Filtro do tipo cela de leito pregueado contendo carvão ativo	124
6.4 - Filtro do tipo cela com cartuchos contendo carvão ativo	125
6.5 - Filtro do tipo parede com filtro de aerossol e filtro adsorvente de iodo	127
6.6 - Projeto comum do filtro de iodo do tipo parede para 20000 m ³ /h	128
6.7 - Unidade compacta do filtro de iodo do tipo parede com 20000 m ³ /h	129
6.8 - Projeto de um filtro MWS com 3 percursos	131
6.9 - O efeito da eficiência do sistema e de formas penetrantes no comportamento dos sistemas de remoção do iodo do tipo passagem direta	138
6.10 - O efeito da eficiência do sistema e de formas penetrantes no comportamento dos sistemas de remoção do iodo do tipo recirculação	139
7.1 - Disposição dos componentes de um filtro de iodo para testes "in-situ"	144
7.2 - Desenho esquemático de um filtro de iodo de seção transversal circular com filtros de controle	150
7.3 - Desenho esquemático de um filtro de iodo de seção transversal elíptica com filtros de controle	151

7.4 - Filtros de iodo com equipamentos de teste "in-situ"	161
7.5 - Disposição dos componentes de uma instalação típica para testes "in-situ" de filtro de iodo .	162
7.6 - Testes aceitável e inaceitável com "Freon-112"	165
8.1 - Equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo em escala de laboratório	171
8.2 - Diagrama esquemático do equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo em escala de laboratório	172
8.3 - Filtro e suporte do filtro do equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo em escala de laboratório	174
8.4 - Detalhes e dimensões do suporte do filtro de testes de materiais filtrantes de iodo em escala de laboratório (peça de rosca interna)	175
8.5 - Detalhes e dimensões do suporte do filtro do equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo em escala de laboratório (peça de rosca externa)	176
8.6 - Desenho de conjunto (suporte e filtro de teste)	177
8.7 - Comportamento do carvão GC na remoção do iodo elementar com variação de umidade relativa do ar	184

- 8.8 - Comportamento do carvão GC na remoção do iodo
elementar com variação de temperatura do ar . 185
- 8.9 - Comportamento do carvão GC na remoção do iodo
elementar com variação de tempo de residência
do ar/velocidade superficial do ar 186

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
2.1 - Taxas calculadas de liberação anual de ^{131}I de uma central PWR	35
2.2 - Doses equivalentes máximas calculadas nas imediações de uma central nuclear PWR de 1000 MWe devidas à descarga de iodo radioativo	36
3.1 - Dados sobre ^{131}I para crianças de seis meses de idade e para adultos	49
4.1 - Efeito de diferentes gases sobre as características de adsorção do zeólito de prata	86
6.1 - Critérios de segurança para os filtros de iodo	121

7.1 - Características de agentes de teste de filtros de iodo "in-situ"	159
8.1 - Comportamento do carvão GC na remoção do iodo elementar com variação de umidade relativa do ar	181
8.2 - Comportamento do carvão GC na remoção do iodo elementar com variação de temperatura do ar ..	182
8.3 - Comportamento do carvão GC na remoção do iodo elementar com variação de velocidade superficial do ar/tempo de residência do ar	183

S U M Á R I O

CAPÍTULO	PÁGINA
I - INTRODUÇÃO	20
II - ASPECTOS RADIOLÓGICOS DA DESCARGA DO IODO RADIOA TIVO NA ATMOSFERA	26
2.1 - Introdução	27
2.2 - Fontes potenciais de liberação de iodo ra dioativo em centrais nucleares PWR	28
2.2.1 - Liberação no refrigerante do rea- tor	28
2.2.2 - Liberação da central	29
2.3 - Quantidades liberadas no meio ambiente	33
2.4 - Guias Regulatórios e recomendações para o controle de descargas do iodo radioativo	34

III - ASPECTOS RADIOLÓGICOS E IMPACTO AMBIENTAL DAS FORMAS DE ICDO	41
3.1 - Introdução	42
3.2 - As formas do iodo	42
3.3 - Aspectos radiológicos e impacto ambiental	46
IV - MATERIAIS FILTRANTES DE IODO	51
4.1 - Introdução	52
4.2 - Carvão ativo	52
4.2.1 - Remoção do iodo elementar pelo carvão ativo	60
4.2.1.1 - Influência da concentração	63
4.2.1.2 - Influência da velocidade superficial (tempo de residência)	64
4.2.1.3 - Influência da temperatura	64
4.2.1.4 - Influência da umidade relativa	65
4.2.2 - Remoção do iodeto de metila pelo carvão ativo	66
4.2.2.1 - Influência da concentração	74
4.2.2.2 - Influência da velocidade superficial (tempo de residência)	75
4.2.2.3 - Influência da temperatura	76
4.2.2.4 - Influência da umidade relativa	77

CAPÍTULO	PÁGINA
4.2.3 - Remoção do ácido hipiodoso pelo carvão ativo	82
4.3 - Adsorventes inorgânicos	83
V - PROBLEMAS DO CARVÃO ATIVO	90
5.1 - Introdução	91
5.2 - Envelhecimento	91
5.3 - Temperatura de ignição	98
5.4 - Envenenamento	101
5.5 - Efeitos das radiações	104
5.6 - Dessorção	109
VI - SISTEMAS DE FILTRAÇÃO DO ICDO RADIOATIVO "IN- -SITU"	113
6.1 - Introdução	114
6.2 - Filtros de iodo	114
6.2.1 - Componentes de um filtro de iodo e sua disposição	114
6.2.2 - Recomendações para o projeto dos sistemas de filtração de iodo	116
6.2.3 - Considerações de segurança	119
6.2.4 - Tipos de filtros de iodo com car vão ativo	120
6.3 - Comportamento dos filtros de iodo com car vão ativo	130
6.3.1 - Em centrais nucleares PWR sob con dições normais	130
6.3.2 - Em centrais nucleares PWR sob con dições de acidente	132
6.3.3 - Princípios de ventilação	135
6.3.4 - Sistemas de filtração de iodo em operações normais e após acidentes	137

CAPÍTULO	PÁGINA
VII - TESTES DE FILTROS DE IODO COM CARVÃO ATIVO	141
7.1 - Introdução	142
7.2 - Testes em escala de laboratório	145
7.2.1 - Recomendações quanto à qualificação das características físicas do carvão ativo	145
7.2.2 - Condições de teste do carvão ativo	145
7.2.3 - Filtros de controle	148
7.3 - Testes "in-situ"	155
7.3.1 - Introdução	155
7.3.2 - Agentes de teste	156
7.3.3 - Testes "in-situ" com iodeto de metila marcado com iodo radioativo	158
7.3.4 - Testes "in-situ" com Freon	163
VIII - PARTE EXPERIMENTAL	168
8.1 - Introdução	169
8.2 - Descrição do equipamento	170
8.3 - Medidas	178
8.4 - Análise dos resultados	180
IX - CONCLUSÕES	188
APÊNDICE 1 - Definições e conceitos	193
APÊNDICE 2 - Modelos matemáticos de adsorção	202
BIBLIOGRAFIA	222

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nas centrais nucleares e nas usinas de reprocessamento do combustível são produzidos isótopos do iodo, produtos de fissão, em quantidades consideráveis. Durante a operação normal da central ocorre o escapamento de iodo para o refrigerante, devido a defeitos do revestimento do elemento combustível. Pequenas fugas do refrigerante podem levar ao espalhamento do iodo na atmosfera. No projeto e na escolha do local de uma central nuclear é de fundamental importância considerar a liberação do iodo em casos de acidente. Durante o reprocessamento a remoção do revestimento e a dissolução do elemento combustível também conduzem à liberação do iodo.

O ^{131}I é o isótopo mais importante nas centrais, operando normalmente ou em condições de acidente. O ^{129}I , cuja meia-vida é de dezesseis milhões de anos, está presente em pequenas quantidades no combustível. Seu controle é mais importante nas usinas de reprocessamento, quando o combustível é resfriado por longos períodos e a atividade do ^{131}I se

torna muito baixa. Os outros isótopos do iodo são de menor importância por causa de suas meias-vidas curtas.

O iodo radioativo pode ser encontrado sob diferentes formas. As mais abundantes são o iodo elementar (I_2) e o iodeto de metila (CH_3I). Aparece também na forma de partículas ou como vapor.

Devido à sua volatilidade, o iodo radioativo pode ser liberado facilmente para o meio ambiente e concentrado no ar, na vegetação, na água e no leite. A ingestão do iodo por meio do leite ou de alimentos contaminados e, ainda, a inalação do ar contendo iodo concentra os radionuclídeos na tireóide.

Atualmente a remoção do iodo é feita, preferencialmente, com sistemas de filtração contendo adsorventes sólidos, em especial o carvão ativo impregnado. O carvão ativo é de alta eficiência na remoção do iodo elementar, e quando impregnado com sais de iodo ou com a trietilenodiamina possibilita a obtenção de fatores de descontaminação elevados para o iodeto de metila.

Têm sido realizados estudos para verificar como a temperatura do ar de arraste, sua umidade relativa, a concentração dos compostos de iodo, a espessura do filtro, a velocidade superficial do ar e o tempo de residência do ar no leito adsorvente influenciam a eficiência de remoção do carvão ativo. Também têm sido investigadas as influências das características físicas do carvão base e do tipo de impregnante (ou impregnantes), bem como da relação entre as quantidades de impregnante e carvão, no comportamento do carvão ativo. Os adsorventes inorgânicos também estão sendo estudados como materiais filtrantes de iodo.

Embora a capacidade do carvão ativo para a remoção do iodo seja maior que a dos outros materiais adsorventes, ele apresenta como grave desvantagem a possibilidade de ignição em temperaturas elevadas, quando em contacto com gases oxidantes. Sua eficiência de remoção pode sofrer uma redução sensível com o tempo, quando exposto continuamente ao fluxo de ar, e/ou motivada pela adsorção de poluentes. Os es

tudos dos efeitos da radiação sobre a remoção do iodo pelo carvão ativo revelaram que são formados iodetos orgânicos quando um sistema composto de iodo elementar, carvão e ar úmido é exposto a um campo de intensa radiação gama. Sabe-se, também, que o carvão ativo pode apresentar dessorção, isto é, perda de material removido.

O filtro de iodo é o equipamento de filtração mais empregado na atualidade. Destina-se à remoção do iodo gasoso, em suas diferentes formas, e de aerossóis de iodo. As partes componentes do filtro são projetadas obedecendo-se critérios de segurança e recomendações de operação. Os filtros de iodo usados atualmente no tratamento do ar de exaustão e do ar de recirculação de centrais nucleares usam quase exclusivamente o carvão ativo impregnado. Há variações nos tipos de filtros, sendo mais comuns os filtros do tipo recipiente de leito profundo sem juntas de vedação e os filtros do tipo cela.

A verificação do comportamento do filtro de iodo, assim como do material filtrante, é feita por meio de testes "in-situ" e de laboratório. Os testes "in-situ" são realizados com equipamentos de escala normal; fornecem informações sobre o comportamento mecânico do filtro e, em certos casos, dados sobre a atuação do material filtrante. Os testes de laboratório destinam-se à determinação das variações no comportamento do material filtrante com o tempo, estabelecendo o período apropriado para a sua troca por uma carga nova.

Este trabalho se restringe basicamente aos estudos que visam a remoção do iodo radioativo em centrais nucleares do tipo PWR. Em princípio, propõe-se demonstrar a exequibilidade de testes, no Brasil, de filtros de iodo das futuras centrais nucleares brasileiras. Inclui a dissertação sobre vários assuntos pertinentes ao problema e uma parte experimental compreendendo o projeto, a construção e a operação de um equipamento para testes de eficiência de materiais filtrantes de iodo, em escala de laboratório.

No capítulo 2 são caracterizados, sob o aspecto radiológico, a importância relativa dos isótopos do iodo, as fontes potenciais e as quantidades de iodo liberadas de cen

trais nucleares PWR. Relacionam-se os Guias Regulatórios e as recomendações para o controle de descargas do iodo radioativo. No capítulo seguinte são especificadas as diferentes formas em que o iodo radioativo pode ser encontrado e a importância radiológica de cada forma.

O quarto capítulo evidencia a importância do carvão ativo na remoção das formas do iodo, mostrando o seu comportamento para as mais abundantes, em diferentes condições de operação. Em seguida, o carvão é comparado com outros materiais adsorventes de iodo. No quinto capítulo são relacionadas as desvantagens do carvão ativo na remoção do iodo radioativo e as condições em que são mais significativas. Esse capítulo compara, ainda, carvões base de diferentes tipos e/ou impregnantes em função do envelhecimento e envenenamento do carvão, da temperatura de ignição, dos efeitos das radiações na remoção do iodo e da dessorção do iodo retido.

No capítulo 6 são descritas as partes componentes de um filtro de iodo e indicada a disposição relativa de cada componente no filtro. É feito um comentário sobre as recomendações para o projeto dos sistemas de filtração, abordando as considerações de segurança. São descritos os tipos de filtros de iodo com carvão ativo mais comumente usados. É feito, também, um estudo dos sistemas de filtração de iodo e do seu comportamento em centrais nucleares PWR, sob condições normais e de acidentes. São comparados os sistemas de remoção do iodo de ventilação direta com os que se baseiam no princípio de recirculação do ar. No sétimo capítulo descrevem-se os testes de filtros de iodo com carvão ativo em escala de laboratório e "in-situ". São comparadas as vantagens e desvantagens dos agentes de teste mais usados; em especial, do iodeto de metila marcado com o iodo radioativo e dos freons.

A parte experimental é tratada no oitavo capítulo. Faz-se a descrição do equipamento, mostrando os detalhes mais importantes. Descrevem-se as condições de realização dos testes e analisam-se os resultados obtidos.

Foram incluídos dois apêndices. O primeiro contém as definições e a conceituação de termos e expressões usuais

em assuntos relativos ao problema do iodo. O outro discute modelos matemáticos representativos da adsorção do iodo gasoso no carvão ativo.

Não se fez um tratamento estatístico mais rigoroso dos dados experimentais porque isso pareceu inoportuno, visto que não houve interesse em comparar tipos de carvão. O material estudado foi escolhido arbitrariamente com o único objetivo de executar os testes em laboratório.

CAPÍTULO II

ASPECTOS RADIOLÓGICOS DA DESCARGA DO IODO RADIOATIVO
NA ATMOSFERA

2.1 Introdução

Os pesquisadores em filtros de iodo concordam que o ^{131}I ($T_{1/2} = 8,04\text{d}$) é o isótopo mais importante em uma central nuclear, operando normalmente ou em condições de acidente, do ponto de vista de segurança do meio ambiente e dos indivíduos que nele vivem. O ^{133}I ($T_{1/2} = 21\text{h}$) também requer atenção especial no cálculo de exposição à radiação; é importante quanto à incorporação por inalação. O ^{132}I ($T_{1/2} = 2,4\text{h}$), ^{134}I ($T_{1/2} = 52\text{min}$) e o ^{135}I ($T_{1/2} = 6,6\text{h}$) são de menor importância, devido às suas meias-vidas curtas. O ^{129}I ($T_{1/2} = 1,6 \times 10^7\text{a}$) é importante, para propósitos de proteção contra radiações, somente em usinas de reprocessamento.

A concentração dos isótopos de iodo, produzidos na fissão em reatores a água leve com taxa de combustão de 33000 MW.d/t, e com resfriamento durante 150d, segundo CHESNE et alii¹, DALY et alii², e Russel e Hahn (apud STAPLES et alii³), é de 0,04 Ci/t para o ^{129}I e de 2,2 Ci/t para o ^{131}I [1].

Estes radionuclídeos, sendo liberados das instala

ções nucleares, podem se concentrar no ar, na vegetação e no leite, vindo posteriormente a instalarem-se na tireóide.

2.2 Fontes potenciais de liberação de iodo radioativo em centrais nucleares PWR

2.2.1 Liberação no refrigerante do reator

De acordo com WILHELM⁴ o núcleo de um reator de 1000 MWe, após alcançar o seu equilíbrio radioativo, conterá aproximadamente $7,5 \times 10^7$ Ci de ^{131}I e $1,7 \times 10^8$ Ci de ^{133}I . Uma parte desse iodo escapa para o refrigerante primário devido a defeitos no revestimento do elemento combustível.

O refrigerante conterá, provavelmente, até 1% do iodo existente no espaço entre as pastilhas e o revestimento do combustível. Em operação normal a atividade no refrigerante, devida ao iodo radioativo, alcança uns poucos Ci/m³.

A atividade específica resultante do ^{131}I do refrigerante primário de reatores PWR fica em torno de 0,1 a 0,2 Ci/m³ de ^{131}I , em períodos de revisão ou de operação normal.

A passagem do fluxo de refrigerante primário através de sistemas de purificação é uma maneira eficaz de reduzir a atividade para uma determinada taxa de liberação do núcleo do reator.

As liberações de iodo que resultam de falhas do reator, por exemplo do superaquecimento dos elementos combustíveis com danos extensivos ao revestimento, são extremamente raras, mas a quantidade liberada do combustível pode ser considerável. Em tais casos, o iodo descarregado na atmosfera deverá ser reduzido a uma fração mínima praticável por meio de sistemas contendo materiais adsorventes [5].

2.2.2 Liberação da central

WILHELM⁴ distingue três caminhos pelos quais os radionuclídeos podem ser liberados de uma central PWR:

- pelo gás de descarga do circuito primário;
- pelo gás de descarga do circuito secundário e
- pelo ar de exaustão dos sistemas de ventilação do edifício.

O gás de descarga do refrigerante primário passa por um sistema de tratamento que tem conexão com os gases do tanque de controle volumétrico, dos lavadores, do sistema de armazenamento de água de refrigeração do reator, do tanque de armazenamento de ácido bórico, do tanque de alívio do pressurizador, e com os efluentes líquidos do evaporador e do tanque de dreno. Para reduzir a atividade descarregada no ar de exaustão do sistema de tratamento do gás de descarga do refrigerante primário instalam-se tanques de decaimento, ou então as liberações são feitas por meio de leitos de carvão a tivo.

A radioatividade contida no refrigerante primário pode passar para o refrigerante secundário através de fugas dos geradores de vapor. Deste modo, pode haver liberação de iodo junto com os gases removidos do condensador da turbina. Além disso, os sólidos precipitados pela evaporação de líquido são removidos continuamente do gerador de vapor e jogados em um tanque de purga. Uma parte do iodo pode ser liberada com os gases de saída do tanque de purga e a outra fração per manecer na água residual e passar para o sistema de tratamento de rejeitos líquidos.

Quando as válvulas de segurança do circuito secundário são acionadas, e em caso de "blowdown" do circuito secundário devido a um acidente, pode haver considerável exposição do meio ambiente, especialmente se o vapor for liberado a cima do teto do edifício da turbina.

As fugas do circuito primário podem resultar, prin cipalmente, na contaminação do ar dos compartimentos da cen-

tral. Os filtros do ar de recirculação interna e os filtros do ar de exaustão são capazes de reduzir drasticamente os níveis de radioatividade existentes. Além disto, a maior fração do iodo fica junto com o condensado nos refrigeradores do ar de recirculação dos compartimentos da central. A piscina de estocagem de elementos combustíveis pode contaminar o ar dos compartimentos de operação. O ar da contenção e das salas dos sistemas auxiliares também pode tornar-se contaminado.

A radioatividade do iodo, liberada por unidade de tempo, em diversas seções da contenção foi medida durante uma semana sob condições de operação normal. As razões entre a radioatividade liberada dos compartimentos da central, compartimentos de operação, contenção e sistemas auxiliares foram de 1:0,2:0,05:0,09, respectivamente. O filtro de iodo reduziu o iodo liberado junto com o ar de exaustão dos compartimentos da central por um fator de descontaminação de 85.700, tornando-o a menor fonte de radioatividade liberada pela chaminé [4].

THOMASSON⁶ considera que a única fonte potencial de liberação contínua de iodo em PWRs é o sistema de ventilação do edifício auxiliar. Este edifício contém o sistema de controle químico e volumétrico, os sistemas de reciclagem e regeneração térmica de boro, os sistemas de tratamento de rejeitos líquidos e gasosos e a área de estocagem de combustíveis irradiados.

A Figura 2.1 mostra as fontes potenciais e os locais onde ocorre a liberação de iodo em PWRs. Os sistemas de controle de iodo de uma central nuclear PWR típica são ilustrados na Figura 2.2.

Segundo ele, para se fazerem estimativas realísticas das descargas de ^{131}I de LWRs é necessário considerar:

- sua concentração no refrigerante;
- as taxas de fuga do refrigerante para a contenção, do edifício auxiliar, dos geradores de vapor, do edifício do reator e do edifício da turbina;
- a pressão e a temperatura do fluido em vazamento;
- as condições de operação do gerador de vapor;

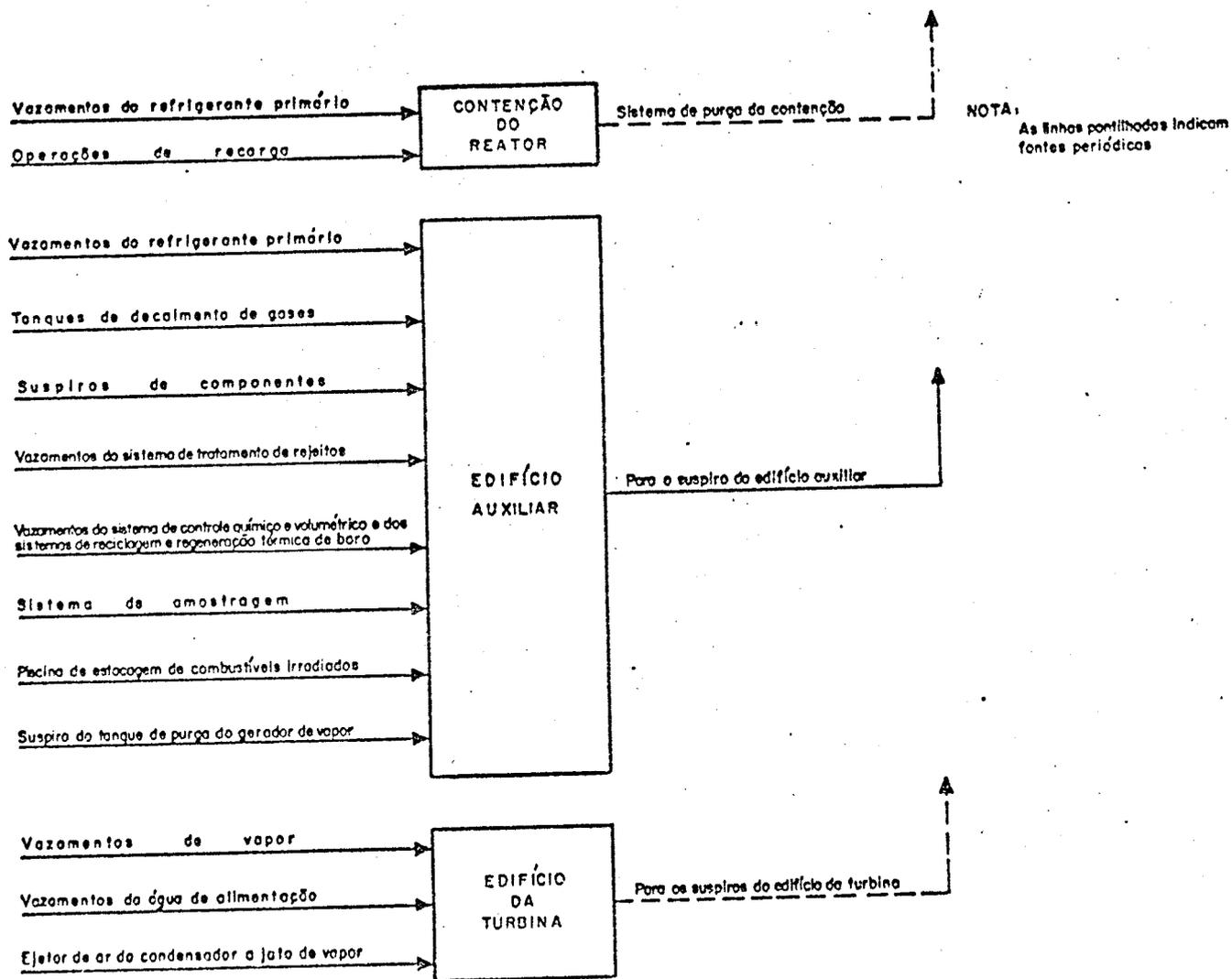


FIGURA 2.1

FONTES DE LIBERAÇÃO DE IODO DE REATORES A ÁGUA PRESSURIZADA [6]

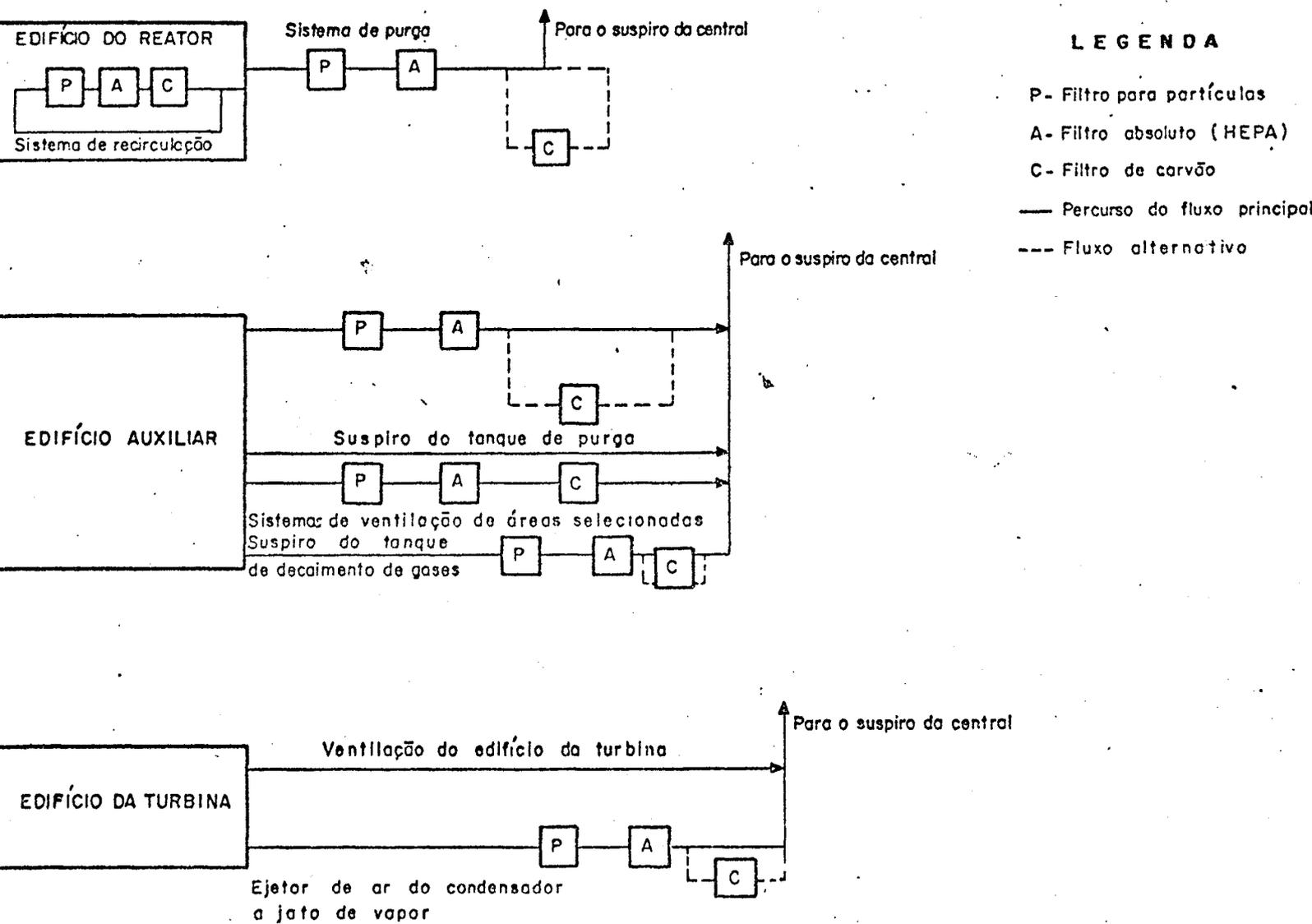


FIGURA 2.2 - SISTEMAS DE CONTROLE DO IODO DO REATOR A ÁGUA PRESSURIZADA [6]

- a concentração de iodo nos efluentes;
- as taxas de fluxo da exaustão e
- as eficiências dos filtros de iodo "in-line".

2.3 Quantidades liberadas no meio ambiente

Em 1974, DALY et alii², do New York Department of Health, juntamente com o New York State Department of Environmental Conservation, desenvolveram um programa para estabelecer as quantidades de ^{129}I existentes no leite e na água de locais próximos a uma usina de reprocessamento.

Segundo eles, uma usina de reprocessamento capaz de reprocessar 3t de combustível por dia (correspondentes à geração de 40000 Mwd) libera aproximadamente 120 mCi/d de ^{129}I durante a dissolução e o subsequente processamento do combustível.

Para a determinação de ^{129}I no leite e na água foram analisadas 95 amostras de leite obtidas de treze fazendas situadas nas imediações da Nuclear Fuel Services, Inc. (NFS), uma usina de reprocessamento de elementos combustíveis gastos, instalada em West Valley, Nova Iorque. Também foram analisadas 111 amostras de água, coletadas nos arroios Buttermilk e Cattaraugus, onde os rejeitos líquidos de baixo nível da usina NFS são descarregados. As amostras de água de Buttermilk foram tomadas a aproximadamente 3 km de distância da usina NFS e a 0,5 km acima da sua confluência com o arroio Cattaraugus. As amostras de água de Cattaraugus foram coletadas a aproximadamente 3 km abaixo da sua confluência com o arroio Buttermilk.

Observaram que as amostras de leite coletadas mais próximas da usina NFS apresentaram níveis mais elevados no conteúdo de ^{129}I do que as amostras dos locais mais distantes. Observaram, também, que as concentrações de ^{129}I nas amostras de água de Buttermilk (mais próximo da usina NFS) chegaram a alcançar 7,7 pCi/l, enquanto que a maior parte das amostras coletadas em Cattaraugus apresentaram concentrações

abaixo de 0,3 pCi/l.

THOMASSON⁶, em 1972, fez estimativas das quantidades de ^{131}I que são liberadas de centrais PWR. A Tabela 2.1 mostra as taxas de liberação anual do ^{131}I previstas por ele em vários pontos de uma central PWR de 1180 MWe.

A Tabela 2.2 mostra as doses equivalentes máximas calculadas nas imediações de centrais nucleares PWR de 1000 MWe, devidas à emissão de ^{131}I e ^{133}I , publicadas por WILHELM⁴ em 1977. Alguns parâmetros que formaram as bases do cálculo das doses equivalentes foram: fator de dispersão atmosférico médio anual (\bar{X}/Q) de $3,3 \times 10^{-7} \text{ s/m}^3$ para um rio local, chaminé de 100m de altura e impacto local a 0,8 km de distância da central. As taxas de doses na tireóide seriam relativamente altas na ausência de sistemas de retenção especiais.

O apêndice I do 10 CFR Part 50 estabelece o limite de dose nas imediações de uma central nuclear, nos Estados Unidos, em 15 mrem/a. Considerando-se as hipóteses básicas estabelecidas na Tabela 2.2 este limite pode ser mantido, em uma central nuclear PWR, instalando-se filtros de iodo para o tratamento do ar de recirculação interna da contenção, ar de escape da contenção e sistemas auxiliares, além das medidas adicionais indicadas. A Figura 2.3 representa a concepção da ventilação de uma central PWR moderna [4].

2.4 Guias Regulatórios e recomendações para o controle de descargas do iodo radioativo

As bases aceitas internacionalmente para os guias que visam o controle das descargas do iodo radioativo durante uma operação normal são as recomendações da Comissão Internacional de Proteção Radiológica (International Commission on Radiological Protection, ICRP), observando-se os limites de dose anuais para a tireóide de indivíduos do público e as doses máximas permissíveis para a tireóide de trabalhadores ocupacionais. Não há nenhuma exigência do ICRP quanto ao con-

TABELA 2.1

TAXAS CALCULADAS DE LIBERAÇÃO ANUAL DE ^{131}I DE UMA CENTRAL PWR [6]

Sistema de controle adicionado	Edifício auxiliar (Ci/a)	Purgas da contenção (Ci/a)	Tanque de purga do gerador de vapor (Ci/a)	Ejetor de ar do condensador a jato de vapor (Ci/a)	Total (Ci/a)
Nenhum	0,1	0,3	0,38	0,15	0,93
Filtros de carvão do edifício auxiliar	0,001	0,3	0,38	0,15	0,83
+ Filtros de carvão para a purificação da contenção	0,001	0,003	0,38	0,15	0,53
+ Filtros de carvão para o suspiro do tanque de purga	0,001	0,015	0,004	0,15	0,17
+ Filtros de carvão para o ejator de ar do condensador a jato de vapor	0,001	0,003	0,004	0,002	0,01

TABELA 2.2.

DOSES EQUIVALENTES MÁXIMAS CALCULADAS NAS IMEDIAÇÕES DE UMA CENTRAL NUCLEAR PWR DE 1000 MWe
 DEVIDAS À DESCARGA DE IODO RADIOATIVO [4]

(hipótese: todo o iodo está presente na sua forma elementar)

Sistemas de redução da radioatividade liberada	^{131}I (Ci/a)	^{133}I (Ci/a)	Taxa de dose na tireóide devida ao iodo radioativo (mrem/a)
Nenhum (exceto o sistema de tratamento de rejeitos gasosos ^b)	0,76	0,31	284
Filtros de carvão ativo do ar de recirculação da contenção	0,52	0,28	197
Purga do gerador de vapor para o condensador principal	0,24	0,11	91
Purificação da contenção e do edifício auxiliar através de filtros de carvão ativo de leito estreito (FD = 10)	0,088	0,05	33
Adsorvente de carvão ativo para o ejetor de ar do condensador a jato de vapor	0,043	0,022	16

continua

TABELA 2.2

DOSES EQUIVALENTES MÁXIMAS CALCULADAS NAS IMEDIAÇÕES DE UMA CENTRAL NUCLEAR PWR DE 1000 MWE

DEVIDAS À DESCARGA DE IODO RADIOATIVO [4]

(hipótese: todo o iodo está presente na sua forma elementar)

Sistemas de redução da radioatividade liberada	^{131}I (Ci/a)	^{133}I (Ci/a)	Taxa de dose na tireóide devida ao iodo radioativo (mrem/a)
Purificação da contenção e do edifício auxiliar através de filtros de carvão ativado de leito profundo (FD = 100)	0,027	0,016	10
Limpeza com vapor de todas as válvulas > 6,4cm de diâmetro	0,011	0,0065	4,2
Limpeza com vapor de juntas de vedação da turbina	0,0105	0,006	4,0

a Taxa de dose equivalente máxima individual para a tireóide. Todas as vias de exposição são levadas em consideração, com o cálculo da "média individual" para a incorporação. O leite foi obtido de locais distribuídos uniformemente em torno de uma central nuclear, até a distância máxima de 80 km.

b Hipótese: o iodo radioativo dos gases do sistema primário é removido efetivamente pelo sistema de tratamento de rejeitos gasosos.

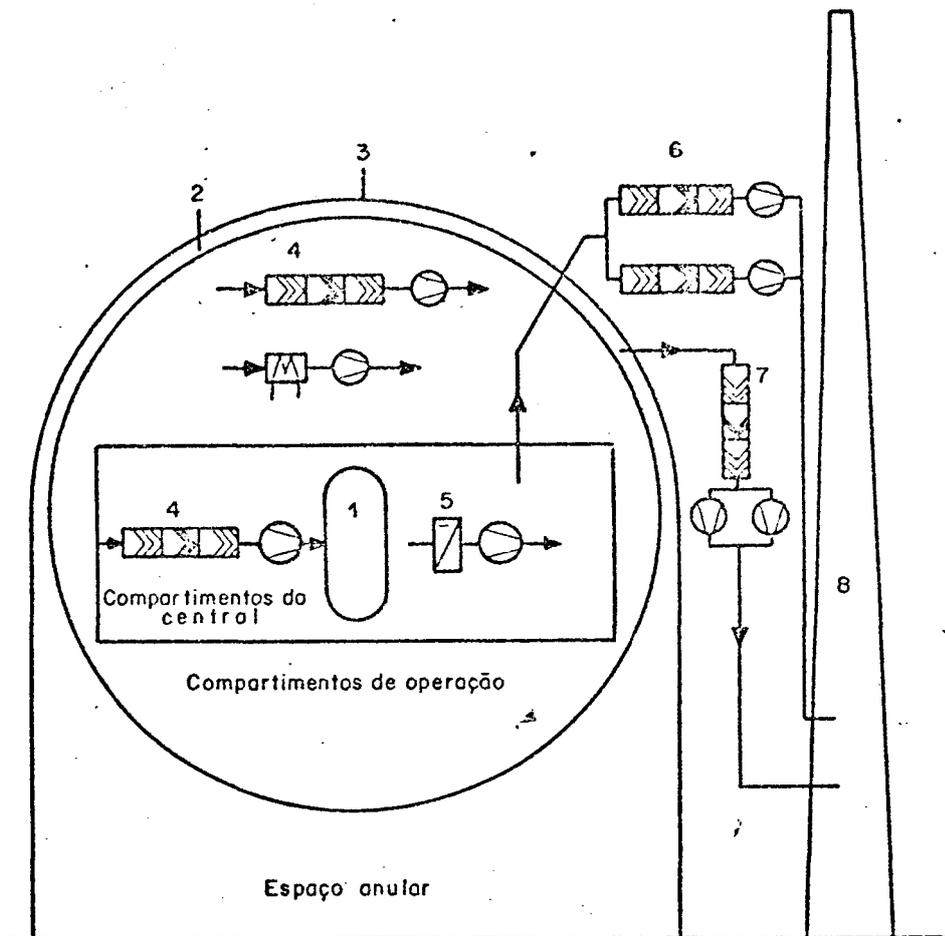


FIGURA 2.3-CONCEITO DE VENTILAÇÃO DE UMA CENTRAL PWR MODERNA
(DIAGRAMA SIMPLIFICADO) [4]

- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | Vaso do reator | 6 | Sistema de purificação de compartimentos da central com filtros do ar de exaustão |
| 2 | Contenção | 7 | Sistema de purificação do espaço anular com filtros de emergência padronizados para ar de exaustão |
| 3 | Blindagem de concreto | 8 | Chaminé |
| 4 | Sistema de filtração do ar de recirculação interna | | |
| 5 | Sistema de refrigeração do ar de recirculação interna | | |

trole sobre a exposição do público, devido a descargas controladas, por um período de tempo menor do que um ano [5].

Nos Estados Unidos existem os Guias de Proteção contra a Radiação (Radiation Protection Guides, RPGs) e no Reino Unido os Limites Derivados do Trabalho (Derived Working Limits, DWLs); em ambos os casos, os guias são para as descargas controladas. Para os casos de descargas acidentais existem os Guias de Ação Protetora (Protection Action Guides, PAGs) e os Níveis de Referência de Emergência (Emergency Reference Levels, ERLs), nos Estados Unidos e no Reino Unido, respectivamente [5].

O USAEC Regulatory Guide 1.42 [7] estabelece que a quantidade total calculada de iodo radioativo liberado de uma LWR não deve resultar em uma dose anual para a tireóide de um indivíduo do público acima de 15 mrem. Estabelece também que a quantidade total anual calculada de ^{131}I em um local próximo de uma LWR não deve exceder a 1 Ci.

Segundo YARBRO et alii⁸ os regulamentos mais recentes limitam especificamente a liberação de ^{129}I em 5×10^{-3} Ci/ (GWe.a). Para uma usina de reprocessamento, corresponde a um fator de descontaminação de aproximadamente 300 para o ^{129}I .

De acordo com BELVIN et alii⁹ nos Estados Unidos a concentração máxima permissível de ^{131}I no ar é de $1,4 \times 10^{-13}$ $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ para a dose por inalação.

O 10 CFR Part 50 exige que os sistemas de filtração sejam incluídos no projeto das unidades de uma central nuclear para efetuar o controle dos materiais radioativos liberados nos efluentes gasosos durante a operação normal da central. Além disso, devem ser empregados meios convenientes para assegurar que a liberação de material radioativo em áreas não restritivas, durante a operação normal da central, seja mantida tão baixa quanto o praticável. Exige, também, que a dose anual devida ao iodo radioativo, liberado no ar por uma central nuclear PWR, não deve exceder a 15 mrem para qualquer órgão de um indivíduo [10].

A USNRC¹⁰ apresenta os projetos, os testes, e os critérios de manutenção dos sistemas de filtração do ar de exaustão da ventilação de centrais nucleares PWR, em concordância com as exigências contidas no 10 CFR Part 50. Este guia só se aplica aos sistemas destinados à remoção dos materiais radioativos liberados durante a operação da central em situação normal.

CAPÍTULO III

ASPECTOS RADIOLÓGICOS E IMPACTO AMBIENTAL DAS FORMAS DE IODO

3.1 Introdução

O iodo pode ser liberado para a atmosfera sob diferentes formas. As mais importantes são o iodo elementar (I_2) e o iodeto de metila (CH_3I).

Devido à sua volatilidade, o iodo radioativo pode ser liberado facilmente para o meio ambiente e concentrar-se no ar, na vegetação, na água e no leite.

A ingestão do iodo por meio do leite ou de alimentos contaminados e, ainda, a inalação do ar contendo iodo, concentra os radionuclídeos na tireóide.

3.2 As formas do iodo

O iodo radioativo nas instalações nucleares se apresenta como vapor ou como compostos adsorvidos em partículas. As formas químicas mais abundantes são o iodo elemen-

tar (I_2) e o iodeto de metila (CH_3I), ocorrendo também como iodeto de hidrogênio (HI) e ácido hipoiódoso (HOI). O iodo e lementar e o iodeto de metila são as formas mais importantes com relação ao projeto dos sistemas de monitoração do iodo [5, 11, 12].

De acordo com ADAMS e ACKLEY¹³ anteriormente a 1962 os métodos de remoção do iodo eram dirigidos para a remoção do iodo elementar e do iodo adsorvido em partículas (aerossóis). O iodo, na forma de iodeto de hidrogênio, também recebeu alguma consideração. MEGAW e MAY¹⁴, em 1962, observaram a formação de um composto de iodo designado "composto Y". Mais tarde, em 1963, Eggleton e Atkins (apud CARTAN et alii¹⁵) identificaram este composto como sendo o iodeto de metila.

Como o iodo é um elemento quimicamente muito reativo, deve-se esperar que ele forme logo compostos quando liberado em sua forma elementar. Assim, a reação entre iodo e metano, sempre presente no ar em pequenas quantidades, origina o iodeto de metila [16]. Deve-se esperar uma reação particularmente completa quando houver excesso de metano em relação ao iodo e quando forem formados radicais orgânicos devido à presença de fortes campos de radiação [17].

Conforme Furrer e Kaempffer (apud WILHELM⁴) a fração de compostos orgânicos de iodo existentes normalmente no ar é da ordem de poucos mg/m^3 e no ar ambiental de instalações nucleares podem ser encontrados em diversas ordens de grandeza, provenientes de vapores de lubrificantes e de solventes. Nos filtros do ar de exaustão de compartimentos da central foram encontrados carvões ativos contendo acima de 11% do seu peso em solventes, indicando uma fração muito alta ($>>10 mg/m^3$). Bennet et alii (apud WILHELM⁴) afirmam que além da reação entre o iodo elementar e os compostos orgânicos na forma de vapor, o iodo adsorvido em superfícies pode reagir com substâncias orgânicas, como p. ex., óleos, graxas, tintas de pinturas, formando compostos de fácil dessorção.

O iodo sofre hidrólise em solução aquosa, com formação de ácido hipoiódoso:

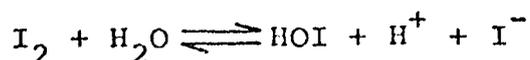
tar (I_2) e o iodeto de metila (CH_3I), ocorrendo também como iodeto de hidrogênio (HI) e ácido hipoiódoso (HOI). O iodo e lementar e o iodeto de metila são as formas mais importantes com relação ao projeto dos sistemas de monitoração do iodo [5, 11, 12].

De acordo com ADAMS e ACKLEY¹³ anteriormente a 1962 os métodos de remoção do iodo eram dirigidos para a remoção do iodo elementar e do iodo adsorvido em partículas (aerossóis). O iodo, na forma de iodeto de hidrogênio, também recebeu alguma consideração. MEGAW e MAY¹⁴, em 1962, observaram a formação de um composto de iodo designado "composto Y". Mais tarde, em 1963, Eggleton e Atkins (apud CARTAN et alii¹⁵) identificaram este composto como sendo o iodeto de metila.

Como o iodo é um elemento quimicamente muito reativo, deve-se esperar que ele forme logo compostos quando liberado em sua forma elementar. Assim, a reação entre iodo e metano, sempre presente no ar em pequenas quantidades, origina o iodeto de metila [16]. Deve-se esperar uma reação particularmente completa quando houver excesso de metano em relação ao iodo e quando forem formados radicais orgânicos devido à presença de fortes campos de radiação [17].

Conforme Furrer e Kaempffer (apud WILHELM⁴) a fração de compostos orgânicos de iodo existentes normalmente no ar é da ordem de poucos mg/m^3 e no ar ambiental de instalações nucleares podem ser encontrados em diversas ordens de grandeza, provenientes de vapores de lubrificantes e de solventes. Nos filtros do ar de exaustão de compartimentos da central foram encontrados carvões ativos contendo acima de 11% do seu peso em solventes, indicando uma fração muito alta ($>>10 mg/m^3$). Bennet et alii (apud WILHELM⁴) afirmam que além da reação entre o iodo elementar e os compostos orgânicos na forma de vapor, o iodo adsorvido em superfícies pode reagir com substâncias orgânicas, como p. ex., óleos, graxas, tintas de pinturas, formando compostos de fácil dessorção.

O iodo sofre hidrólise em solução aquosa, com formação de ácido hipoiódoso:



O ácido hipoiódoso sofre muito pouca dissociação, e de acordo com estudos mais recentes, ele pode existir também na fase de vapor. Portanto, é perfeitamente possível que a geração de iodo elementar em solução aquosa favoreça a liberação de ácido hipoiódoso da solução. Apesar de que não se tenha, até o momento, nenhuma prova direta da presença do ácido hipoiódoso nos vapores, há várias reações que parecem indicá-la nos gases de saída e no ar de exaustão [15, 18].

Segundo Weiss et alii (apud WILHELM⁴) deve-se esperar a ocorrência de iodeto de hidrogênio sob condições reductoras. O iodo produzido na fissão também pode ocorrer na forma de partícula. As partículas (aerossóis) podem consistir de compostos de iodo com pressões de vapor muito baixas, p. e., como iodetos metálicos, ou de outros materiais que contenham o iodo adsorvido. As gotículas de aerossóis também podem conter o iodo ou absorvê-lo; este processo pode contribuir significativamente no transporte do iodo radioativo contido no ar para a superfície da terra.

Argumentam Postma e Zavadoski (apud WILHELM⁴) que, devido às suas concentrações extremamente baixas no ar de exaustão e no ar ambiental de centrais nucleares, e às pressões parciais de vapor relativamente altas, o iodo na sua forma elementar e como iodeto de metila ocorre praticamente apenas como vapor. O mesmo deve ocorrer com outros iodetos de alquila mais pesados. Porém, nem todos estes compostos de iodo radioativo existentes como vapor foram identificados. Porque o iodo é altamente reativo, especialmente na presença de radicais induzidos por radiações, deve-se esperar um grande número de seus compostos que, entretanto, incluiriam provavelmente uma fração muito pequena da quantidade total liberada.

Podem-se distinguir as diferentes formas de iodo radioativo existentes no ar, com base nas suas propriedades físicas e químicas. Em aplicações de segurança nuclear, as

propriedades mais importantes são a tendência a se ligar à superfície dos materiais e o coeficiente de difusão [19].

A idéia de classificar o iodo radioativo baseando-se na sua tendência em se ligar à superfície dos materiais levou à utilização do "May-Pack". Este amostrador foi desenvolvido por F.G. May da A.E.R.E. (Atomic Energy Research Establishment) e consiste de componentes capazes de distinguir as diferentes formas de iodo. Contém uma peneira de cobre para remover o iodo elementar, um filtro de membrana para remover partículas, papel de filtro carregado com carvão para remover os compostos de iodo de fácil adsorção e carvão granulado para remover os compostos de iodo mais difíceis de serem adsorvidos [19].

De trabalhos realizados por vários pesquisadores verificou-se que o iodo ocorre principalmente na forma de iodo elementar em atmosfera oxidante, durante um acidente do reator. Em atmosfera não oxidante o iodo elementar ocorre em bem menor quantidade. O iodo também foi observado na forma de partículas ou como vapor que seria rapidamente condensado. Verificou-se ainda a liberação do iodeto de metila e seus homólogos mais pesados, do iodeto de hidrogênio e de formas não elementares, não identificadas especificamente, mas que consistiam normalmente das formas precedentes. Em muitos casos menos de um por cento do iodo ocorre como vapor não elementar, mas sob certas condições, especialmente em baixas concentrações de iodo, mais de dez por cento ocorrem nesta forma [19].

Estudos feitos por diversos pesquisadores mostraram a presença de compostos orgânicos de iodo nas usinas de reprocessamento [20].

HALLER e PERKINS²⁰, em 1967, mediram as quantidades dos compostos orgânicos de ¹³¹I liberados na chaminé da usina de reprocessamento do tipo Purex. Mostraram a existência de um largo espectro de iodetos orgânicos radioativos com pontos de ebulição variando do iodeto de metila (42°C) até o iodeto de n-octila (255°C). Como os compostos de maior peso molecular possibilitam inúmeras formas isoméri-

cas, só foram bem identificados os iodetos de metila, etila, n-propila e n-butila. Mostraram também que o ^{131}I na forma de iodeto de metila é o constituinte orgânico liberado em maior quantidade na chaminé, embora suas quantidades relativas, assim como as dos outros constituintes, variem consideravelmente. Estas flutuações nas quantidades relativas dos iodetos orgânicos podem ser devidas às variações na operação da usina de reprocessamento, tais como na composição do combustível, sua taxa de dissolução, temperatura do sistema e tempo de uso do líquido na extração por solvente [20].

HALLER e PERKINS observaram uma concentração relativamente elevada do iodeto de butila, que seria devida à degradação do fosfato de tributila. As quantidades relativamente elevadas, observadas para iodetos orgânicos com ponto de ebulição entre os iodetos de pentila e heptila resultariam, provavelmente, da reação do iodo com as moléculas do solvente.

Têm sido formuladas diferentes hipóteses, em diversos países, a respeito da composição química e física do iodo na contenção, em caso de acidente por perda de refrigerante. Nos Estados Unidos supõe-se consistir de 91% de I_2 , 4% de CH_3I e 5% de aerossóis de iodo [21]. Na República Federal da Alemanha admite-se 85% de I_2 , 10% de CH_3I e 5% de aerossóis de iodo [4].

3.3 Aspectos radiológicos e impacto ambiental

O iodo elementar pode ser adsorvido em partículas submicroscópicas durante ou após a sua descarga para a atmosfera. Todas as formas estão sujeitas à dispersão na atmosfera por processos naturais de turbulência, convecção devido ao calor solar e a outros tipos de aquecimento, movimento pelo vento, etc, e normalmente não se depositam sob a influência da gravidade. Podem se depositar no solo e em outras superfícies, tais como o capim, em taxas que irão depender da forma física e química do iodo e das condições do tempo, incluindo

a velocidade do vento e taxas pluviométricas [5]. Em seguida à dispersão e deposição, o iodo radioativo pode ser inalado e ingerido pelos indivíduos do público. O caminho crítico envolvendo a ingestão pode ser por meio do leite das vacas em áreas produtoras de leite, ou pelo consumo de vegetais em países onde pouco leite é consumido. O caminho crítico envolvendo a inalação pode se aplicar a áreas desertas e a outros locais onde a agricultura e a pecuária não sejam praticadas intensamente. No último caso, os componentes do grupo crítico podem ser os trabalhadores ocupacionais da região. Nas áreas produtoras de leite o grupo crítico pode ser constituído de crianças nos primeiros anos de vida [5].

BUNCH²² fez uma série de estudos sobre o comportamento do iodo elementar e do iodeto de metila, e os efeitos que podem resultar para o meio ambiente, quando são liberados na atmosfera. Os estudos, conhecidos como CERT (Controlled Environmental Radioiodine Tests), foram feitos na National Reactor Testing Station, nos Estados Unidos, e publicados em 1966.

O iodo radioativo liberado na atmosfera pode ser incorporado pelo homem de duas maneiras: através da inalação e por meio da ingestão. No processo da inalação há dois pontos a serem considerados na avaliação da dose potencial: a perda de material sendo transportado pelo ar, devido a sua deposição na superfície, e a retenção e ao metabolismo do material inalado. Na avaliação da dose por ingestão há fatores semelhantes [22].

Demonstrou BUNCH que a velocidade de deposição do CH_3I é de cerca de 0,05% da velocidade de deposição do I_2 , sob as mesmas condições. Portanto, a diluição do iodeto de metila em consequência de sua deposição na superfície é insignificante. A diferença na deposição reduz grandemente o potencial de ingestão do iodeto de metila, uma vez que a contaminação das pastagens com o iodeto de metila seria somente 0,05% da contaminação causada pelo iodo elementar.

De acordo com BUNCH os estudos feitos sobre a incorporação do iodo por inalação em seres humanos têm apresen

tado diferenças no comportamento em função da sua forma (iodo elementar ou iodeto de metila). Acha que estas diferenças parecem estar estreitamente relacionadas com as alterações nas características do material em função da distância.

Para isto, fez estudos para determinar as propriedades físicas do iodo radioativo existente no ar, em função da sua distância à fonte de onde é liberado, demonstrando que o I_2 sofre uma interação rápida com os aerossóis que ocorrem normalmente. As amostras de ar coletadas nos filtros para partículas situados a poucos metros da fonte continham menos de 1% de I_2 , enquanto que nos filtros colocados a mais de 100m da fonte foram encontrados cerca de 50% de I_2 na forma de partículas. O CH_3I não demonstrou este comportamento, não tendo sido retido nos filtros para partículas.

Um grupo de indivíduos do público pode incluir crianças de seis meses de idade. Esta idade pode ser tomada como sendo razoavelmente representativa da situação média sobre o primeiro ano de vida. Quando se considera a inalação, um ano de idade pode ser um pouco mais restritivo do que os seis meses de idade, mas considera-se a diferença insignificante e os valores padrão adotados para as crianças referem-se todos aos seis meses de idade [23]. A Tabela 3.1 mostra estes valores para as crianças de seis meses de idade e para os adultos, determinados pelo ICRP.

O peso da tireóide de crianças de seis meses é considerado como sendo 1,8g e a fração que alcança a tireóide por meio de ingestão é igual a 0,35. Esta fração varia, na prática, entre 0,2 em certas regiões dos Estados Unidos e 0,8 em áreas da Europa onde predomina o bócio, sendo relatados valores de até 0,45 no Reino Unido [23].

O valor para a meia-vida efetiva na tireóide de crianças é de seis dias. Considerou-se como sendo 0,18 MeV a energia efetiva total depositada na tireóide de crianças, por desintegração. Na tireóide do adulto a energia efetiva foi tomada como sendo 0,19 MeV por desintegração [23].

Considerou-se a fração de ^{131}I que alcança o ór-

TABELA 3.1

DADOS SOBRE ^{131}I PARA CRIANÇAS DE SEIS MESES DE IDADE E PARA ADULTOS [23]

Parâmetros considerados	Crianças de 6 meses de idade	Adultos
Peso da tireóide (g)	1,8	20
Fração que alcança a tireóide		
- por ingestão	0,35	0,3
- por inalação	0,75 x 0,35	0,75 x 0,3
Meia-vida efetiva na tireóide (d)	6,0	7,6
Energia efetiva por desintegração (MeV)	0,18	0,19
Leite tomado diariamente (ℓ/d)	0,7	0,5
Taxa de inalação (cm ³ /s)	70	230
Duração equivalente de incorporação através do leite (d)	10	10
Nível máximo no leite após uma deposição (μCi/ℓ por μCi/m ²)	0,14	0,14
Límite de dose (rad/a)	1,5	3,0
ERL (Emergence Reference Level - rad)	25	25

gão crítico, via inalação, como sendo 0,75 da fração que alcança o mesmo órgão via ingestão. Os valores representativos para o leite tomado diariamente são de 0,7ℓ para crianças de seis meses e 0,5ℓ para adultos. As taxas de inalação apresentadas na Tabela 3.1 são as mesmas adotadas pelo Conselho Médico de Pesquisas (Medical Research Council, MRC) do Reino Unido [23].

A curva de concentração no leite contra o tempo não é uma exponencial simples, mas apresenta um valor máximo (pico) e cai continuamente tornando-se eventualmente exponencial. A atividade total incorporada pelo homem, devido ao consumo de leite neste período, é proporcional à área sob a curva. A duração equivalente de incorporação, apresentada na Tabela 3.1, é definida como o tempo necessário para que o leite na concentração máxima (pico) seja consumido para dar a mesma incorporação total que é dada pela área sob a curva. Como sua meia-vida é muito longa (17 milhões de anos), o caminho crítico do ^{129}I não pode ser bem documentado, como no caso do ^{131}I , e os métodos usados para a determinação dos limites derivados do trabalho são, portanto, mais sujeitos a falhas [24]. BRYANT²⁴ fez alguns estudos sobre certos métodos aplicáveis ao ^{129}I .

Em 1967, MORGAN et alii²⁵ verificaram o metabolismo do iodeto de metila no corpo humano, com a cooperação de quatro voluntários. As experiências foram feitas através da inalação de iodeto de metila marcado com ^{132}I e os resultados obtidos com aparelhagens adequadas. Concluíram que o iodeto de metila ao ser inalado é removido rapidamente dos pulmões pelo sangue, ocorrendo a quebra da ligação entre o iodo e o grupo metila, com a liberação do íon iodeto. Esta conclusão é comprovada pelas taxas apreendidas na tireóide e na excreção urinária, que correspondem a valores muito próximos daqueles obtidos com a administração oral de uma quantidade equivalente de iodeto inorgânico. A secreção das glândulas salivares e gástricas fortaleceram a afirmação de que o metabolismo do iodo introduzido como iodeto de metila, por meio de inalação, é essencialmente o mesmo que o do íon [25].

CAPÍTULO IV

MATERIAIS FILTRANTES DE IODO

4.1 Introdução

Para a remoção do iodo radioativo são usados sistemas de filtração contendo materiais adsorventes sólidos, como o carvão ativo e os zeólitos de prata, e sistemas que utilizam os líquidos lavadores. Os sistemas de filtração são os mais preferidos porque, ao contrário dos líquidos lavadores, fornecem rejeitos radioativos sólidos e são de operação e manutenção mais simples [11].

4.2 Carvão ativo

As centrais nucleares atuais usam quase exclusivamente o carvão ativo para a remoção do iodo radioativo [4]. Os coeficientes de adsorção para o iodo elementar no carvão ativo são muito altos e, portanto, ele é um material bastante adequado à remoção do iodo elementar, até mesmo em umidades elevadas [5].

A presença de poluentes de filtros nos efluentes gasosos pode obstar o uso de certos tipos de materiais adsorventes de iodo. O carvão ativo, por exemplo, não pode ser usado para a filtração de ar ou gás contendo NO_2 (como é o caso de uma usina de reprocessamento) porque ele perde rapidamente a sua eficiência de remoção e, além disso, pode reagir com o NO_2 provocando a sua ignição [26].

O iodo elementar é removido pelo carvão ativo através de adsorção e quimissorção. O processo de adsorção é um mecanismo importante na remoção do iodo elementar, devido à estrutura porosa e à área superficial extremamente grande do carvão ativo. O iodo elementar é removido com alta eficiência, até mesmo em ar úmido. Entretanto, a remoção do iodeto de metila pelo carvão é fortemente impedida pela adsorção simultânea de vapor d'água do ar úmido. Acima de 30% de umidade relativa o carvão ativo não apresenta eficiência de remoção adequada para o iodeto de metila [26].

A Figura 4.1 mostra a penetração do ^{131}I na forma de iodo elementar e de iodeto de metila em um leito de carvão não impregnado, estudado por WILHELM^{4,26}. O gráfico mostra a penetração como uma função da profundidade do leito e do tempo de residência. Enquanto o ^{131}I na forma de iodeto de metila praticamente não sofreu retenção, a curva para a penetração de I_2 mostra uma queda acentuada com a profundidade do leito. Até a profundidade de aproximadamente 2 cm a penetração é descrita por uma linha reta no gráfico semi-logarítmico; abaixo de 0,1% passa a ser descrita por uma curva. Isto sugere que o iodo elementar (seção reta da curva) esteja contaminado por um ou mais compostos de iodo, que passaram a determinar o comportamento do carvão após a remoção do iodo elementar, e que não puderam ser filtrados com o carvão disponível. Estes podem ser o iodeto de metila ou outros compostos de iodo, produzidos em pequenas quantidades, durante a preparação do iodo elementar ou no equipamento de testes [4, 26].

Como já se viu, o iodeto de metila é menos reativo e mais volátil do que o iodo elementar e, portanto, mais

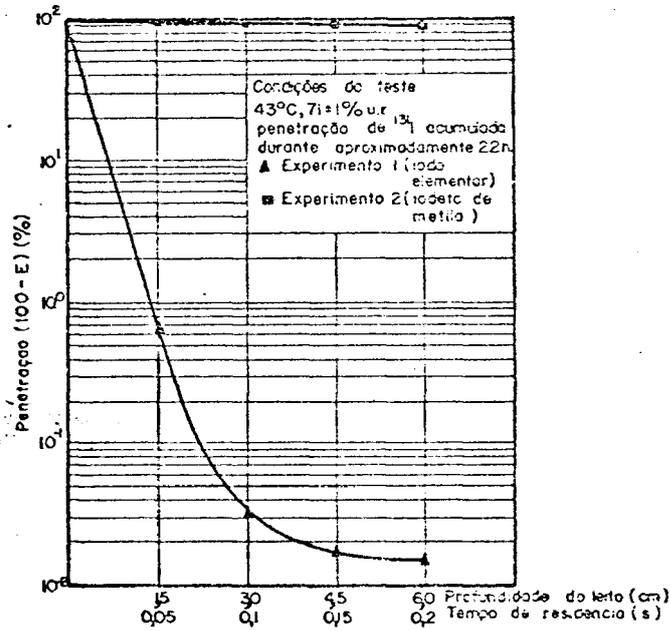


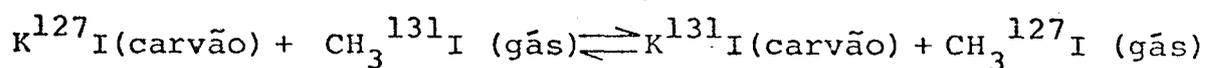
FIGURA 4.1

PENETRAÇÃO DE ^{131}I NA FORMA ELEMENTAR E DE IODETO DE METILA EM CARVÃO ATIVO NÃO IMPREGNADO [4, 26]

difícil de ser removido. Consequentemente, os métodos adequados à remoção do iodo elementar não são necessariamente aplicáveis ao iodeto de metila. O carvão ativo é reconhecidamente o material conveniente para a remoção do iodo elementar, mas é relativamente ineficaz para a remoção do iodeto de metila, a não ser que a umidade relativa do ar seja baixa [13]. Assim, os pesquisadores se empenharam em obter uma solução para este problema mais urgente. O resultado foi a descoberta de pelo menos dois métodos, ambos em 1965, aprovados com sucesso na remoção do iodeto de metila, mesmo sob as condições mais desfavoráveis. Os dois métodos são muito semelhantes em relação ao uso do carvão ativo impregnado de forma especial para a remoção do iodeto de metila, mas diferem quanto aos mecanismos de reação [27].

Um dos métodos de remoção do iodeto de metila foi desenvolvido em Oak Ridge National Laboratory (ORNL), nos Estados Unidos, por ADAMS et alii²⁷. Baseia-se na troca isotópica e utiliza carvão impregnado com uma ou mais substâncias contendo ^{127}I . Estas substâncias podem ser o iodeto de potássio ($\text{K } ^{127}\text{I}$) ou o iodo elementar ($^{127}\text{I}_2$).

Ocorre o seguinte processo de troca isotópica na remoção do ^{131}I na forma de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ pelo carvão ativo impregnado com $\text{K } ^{127}\text{I}$ (este mecanismo também se aplica aos outros isótopos do iodo):



Este mecanismo foi demonstrado de duas maneiras. Ackley et alii (apud FURTADO et alii²⁸) expuseram um carvão impregnado à irradiação neutrônica, produzindo ^{128}I no impregnante; este carvão foi exposto ao $\text{CH}_3^{127}\text{I}$, e observou-se a liberação de $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ do carvão irradiado. Em experiências semelhantes, um carvão foi impregnado com $\text{K } ^{131}\text{I}$ e, após exposição ao $\text{CH}_3^{127}\text{I}$, observou-se a liberação de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ do leito [29,30].

Embora se refira a este ato de descontaminação co

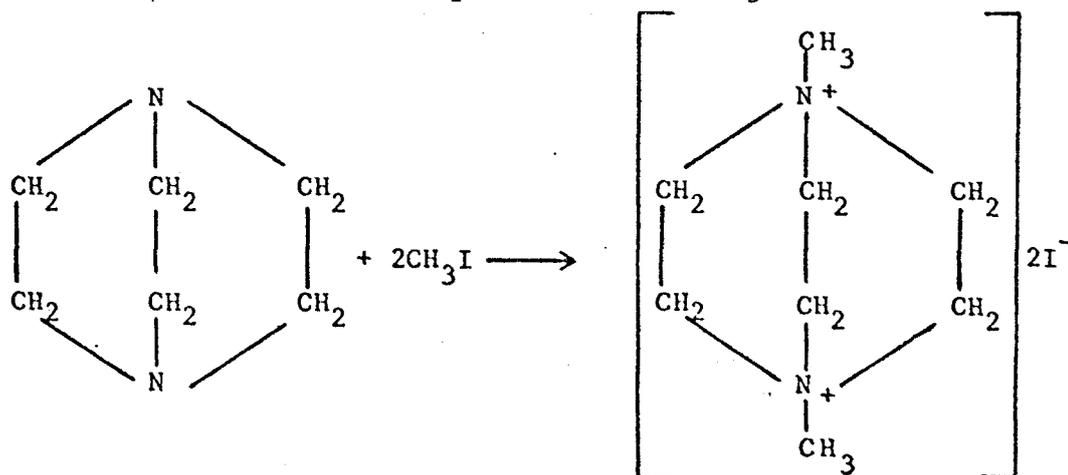
mo sendo de remoção ou de retenção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, o processo envolve, na realidade, a remoção do átomo de ^{131}I da molécula radioativa $\text{CH}_3^{131}\text{I}$. Praticamente todas as moléculas de $\text{CH}_3^{127}\text{I}$, não radioativas, são eluídas da massa de carvão [31].

O fator de descontaminação que pode ser alcançado por troca isotópica é determinado pela proporção entre ^{127}I e ^{131}I existentes sobre a superfície do carvão [4].

Uma vez que a quantidade de ^{127}I sobre a superfície do carvão é relativamente grande, comparada com a quantidade extremamente pequena de ^{131}I (como iodeto de metila) adsorvido, o equilíbrio é deslocado para o lado direito da equação. Se o tempo de residência do ar no leito de carvão ativo for suficientemente longo, uma maior fração de ^{131}I do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ sofrerá troca isotópica e, conseqüentemente, será alcançado um fator de descontaminação mais elevado [4].

O outro método de remoção do iodeto de metila utiliza a reação entre o haleto de alquila e a amina orgânica. Foi desenvolvido por Collins et alii (apud ADAMS et alii²⁷), pesquisadores da United Kingdom Atomic Energy Authority (UKAEA). Eles relataram que o carvão impregnado com morfolina, piperidina, piperazina, ou 4-aminopiridina demonstrou ser eficaz na remoção do iodeto de metila. Um pouco depois, no mesmo ano, Collins publica que a trietilenodiamina (TEDA) demonstrou ser o melhor impregnante entre as aminas [27].

A remoção do iodeto de metila pelo carvão ativo impregnado com a TEDA é feita por meio da geração de compostos sólidos (sal de amônio quaternário) ligados ao carvão.



Esta reação é aplicável a outros compostos orgânicos do iodo, por exemplo, haletos de alquila mais pesados [4].

Segundo KITANI et alii³² a taxa de retenção do iodeto de metila por carvões impregnados pode ser controlada por dois mecanismos principais. Um seria a difusão entre os grãos do carvão, do gás contendo o iodeto de metila, e o outro, a taxa de reação entre o iodeto de metila e o impregnante.

Tem sido observado que o carvão ativo impregnado com as aminas em quantidades muito pequenas é ineficaz, e que quantidades muito grandes do impregnante envenenam o carvão. Como o iodeto de potássio atua por meio de um mecanismo diferente das aminas, o seu comportamento não depende tanto da quantidade usada.

COLLINS et alii³³ publicaram, em 1966, dados sobre a quantidade ideal de impregnante que o carvão ativo deve ter para alcançar a sua capacidade máxima de remoção do iodo radioativo e seus compostos. A melhor eficiência de remoção do carvão impregnado com as aminas (TEDA, piperazina ou morfolina) é obtida com a impregnação na faixa de 5 a 10% do peso do carvão. Acham que no caso da trietilenodiamina a impregnação deve ser feita com 5% do peso do carvão, por razões de custo. Com o iodeto de potássio a melhor eficiência de remoção é obtida com a impregnação na faixa de 0,1 a 1% do peso do carvão.

O método de impregnação pode causar variações no comportamento do carvão, particularmente se for feito de maneira não uniforme. A impregnação em laboratório é feita em bebendo-se os grânulos de carvão em uma solução aquosa do impregnante e evaporando-se o excesso de água. A secagem é completada em um leito fluidizado, à temperatura ambiente. A secagem forçada, usando condições mais enérgicas, é prejudicial.

Têm sido realizados estudos para verificar como a temperatura, a umidade relativa, a concentração dos compostos de iodo, a espessura do filtro, a velocidade superficial do gás e o tempo de residência do gás no leito do carvão in-

fluenciam a eficiência do filtro de carvão ativo.

O efeito da granulometria do carvão no seu comportamento foi estudado por COLLINS et alii³³. Fizeram algumas experiências com carvões de grânulos de tamanhos variados, impregnados com 0,5% de iodeto de potássio. Observaram que o comportamento do carvão melhora consideravelmente com a redução no tamanho dos grânulos. Após a impregnação, todas as amostras foram submetidas a testes de penetração com o iodeto de metila em ar de umidade relativa entre 98 e 100% e temperatura ambiente. Concluíram que o aumento na remoção com a redução na granulometria sugere que a difusão na fase gasosa é o processo limitativo.

Em 1967, ADAMS et alii³⁴ observaram que os carvões impregnados com os iodetos metálicos apresentam perda de impregnante, aparentemente na forma de iodo elementar, quando aquecidos em temperaturas bem abaixo de sua temperatura de ignição. Consideraram que a quantidade destas perdas são uma função do tipo de carvão base e, naturalmente, da temperatura.

FERRELI et alii³⁵ publicaram, em 1969, os resultados de testes realizados em escala de laboratório com o carvão ativo fornecido pela Pittsburg Activated Carbon Company. A granulometria usada foi de 12 x 30 mesh. A maior parte dos testes foi feita com carvões obtidos da casca de côco; também foram testados carvões minerais. As áreas superficiais dos carvões de casca de côco e mineral são 1250 e 1020 m²/g, respectivamente.

Os testes de remoção de iodo em condições ambientais (30°C e umidade relativa de 45%), com velocidade superficial do ar de 0,7m/s, indicaram que o carvão de casca de côco não impregnado é mais eficiente do que o carvão mineral não impregnado.

Em 1973, LUGT e SCHOLTEN³⁶ publicaram os resultados de testes "in-situ" feitos com carvões ativos de três tipos diferentes, instalados em sistemas de ventilação normal e de emergência. Concluíram que os carvões parecem apresentar o melhor comportamento durante 4 a 5 anos e, a partir daí,

começam a perder sua eficiência de remoção, devendo ser trocados.

EVANS³⁷, em 1976, mostrou a influência do pH e da granulometria no comportamento do carvão ativo. Estudou também a penetração do iodo nos filtros de carvão expostos ao ar de temperaturas elevadas e ao ar de umidade relativa alta com o filtro de carvão exposto a um campo de radiação intensa. Testou, ainda, a temperatura de ignição de carvões do tipo 416 (não impregnado), de um carvão de casca de côco de 10 x 14 mesh Tyler, produzido pela Barneby-Cheney Company, do G-615 (impregnado com 2% de TEDA e 2% de KI), de um carvão de casca de côco de 8 x 16 mesh US, produzido pela North American Carbon Company, e do GX-176 (impregnado com 1% de TEDA e 2% de KI), de um carvão de casca de côco de 10x16 mesh US, produzido pela North American Carbon Company.

O carvão do tipo GX-176 apresentou o melhor comportamento. A distribuição granulométrica e a quantidade de impregnantes do carvão GX-176 foram consideradas as principais características que determinaram a sua maior capacidade de remoção. As características de retenção do iodo em alta temperatura, de todos os três carvões estudados, indicaram uma maior dependência do pH do carvão do que do seu envelhecimento. As alterações no pH dos carvões durante o seu uso indicaram uma possível dependência com a sua distribuição granulométrica [37].

A determinação do pH dos carvões é feita medindo-se o pH da água extraída dos carvões. Segundo EVANS os testes de pH são feitos colocando-se 5g da amostra de carvão em 50ml de água destilada, aquecendo-se a mistura até a ebulição e, então, resfriando-a até a temperatura ambiente em um frasco vedado. O pH medido é o do líquido decantado do carvão, após o resfriamento da amostra.

As medidas do pH feitas com as amostras de carvões dos tipos 416, G-615 e GX-176 indicaram que o pH diminuía rapidamente com o aumento do tempo de uso do carvão. A variação da penetração do iodo nos leitos de carvão em função do recíproco do pH, nos testes com temperatura alta, mos

traram que os três tipos de carvão parecem comportar de modo semelhante [37]. Argumentam Dexter et alii (apud EVANS³⁷) que outras pesquisas anteriores com carvões novos indicaram um comportamento idêntico do pH, nos testes de remoção do iodo em temperaturas elevadas e, também, que um dos mecanismos principais na remoção do iodo com eficiência elevada é a conversão do iodo elementar para a forma iônica, na superfície do carvão.

De acordo com PENCE et alii³⁸ o carvão deve ser pré-equilibrado nas condições do teste. Os resultados de seus estudos sobre o condicionamento do carvão, com relação à umidade do ar, sugerem que o tempo necessário é de 1 1/2 a 2h, para os leitos de teste em escala de laboratório. Segundo eles vários testes sobre a adsorção do iodeto de metila tinham sido feitos com leitos de carvão pré-equilibrados durante 18h; porém, não observaram diferenças significativas nas propriedades de adsorção comparadas aos períodos de condicionamento mais curtos. LUGT e SCHOLTEN³⁶ recomendam que o fluxo de ar na umidade escolhida para o teste seja mantido durante cerca de 16h. Observaram que após este tempo, mesmo em umidades relativas muito altas, a quantidade de água adsorvida no carvão está em estado de equilíbrio.

Conclui-se, portanto, que a maior desvantagem do carvão ativo é a possibilidade de sua ignição em temperaturas altas, quando em contato com gases oxidantes. Além disso, após um certo tempo de uso o carvão ativo pode tornar-se contaminado com poluidores de filtros, especialmente com solventes orgânicos, diminuindo a sua eficiência de remoção.

4.2.1 Remoção do iodo elementar pelo carvão ativo

O iodo elementar é removido pelo carvão ativo por meio de adsorção e quimissorção. As vantagens da estrutura porosa e a área superficial elevada do carvão ativo, juntamente com as características do iodo elementar em formar fortes ligações por adsorção, tornam este processo físico um impor-

tante mecanismo de remoção, até mesmo em ar úmido.

Nas faixas de temperaturas baixas e intermediárias, e com o carvão contendo uma pequena carga de iodo, pode-se considerar que a adsorção é irreversível, com eficiência de remoção específica ou com fator de descontaminação independente do tempo de arraste. Estas condições são encontradas usualmente nos sistemas de tratamento dos gases de exaustão de centrais nucleares operando normalmente. A conversão do iodo já ligado ao carvão ativo para compostos altamente voláteis, por exemplo, sob elevadas taxas de radiação ionizante e por aumento de temperatura, pode provocar a dessorção do iodo já retido, o que torna a eficiência de remoção real dependente do tempo de arraste [4].

PRIGGE³⁹ publicou, em 1962, um trabalho sobre a remoção do iodo elementar pelo carvão ativo (não impregnado). Os testes foram feitos com filtros em escala de laboratório, com 2,54 cm (1") de espessura, contendo carvão ativo de casca de côco de 10 x 14 mesh Tyler.

Obteve eficiências de remoção de 99,99%, nas seguintes condições:

- ar de arraste seco, com velocidade superficial de cerca de 35 cm/s e temperatura de cerca de 100°C, e
- cargas de iodo no filtro variando de 0,03 a 6,04 mg de I₂/g de carvão.

ADAMS et alii²⁷ testaram, em 1967, carvões do tipo MSA 85851 (da Mine Safety Appliances Company, de 8 x 14 mesh) em temperaturas próximas de 138°C. Obtiveram excelentes resultados na remoção do I₂, para 95% de umidade relativa.

Em 1969, LUDWICK⁴⁰ publicou os resultados dos testes feitos com carvões ativos das centrais de Hanford, usados continuamente durante cerca de cinco anos junto aos gases de exaustão.

Os testes foram feitos com cerca de 250 µg de I₂/g de carvão, em leitos de 2,54 cm (1") de profundidade. Os

carvões foram testados em três condições distintas: 26°C e 50% de umidade; 100°C e 15% de umidade; e 100°C e 100% de umidade. A velocidade superficial em todos os casos foi mantida em 33 cm/s. Ficou demonstrado que os carvões ainda apresentavam eficiências elevadas para o iodo elementar.

Testou, também, carvões ativos novos. Mesmo sob as condições mais severas, a capacidade de remoção do iodo elementar pelo carvão novo foi muito alta. Leitos de 2,54 cm (1") de profundidade foram completamente efetivos na remoção do I_2 por ambos carvões, impregnado e não impregnado.

De acordo com COLLINS et alii³³ a remoção do iodo elementar pelo carvão 207B impregnado com 0,5% de iodeto de potássio foi melhor do que a do iodeto de metila, na presença de ar ou de dióxido de carbono, ambos com umidade relativa na faixa de 98 a 100%. Para o tempo de residência de 0,25s a penetração esteve no limite de detecção e até mesmo abaixo dele. Para o tempo de residência de 0,1s a penetração do iodo elementar foi de cerca de uma ordem de grandeza abaixo do iodeto de metila. O comportamento do carvão continuou sendo bom até a carga ligeiramente acima de 1mg de I_2/g de carvão. Obtiveram resultados semelhantes com o carvão 207B impregnado com 5% de TEDA.

Segundo STOUTE e GROEN⁴¹ o iodo elementar é removido com relativa facilidade pela maioria dos carvões ativos não impregnados (e impregnados), podendo-se dizer que se o iodeto de metila puder ser removido, a remoção do iodo elementar estará assegurada automaticamente.

Em 1975, KHAN et alii¹¹ testaram, em laboratório, quatro tipos diferentes de carvões ativos: o FCIC (japonês), o SSCL (inglês), o NLCI (indiano) e o NVCIL (indiano). As eficiências de remoção do iodo pelos carvões ativos foram avaliadas em diferentes concentrações de iodo e tempos de residência, e em umidades relativas à temperatura ambiente e ligeiramente acima da ambiente. Observaram que os carvões SSCL e NVCIL apresentaram as eficiências de remoção mais altas. O carvão ativo NVCIL foi selecionado para ser usado em filtros de iodo.

4.2.1.1 Influência da concentração

ADAMS e BROWNING⁴² notaram, em 1960, que as concentrações de 10^{-4} mg de I_2/m^3 de ar, e cargas de iodo no leito até cerca de 0,3 mg de I_2/g de carvão não tiveram efeito desfavorável na eficiência de remoção.

Em 1968, ACKLEY et alii⁴³ mostraram que a remoção do iodo elementar pelo carvão ativo não impregnado tende a diminuir quando a sua concentração no ar de arraste diminui. Consideraram que este comportamento seria consequência da transformação de uma parte do I_2 em espécies de iodo mais penetrantes no carvão. Carvões iodizados (impregnados com algum composto de iodo) apresentaram eficiências de remoção geralmente elevadas. Acharam que este comportamento seria consequência da maior capacidade de remoção dos compostos orgânicos do iodo por troca isotópica.

DOUGLAS et alii⁴⁴ concluíram, em 1970, que a concentração do iodo elementar no ar de arraste influencia o comportamento do carvão ativo.

Os testes iniciais foram feitos sem o controle da concentração de iodo antes do filtro. Somente 6 entre 74 testes apresentaram eficiência de remoção acima de 99%. Observaram, também, que a eficiência diminuiu sensivelmente com a redução na concentração de iodo na corrente antes do filtro. Os testes feitos com a concentração de I_2 variando de 0,3 a $300\mu g$ de I_2/m^3 de ar indicaram uma linha reta no gráfico log-log do recíproco do fator de descontaminação versus a concentração de I_2 antes do filtro. Consideraram a possibilidade de que a perda de eficiência observada com a redução na concentração poderia ser devida a um componente radioativo de difícil adsorção.

As experiências feitas em laboratório por Wilhelm et alii (apud WILHELM²⁶), e publicadas em 1973, indicaram os seguintes resultados com relação às concentrações de iodo no ar a ser tratado:

- não é possível fixar um limite de concentração

para que ocorra redução nas eficiências de remoção do iodo elementar pelo carvão ativo e

- a concentrações muito baixas ($\leq 10^{-6}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de iodo elementar no ar a ser tratado houve uma redução na eficiência de remoção do carvão, explicada como sendo devida à existência de compostos de iodo de difícil adsorção.

4.2.1.2 Influência da velocidade superficial (tempo de residência)

Em 1962, PRIGGE³⁹ estudou os efeitos da velocidade superficial sobre o comportamento dos carvões ativos. Em todos os testes houve queda da eficiência de remoção do iodo elementar com o aumento da velocidade superficial do ar.

As constantes de proporcionalidade do iodo elementar e do iodeto de metila do ar de arraste no leito de carvão, segundo MURATA e KAMIYA⁴⁵ (1968), diminuíam linearmente com a velocidade superficial.

4.2.1.3 Influência da temperatura

As altas temperaturas do gás ou ar de arraste podem afetar a remoção do iodo elementar pelo carvão ativo da seguinte forma [26]:

- alterando o carvão base e o impregnante com conseqüente redução nas eficiências de remoção;
- provocando a dessorção do iodo já removido e
- causando a ignição do carvão.

MURATA e KAMIYA⁴⁵ observaram que a constante de proporcionalidade para o iodo elementar crescia linearmente com a temperatura, sem haver uma acentuada taxa de crescimento. Por outro lado, a constante para o iodeto de metila diminuía consideravelmente com o aumento de 40°C para 60°C. Acima de 60°C ela tornava-se quase independente da temperatura.

4.2.1.4 Influência da umidade relativa

ADAMS et alii³⁴ mostraram, em 1967, a influência da umidade do ar na remoção do iodo elementar pelo carvão ativo impregnado.

Fizeram dez experiências, sendo que em cada uma foram feitos três testes simultâneos e individuais. Nas quatro experiências iniciais empregaram cargas extremamente altas de I_2 , e os três testes de cada experiência foram feitos com umidade relativa de 98%. Nas outras seis experiências as cargas de I_2 não foram tão altas, e em dois dos três testes de cada experiência a umidade relativa do ar foi mantida em 100%. Os testes restantes foram feitos com umidade relativa de 98%, como antes.

Os carvões testados foram o MSA 85851, contendo 5% do seu peso em impregnante(s), de 8x14 Tyler, obtido da Mine Safety Appliances Co; o BC-727, contendo 5% do seu peso em impregnante (s), de 8x14 Tyler, obtido da Barneby-Cheney; o BC-272, semelhante ao BC-727, exceto quanto a percentagem de impregnante (s) que é de cerca de 2%, e o BC-117, de 10x14 Tyler, da Barneby-Cheney, sem detalhes sobre o impregnante.

Os carvões impregnados foram altamente eficientes (>99,9%) em umidade relativa de 98% e temperatura ambiente, mesmo para cargas extremamente altas de I_2 . Os carvões testados em 100% de umidade relativa (com condensação de água no leito) apresentaram variações na eficiência de remoção do I_2 , mas foram obtidos bons resultados.

O comportamento do iodo elementar e iodeto de metila com relação às variações na umidade relativa foi estudado por MURATA e KAMIYA⁴⁵. Observaram que as constantes de proporcionalidade de ambos são afetadas pelo aumento da umidade relativa. Observaram, ainda, que a constante de proporcionalidade do iodo elementar não foi afetada significativamente por variações na umidade relativa, comparando-a com a do iodeto de metila. A constante de proporcionalidade do

iodeto de metila diminuiu consideravelmente com o aumento da umidade relativa.

4.2.2 Remoção do iodeto de metila pelo carvão ativo

A adsorção de iodeto de metila sobre o carvão ativo é prejudicada visivelmente pela adsorção de vapor d'água do ar úmido. De acordo com WILHELM⁴ se a umidade do ar for baixa a quantidade de água incorporada será relativamente pequena, por causa da natureza geralmente hidrofóbica do carvão ativo, mas aumentará consideravelmente na faixa de níveis intermediários de umidade. Isto se deve à ocorrência de condensação capilar em microporos e, à medida em que a pressão parcial do vapor d'água aumenta, ao preenchimento dos poros maiores com água. O número de centros hidrofílicos sobre a superfície do carvão ativo, tais como os grupos OH, tem grande influência na adsorção do vapor.

Carvões não impregnados não removem significativamente iodeto de metila em umidades relativas maiores do que 30%, à temperatura ambiente. Portanto, deve-se aprimorar o comportamento do carvão por meio de impregnação apropriada, para que se obtenha a remoção do CH_3I através de absorção química e de troca isotópica [33, 46]. Os carvões ativos usados atualmente em filtros de iodo de centrais nucleares são impregnados com sais de iodo (K^{127}I), I_2 ou trietilenodiamina. O percentual de agente impregnante fica entre 0,5 e 5% do peso de carvão.

O carvão ativo impregnado com iodo deve suportar uma carga máxima de $100\mu\text{g}$ de $\text{CH}_3\text{I}/\text{g}$ de carvão, e o impregnado com TEDA até 1 mg de $\text{CH}_3\text{I}/\text{g}$ de carvão. Podem-se admitir cargas mais elevadas, desde que sejam feitos experimentos adicionais para a inspeção dos resultados medidos [4].

Segundo FERRELI et alii³⁵ a impregnação do carvão com K^{127}I é feita com a sua imersão em solução aquosa (ou alcoólica) de iodeto de potássio. Em seguida, a solução é aque

cida lentamente até 60°C, para a evaporação do solvente. A quantidade de impregnante está relacionada com a área superficial do carvão base; quanto maior for a quantidade de impregnante maior será a troca isotópica, porém, a área superficial do carvão diminuirá com o aumento da quantidade de impregnante.

Observaram, ainda, que a eficiência do carvão na remoção do iodeto de metila aumenta à medida que a quantidade de KI aumenta até 0,5%. Valores acima deste não apresentaram melhores resultados. Também notaram que a relação $\frac{KI}{CH_3I} \approx 8$ indicou ser a mais favorável para uma remoção mais efetiva (KI sendo a quantidade de impregnante do carvão e CH_3I a quantidade de iodeto de metila contida no ar de arraste).

Em 1967, COLLINS et alii³³ notaram que as aminas usadas como impregnante do carvão ativo possuem menor capacidade de remoção do iodeto de metila quando estão na presença de dióxido de carbono. Observaram, também, que o carvão 207B impregnado com trietilenodiamina precisa ter um tempo de residência duas vezes maior para alcançar o mesmo fator de descontaminação em ar sem CO_2 . As outras aminas foram ainda menos eficientes. Por outro lado, o carvão impregnado com iodeto de potássio sofreu muito pouca alteração no seu comportamento e demonstrou ser o impregnante mais eficiente na remoção do iodeto de metila quando o dióxido de carbono estiver presente no ar.

A eficiência de um sistema de filtração de tamanho natural contendo leitos de carvão impregnado, de 5,08cm (2") de profundidade, foi testada, em 1966, pela Westinghouse Atomic Power Division (WAPD), contratada pela Connecticut Yankee Atomic Power Company [47]. A eficiência de remoção do iodeto de metila ($CH_3^{131}I$) pelo carvão foi testada em condições simuladas de acidente, com o ar de arraste à temperatura de 127°C, pressão de 2,7 atm e contendo 100% de umidade relativa, durante o período de 10 a 24h. Como parte do programa de testes, o leito de carvão foi borrifado com água para simular condições extremas.

Em 1967, BILLARD⁴⁸ estudou a remoção do iodeto de metila de carvões ativos franceses, da Companhia CECA: o Acticarbone NC, denominado SA 1184, obtido da casca de côco, com granulometria entre 3,5 e 1,3 mm, e o Acticarbone TS, de mesma granulometria mas de origem mineral. Os testes foram feitos com carvões não impregnados e impregnados com $K^{127}I$ ou TEDA. Para efeito de comparação foi utilizado o carvão Sutcliffe 207B, inglês.

A eficiência foi determinada em função da quantidade de impregnante e das dimensões do leito. A temperatura do ar variou entre 20°C e 200°C e sua umidade relativa entre 0% e 90%. A velocidade do ar no filtro foi mantida em 30cm/s. O carvão ficou distribuído em leitos separados de 1,5 cm de profundidade; o número de leitos variou de 2 a 6. A concentração média do iodeto de metila foi de $5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^3$ de ar.

Entre 25°C e 40% de umidade relativa a dessorção do iodeto de metila aumentou com o tempo de arraste do ar no leito. Entre 25°C e 90% de umidade quase todo o iodeto de metila sofreu dessorção após 4h de arraste. Em ar seco não ocorreu dessorção do iodeto de metila.

Em 25°C e 90% de umidade os carvões não impregnados e carvões de máscaras de gás apresentaram elevada dessorção do iodeto de metila, enquanto que os carvões impregnados com KI ou TEDA não apresentaram dessorção.

Com relação aos carvões NC e TS impregnados, BILLARD⁴⁸ chegou às seguintes conclusões:

- a eficiência em 25°C é praticamente independente da quantidade de impregnante (KI) entre 0,5 e 5% para qualquer grau de umidade;

- a eficiência em 25°C e 90% de umidade para o carvão TS impregnado com KI é maior do que para o carvão NC impregnado com KI;

- a eficiência do carvão TS impregnado com TEDA aumenta com a quantidade de impregnante, para qualquer temperatura e grau de umidade e

- o carvão mais eficiente em 200°C, com o ar seco, é o NC impregnado com 5% de KI.

Os leitos contendo carvão impregnado (iodizado) tiveram eficiências de remoção que alcançaram aproximadamente 90%, em períodos médios de 10min, antes de borrifá-los com água. Também apresentaram elevadas eficiências de remoção do iodeto de metila em períodos de testes integrados, isto é, de 10 a 24h. As eficiências de remoção instantâneas (~ 10 min), após os leitos de carvão terem sido borrifados com água, foram reduzidas para aproximadamente 75%, e as eficiências de remoção integradas permaneceram inalteradas.

ADAMS et alii²⁷ fizeram, em 1967, duas séries de testes com o iodeto de metilã. Na primeira série os testes foram feitos a aproximadamente 99°C e 1 atm, e com umidade relativa na faixa de 60% a 90%, à exceção de um deles. Os testes da segunda série foram feitos a aproximadamente 138°C, 4 atm e umidade relativa até 100%. Os carvões testados foram o MSA 85851 (da Mine Safety Appliances Company, de 8x14 mesh) e o BC-727 (da Barneby-Cheney, de 8x14 mesh), ambos impregnados, o PCB (da Pittsburgh Activated Carbon Company, de 6x16 ou 12x30 mesh) não impregnado e carvões PCB impregnados em laboratório.

O carvão impregnado MSA 85851 apresentou o melhor comportamento de remoção. Com o ar seco foram obtidas eficiências muito altas. Os carvões impregnados em laboratório tiveram eficiências de remoção elevadas. Todos os três tipos de carvões mostraram-se adequados para a remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, exceto quando na presença de umidade relativa muito alta.

Concluíram que a umidade relativa é um fator muito importante na remoção do iodeto de metila pelo carvão ativo, tanto não impregnado quanto impregnado. Acharam que a perda de eficiência está associada com a adsorção de água no carvão, interferindo na sua interação com o iodeto de metila. O carvão em equilíbrio com o vapor d'água próximo de 100% de umidade relativa apresenta condensação capilar, com consequente adsorção da água condensada em seus poros. As pressões mais altas empregadas nos testes não produziram nenhum efeito de fácil evidência.

Os carvões ingleses do tipo Sutcliffe 207B e os carvões franceses do tipo TS foram testados em temperatura ambiente, não impregnados, impregnados com 0,5% de KI e impregnados com 5% de TEDA. As amostras francesas tiveram um comportamento aproximadamente análogo ao das amostras inglesas [48].

KHAN et alii^{11,49} publicaram, em 1975, os testes feitos com quatro tipos de carvões ativos na remoção do iodeto de metila. O objetivo principal do trabalho foi a escolha do melhor carvão indiano disponível. O carvão escolhido foi impregnado com iodeto de potássio e com hidrato de hidrazina.

Os carvões não impregnados escolhidos para os testes foram o FCIC (japonês), o SSCL (inglês), o NVCIL (indiano) e o NLCI (indiano). As eficiências de remoção do iodeto de metila pelos carvões foram avaliadas em diferentes condições de umidade relativa do ar e em diferentes concentrações do iodeto de metila. Concluíram que nenhum dos carvões ativos apresentou resultados que justificassem o seu uso na remoção do iodeto de metila. Observaram que o carvão NLCI, de pH ácido, é menos eficiente que os outros, de pH alcalino.

O carvão NVCIL foi escolhido para a impregnação com o iodeto de potássio e com o hidrato de hidrazina.

Em 1976, DEITZ e BLACHLY⁵⁰, do Naval Research Laboratory (NRL) e EVANS⁵¹, do Savannah River Laboratory (SRL), publicaram seus estudos sobre o comportamento do carvão ativo impregnado com sais oxiaçidos de iodo (KIO , KIO_3 e KIO_4) e com a hexametilenotetraamina (HMTA) na remoção do iodeto de metila.

Segundo EVANS⁵¹ os impregnantes mais usados nos Estados Unidos para a remoção do iodeto de metila são os sais de iodo, ou combinações destes sais com a TEDA (trietilenodiamina). Considera, no entanto, que embora os carvões impregnados com a TEDA tenham demonstrado ser efetivos na remoção do iodeto de metila, este impregnante apresenta algumas características indesejáveis (custo elevado, pressão de vapor alta, e baixo ponto de ignição).

Os estudos desenvolvidos no NRL comprovaram que a

HMTA, uma amina terciária que tem volatilidade baixa e ponto de ignição alto, em combinação com o iodo ou sais de iodo, pode substituir a TEDA com vantagens na remoção do iodeto de metila [50, 51].

De acordo com DEITZ e BLACHLY⁵⁰ quando os sais oxiaçidos de iodo estão presentes em solução aquosa básica, existem diversas condições de equilíbrio que convertem as espécies iniciais a estados de oxidação intermediários. Em geral, uma das espécies de iodo é oxidada e a outra é reduzida. Algumas das combinações de soluções impregnantes do carvão relacionadas por DEITZ e BLACHLY são: $KIO_4 + KI$, $KIO_4 + I_2$, $KIO_3 + KI$, e $KOH + I_2$. Segundo eles, em muitos casos os calores de formação calculados favorecem certos produtos de reação de estados de oxidação intermediários.

As soluções impregnantes foram borrifadas em gotículas na superfície do carvão seco, contido em um cilindro inclinado com movimento rotatório lento. A água presente na solução penetra na microestrutura do carvão, deixando o soluto em concentração alta para ser adsorvido na estrutura mais externa. Após a impregnação com os sais de oxiodo, o carvão foi impregnado com a HMTA. Em seguida foi secado durante um tempo longo (> 5h) na temperatura de 95 a 105°C [50].

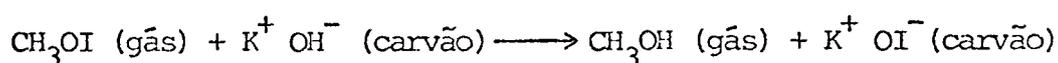
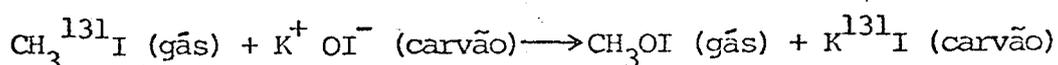
Fizeram os testes de acordo com o RDT Standard M-16, com o filtro de 5,08 cm (2") de diâmetro e comprimento, fluxo de ar a 25l/min, velocidade linear de 21 cm/s, tempo de residência de 0,254s e umidade relativa de 95 a 97%. O tempo de duração da umidificação do carvão antes de cada teste foi de 16h, o tempo de injeção de iodeto de metila foi de 2h e a temperatura do ar em cada teste, de 22°C. A quantidade de iodeto de metila usada nos testes foi de 125µg/g de carvão e o meio filtrante foi o carvão mineral MBV 6x14 da Union Carbide.

Foram feitas impregnações em duas etapas, com a quantidade total de iodo impregnado variando de 1 a 4% do peso do carvão, e a de HMTA de 1 a 5%. Observaram que as penetrações de iodeto de metila foram baixas, de 0,1 a 0,6%.

Consideraram que os sais de oxiodo como impreg-

nantes do carvão têm a vantagem de poderem ser usados em carvões ativos obtidos de minerais, conseguindo-se eficiências de remoção elevadas para o iodeto de metila. Também verificaram que os sais de oxiiodo aumentam a temperatura de ignição do carvão.

Postulando uma pequena concentração de OI^- na superfície do carvão, sugeriram o seguinte mecanismo de remoção do iodeto de metila:



A variação na energia livre total calculada para a soma destas reações é de -73060J . De acordo com o ilustrado na Figura 4.2, uma molécula de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ aproxima-se da espécie OI^- adsorvida na superfície do carvão, com o grupo CH_3 voltado para o íon e com o ^{131}I no lado oposto da molécula. Através de uma inversão de Walden forma-se o estado de transição I, transformando-se em seguida nos produtos indicados na etapa II. O íon OH^- próximo da molécula de CH_3OI forma o estado de transição II, e posteriormente os produtos CH_3OH e $\text{K}^+ \text{OI}^-$ [50].

Os testes feitos por EVANS⁵¹ incluíram carvões base de casca de côco, de petróleo, carvão mineral, e carvão obtido de madeira, impregnados com diversas combinações de HMTA, iodo e sais de iodo. Foram feitas medidas de penetração do iodeto de metila e do iodo elementar a 180°C , de temperatura de ignição, determinações do pH da água extraída dos carvões e análises das relações de iodo, potássio e pH.

As amostras de carvões foram impregnadas inicialmente com a técnica de uma etapa, isto é, com todos os impregnantes dissolvidos em uma única solução. Posteriormente, foi desenvolvida a técnica de impregnação em duas etapas [51].

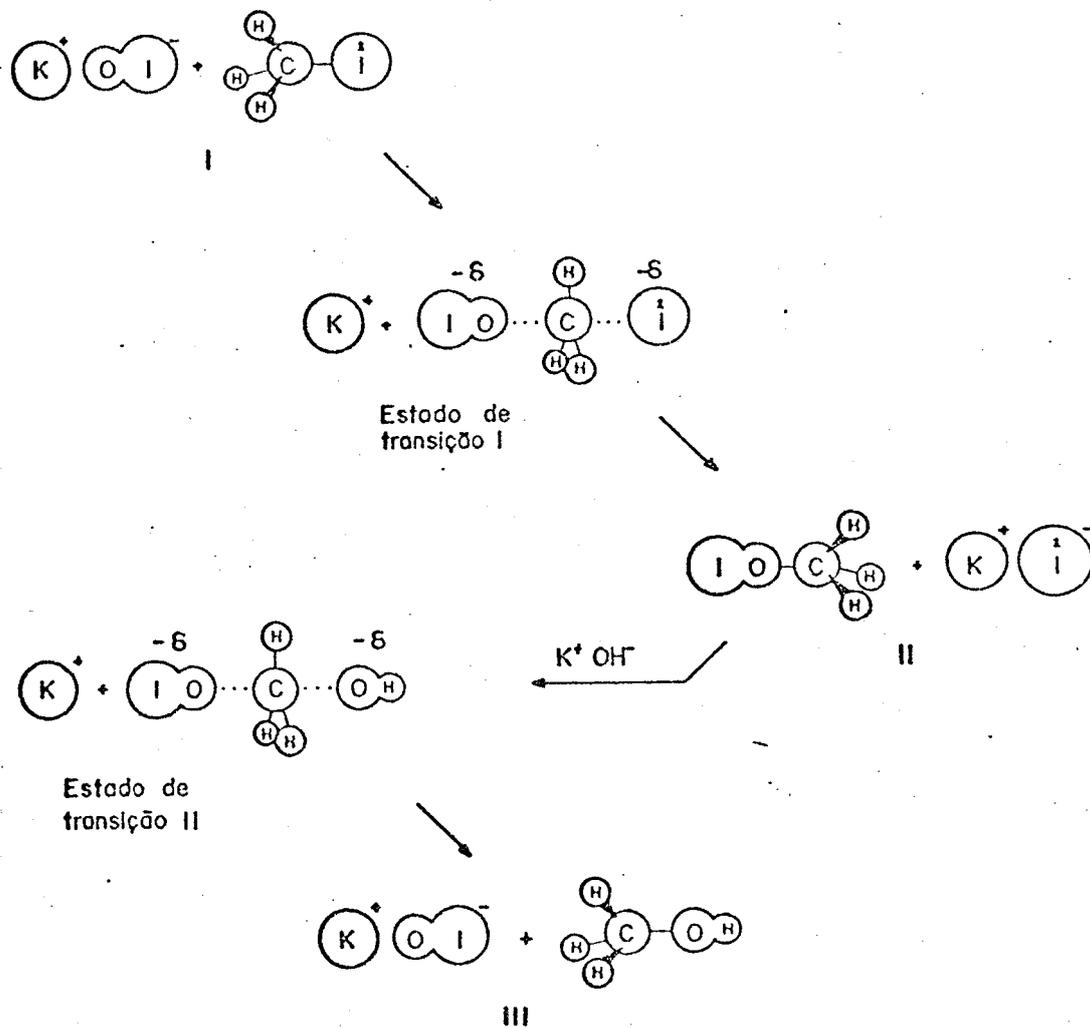


FIGURA 4.2

UM MECANISMO CATALÍTICO PARA A REMOÇÃO DO IODETO DE METILA EM CARVÕES IMPREGNADOS COM SAIS DE OXIIDO [50]

A primeira fase na preparação da solução impregnante, no processo de uma etapa, foi a moagem e mistura da HMTA junto aos cristais de I_2 . Em seguida, adicionaram-se água, KOH, e outros ingredientes à mistura, continuando-se a misturar a pasta até que ela estivesse sem pedaços sólidos. Foi verificado que a solução do impregnante deve ser preparada com o volume ligeiramente menor que dois terços do volume de água necessário para saturar o carvão [51].

Na técnica de duas etapas os ingredientes inorgânicos (I_2 , KI, KOH, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, etc) são dissolvidos em uma solução que é adicionada ao carvão em um volume de água aproximadamente igual à metade da necessária para saturar o carvão. Uma segunda solução contendo HMTA (contendo KOH suficiente para ajustar o pH da solução), é adicionada ao carvão (sem secar o carvão umidificado parcialmente) em um volume igual de água. O volume total de água exigido para preparar as duas soluções é apenas ligeiramente menor (95%) que o volume de água destilada necessário para saturar o carvão [51].

As amostras de carvões utilizando a técnica de duas etapas foram preparadas com 5% de HMTA e com a melhor combinação de I_2 -KI-KOH encontrada nos testes da primeira etapa. Outros testes foram feitos com 2% de HMTA juntamente com KI, KIO_3 e KOH.

Os carvões dos tipos G-212 (de casca de côco de área superficial alta) e GX-202 (de madeira) não retêm o iodeto de metila tão eficientemente quanto os outros tipos de carvões impregnados com a HMTA. Observou, também, que os carvões impregnados com a HMTA, além dos outros compostos de iodo, removem o iodeto de metila com mais eficiência do que aqueles em que a HMTA foi excluída, à exceção do carvão do tipo G-352.

4.2.2.1 Influência da concentração

DOUGLAS et alii⁴⁴ realizaram testes em carvões ativos não impregnados na remoção do iodeto de metila, em concentrações variando de 2 a $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar, e não encontraram

dependência da eficiência de remoção com esta variável. Também com um carvão impregnado com KI não houve dependência da eficiência com a concentração de iodeto de metila na faixa de 0,1 a $2000\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar.

Contrariamente, COLLINS et alii³³ observaram per da acentuada de eficiência do carvão 207B impregnado com iodeto de potássio em concentrações superiores a $100\mu\text{g}$ de iodeto de metila por grama de carvão. Entretanto, o carvão 207B impregnado com a trietilenodiamina não sofreu alterações na penetração do iodeto de metila, até em concentrações bem acima de 1mg de CH_3I por g de carvão.

WILHELM^{4,26} considera que não há dependência da eficiência de remoção com a concentração ($\text{CH}_3\text{I}/\text{m}^3$) de iodeto de metila no ar, na faixa de concentrações muito baixas ($<9,4 \times 10^{-7} \mu\text{g}$ de $\text{CH}_3\text{I}/\text{m}^3$ de ar). Segundo ele a dependência se deve à presença de outros compostos de iodo que são difíceis de serem removidos. Estes compostos permanecem no ar após a filtração das formas de iodo mais facilmente removíveis, ou são gerados no material adsorvente durante a remoção.

Mostrou, também, a inexistência de alterações na eficiência de remoção do carvão ativo impregnado com 1% de KI na região de concentrações acima de $10^{-6} \text{Ci}/\text{m}^3$. Até mesmo para concentrações elevadas não houve redução na eficiência de remoção de leitos de carvão de 2,5 a 10 cm de profundidade.

4.2.2.2 Influência da velocidade superficial (tempo de residência)

PARKER et alii⁴⁶, em 1966, pesquisaram a influência do tempo de residência do ar de arraste contendo iodeto de metila em leitos de alguns tipos de carvões não impregnados e impregnados com materiais diferentes.

Estudaram a penetração do iodeto de metila em leitos de carvão de casca de côco, em função da profundidade do

leito, para diferentes tempos de residência. Foram feitos quatro testes com $0,7\mu\text{g}$ de iodeto de metila por ℓ de ar saturado com vapor d'água a 75°C . Foram usados leitos de 1 e 2cm de profundidade, mas de mesmo volume, 4 cm^3 (1,6g de carvão). Os leitos, em número de seis, foram dispostos em série e testados simultaneamente. Cada teste teve a duração de 1h. Os leitos foram expostos ao ar de 75°C e 100% de umidade relativa durante 30 min, antes da adição de iodeto de metila. Observaram um aumento da eficiência do carvão com o aumento do tempo de residência.

4.2.2.3 Influência da temperatura

Em 1967, COLLINS et alii³³ com o carvão ativo 207B impregnado, em ar com temperaturas elevadas concluíram que se ocorrer pouca condensação de vapor no carvão durante a remoção do iodeto de metila, e o carvão se reaquecer e secar rapidamente, o seu comportamento continuará sendo bom. Entretanto, se o iodeto de metila retido pelo carvão tiver um gotejamento de condensado, a eficiência de remoção do carvão será bastante prejudicada. A exposição do carvão impregnado com aminas (TEDA, morfolina ou piperidina) em ar seco a temperaturas muito altas prejudica o seu comportamento, em consequência da volatilização do impregnante. O carvão impregnado com o iodeto de potássio conservou o seu comportamento após o aquecimento em 300°C , na presença de dióxido de carbono.

WILHELM²⁶ estudou, em 1973, a penetração de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ em leitos de 10 cm de profundidade, contendo carvão ativo impregnado com iodeto de potássio ou o AC-6120 (material inorgânico desenvolvido pela Bayer e a Gesellschaft für Kernforschung), em temperaturas elevadas.

Observou dessorções acentuadas num dos tipos de carvão, impregnado com KI, a 150°C . Sua penetração excedeu a 1% após 18 d. A penetração do iodeto de metila no leito contendo carvão impregnado com KI, operando a 200°C , ultrapassou 1% após 24h de operação.

WILHELM acha que a dessorção do iodo e a oxidação do carvão junto aos sais de iodo do impregnante pode ser explicada pela conversão dos iodetos metálicos em iodo elementar, que sofre dessorção, sendo transformado parcialmente em compostos mais voláteis do iodo. Diante destes resultados, os filtros de iodo na RFA só usam o carvão até temperaturas de, no máximo, 120°C.

4.2.2.4 Influência da umidade relativa

A adsorção de água no carvão ativo tem grande influência sobre a sua eficiência de remoção do iodeto de metila. Em função da umidade relativa do gás ou ar, a superfície do carvão é carregada constantemente com água devido à adsorção de moléculas simples de água e à agregação de camadas mono e polimoleculares. Em ar com umidades extremamente altas ocorre condensação capilar [26].

PARKER et alii⁴⁶ estudaram, em 1966, a influência da umidade sobre o comportamento do carvão MSA 85851 impregnado com I_2 , em vários tempos de residência. Os testes foram feitos em ar com 75°C e 100% de umidade relativa, contendo iodeto de metila. Observaram que o volume de água no carvão é um fator importante na remoção do iodeto de metila pelo carvão impregnado. Citam, como exemplo, que um leito de 12cm de profundidade com 41% de água e tempo de residência de 0,21 s teve uma penetração de 0,07%, enquanto que o mesmo leito, sob as mesmas condições mas com 63% de água, resultou na penetração de 24%.

Segundo COLLINS et alii³³ o fator de descontaminação para o iodeto de metila depende do tipo de acidente que está sendo analisado e dos níveis de liberação permitidos para os casos particulares, mas acham razoável que seja admitido um valor mínimo de 1000.

Acham que a probabilidade de remoção do iodeto de metila pelo carvão ativo está diretamente relacionada com o tempo que ele gasta para percorrer a superfície do carvão e

com o número de sítios disponíveis para que possa ocorrer a adsorção. O vapor d'água é adsorvido no carvão reduzindo a superfície disponível para a adsorção do iodeto de metila. O carvão 207B apresentou um fator de descontaminação da ordem de 1000, com tempo de residência inferior a 0,2s em ar seco, mas não alcançou este valor em qualquer tempo razoável quando o gás de arraste contendo o iodeto de metila estava saturado com vapor d'água.

Para aumentar a eficiência de remoção do carvão 207B, eles fizeram testes usando algumas aminas como impregnantes. A impregnação com piridina, morfolina e piperidinam~~e~~ altera o comportamento do carvão, mas ainda é necessário um tempo de residência muito longo para ser alcançado um fator de descontaminação comparável ao que é obtido em gases secos. Com a piperazina e a TEDA é possível alcançar fatores de descontaminação compatíveis com os obtidos com gases secos, em tempos de residência bem menores do que os necessários com as outras aminas. Observaram, também, que o comportamento do carvão ativo impregnado com a TEDA foi muito semelhante ao impregnado com o iodeto de potássio.

ADAMS et alii³¹, em 1968, fizeram experiências com uma série de carvões comerciais impregnados, para verificar a eficiência na retenção do iodeto de metila em ar úmido. A Figura 4.3 mostra como a eficiência de remoção do iodeto de metila, em um leito de carvão de 5,0 cm de profundidade, é fortemente influenciada pela umidade relativa.

Para um sistema dinâmico em operação, sob condições próximas da saturação, uma pequena mudança em uma variável tal como pressão ou temperatura pode afetar, total ou parcialmente, a capacidade de o carvão reter o $\text{CH}_3^{131}\text{I}$. Para ilustrar este fato, uma mudança de apenas 1°F (0,56°C) é equivalente a uma modificação em torno de 1,6% na umidade relativa, e portanto, uma pequena variação na temperatura pode ser a causa de um grande aumento na umidade do carvão. Por causa destas considerações, é perfeitamente concebível que os três pontos da Figura 4.3, que estão nas proximidades de 95% de umidade relativa, localizem-se consideravelmente abaixada

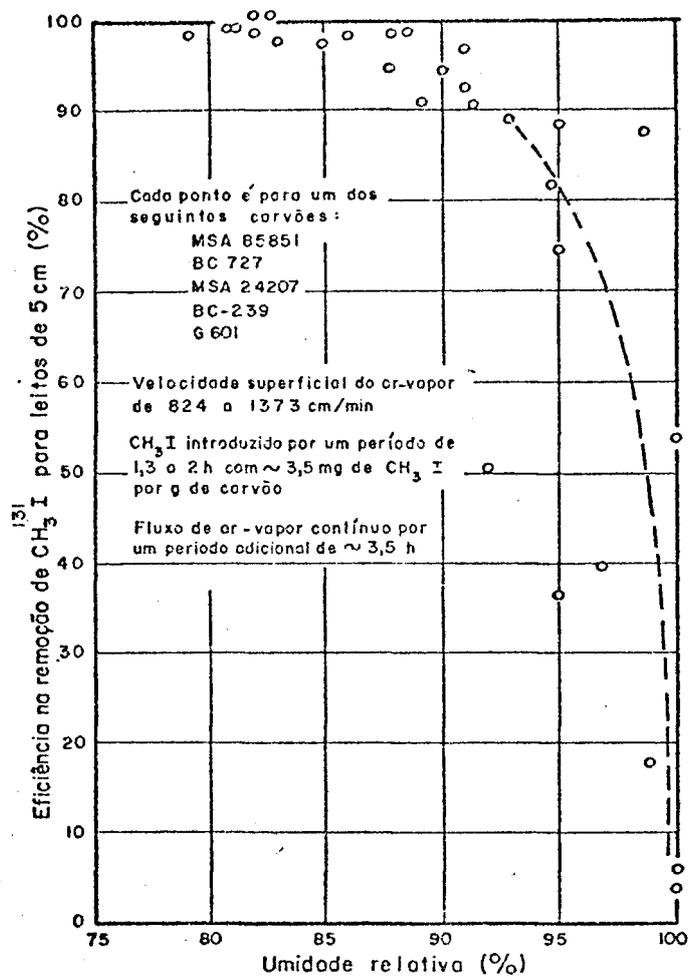


FIGURA 4.3

EFEITO DA UMIDADE RELATIVA NA REMOÇÃO DO IODETO DE METILA RADIOATIVO JUNTO A UM FLUXO DE AR-VAPOR POR CARVÕES IMPREGNADOS COM IODO A TEMPERATURAS E PRESSÕES EM TORNO DE 132°C E 4,2 atm. [31]

curva [31].

De acordo com ADAMS et alii, os resultados para a remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ de sistemas ar-vapor pelos carvões testados podem ser generalizados da seguinte forma:

- obteve-se eficiência de 90% ou mais na remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, com leitos de carvão de 5,0 cm de profundidade, quando a umidade relativa no carvão não excedeu a 90%;

- para a região de umidade relativa de 80 a 85% a eficiência na remoção, em leitos de 5,0 cm, foi de 98% ou mais e

- em 100% de umidade relativa as circunstâncias podem ser tais que a água da fase de maior volume, associada ao carvão, cause uma séria perda na eficiência de remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ pelo leito de carvão. Estes resultados foram obtidos em um sistema de uma só passagem. Em um sistema recirculatório poder-se-ia obter um considerável aumento na eficiência de remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$.

Em 1973, WILHELM²⁶ realizou experiências com o carvão úmido e seco, e com o ar úmido e seco. A Figura 4.4 mostra a penetração do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ no carvão ativo impregnado com iodo, em função da profundidade do leito. Vê-se que a penetração do iodo no carvão impregnado úmido é praticamente a mesma, tanto para o ar seco quanto úmido. O carvão impregnado seco exposto ao ar úmido por curtos períodos de tempo (para evitar que grandes quantidades de água sejam adsorvidas no carvão) apresenta penetrações muito menores, mas observa-se um desvio acentuado após ter sido removida a maior parte da atividade. WILHELM acha que uma pequena fração de iodeto de metila reage com o vapor d'água do ar formando um composto de difícil remoção. Observa que o mesmo fenômeno acontece nas experiências feitas com ar de umidade alta e carvão ativo úmido.

Chegou às seguintes conclusões quanto à eficiência de remoção dos filtros de carvão:

- a adsorção de vapor d'água no carvão ativo resulta em aumento da penetração;

- o carvão ativo úmido também reduz a sua eficiência

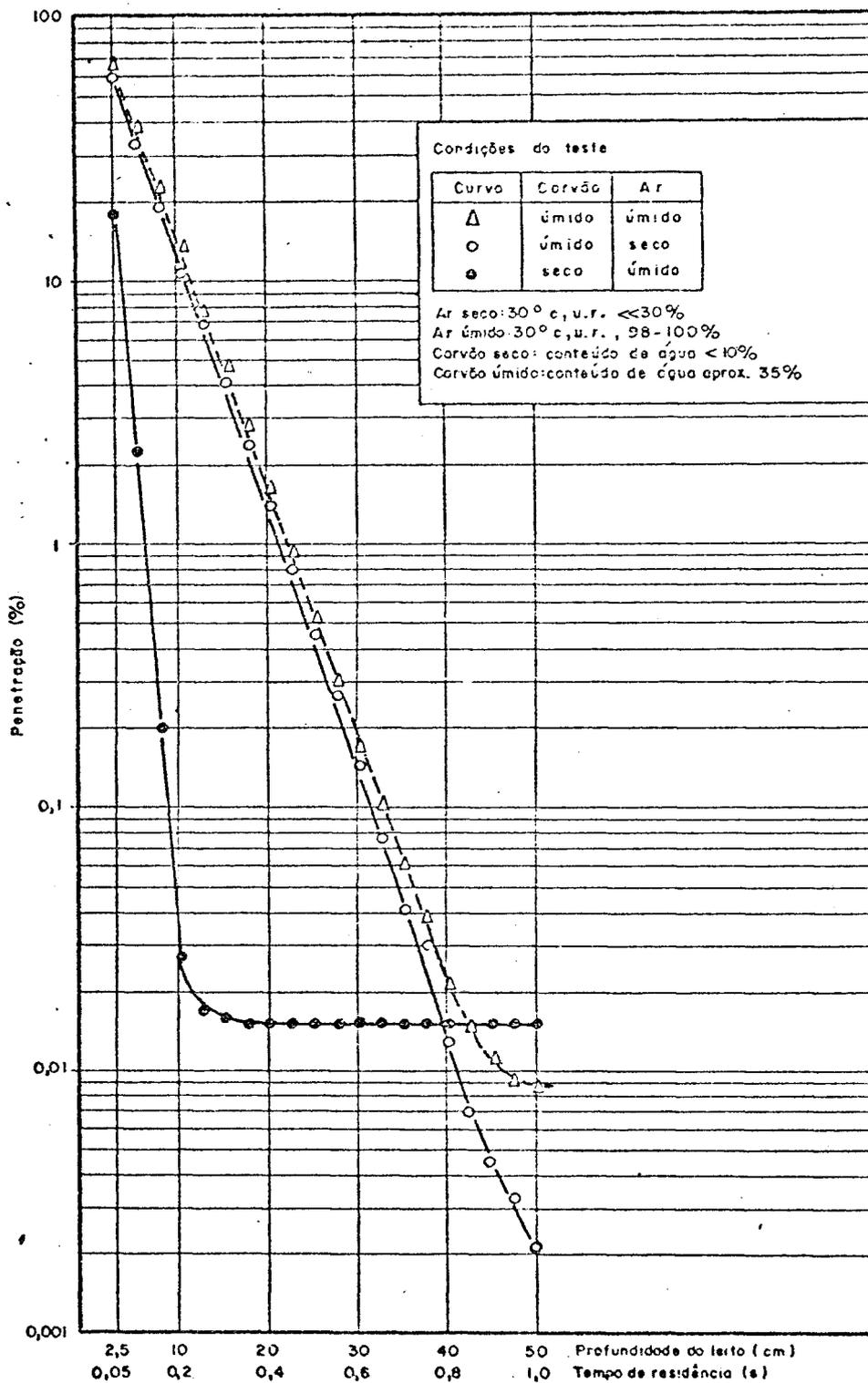


FIGURA 4.4

PENETRAÇÃO DE LEITOS DE CARVÃO ATIVO PELO $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE DO CARVÃO E DO AR [26]

cia de remoção para o iodeto de metila em ar seco;

- o carvão ativo seco exposto ao iodeto de metila em ar úmido apresenta uma eficiência de remoção inicialmente elevada, que diminui quando a adsorção de água no carvão aumenta e

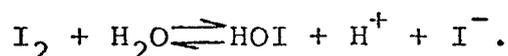
- o carvão úmido na presença de ar com umidade alta apresenta a menor eficiência de remoção.

4.2.3 Remoção do ácido hipoiódoso pelo carvão ativo

Em 1968, CARTAN et alii¹⁵ identificam o ácido hi

poiódoso (HOI) como uma forma mais penetrante de iodo dife-
rente da elementar.

De acordo com DEUBER⁵² e DEUBER et alii⁵³ o ácido hipoiódoso é formado na água, mediante a hidrólise do iodo e
lementar:



As condições que favorecem a sua formação são:

- altas temperaturas;
- valores médios de pH e
- baixas concentrações de I₂.

Consideraram, entretanto, que a influência da tem-
peratura não está definida claramente, devido à decomposição
do HOI em altas temperaturas.

O grau de hidrólise é muito baixo (constante de e-
quilíbrio de cerca de 10⁻¹³, à temperatura de 25°C); além dis-
so, o ácido hipoiódoso é um ácido muito fraco (constante de
dissociação de cerca de 10⁻¹¹, à temperatura de 25°C).

Segundo WILHELM⁴ a remoção do ácido hipoiódoso pe-
lo carvão ativo é um problema que ainda está muito indefini-
do. Até mesmo a preparação de ácido hipoiódoso marcado radio-
ativamente e a sua transformação para a fase de vapor, com a
separação de iodo elementar, apresenta grandes dificuldades.
Suas experiências não demonstraram rendimentos satisfatórios.

Kabat (apud WILHELM⁴), em 1974, mostrou a remoção menos favorável do ácido hipoiódico em relação ao iodeto de metila. Além disso, a taxa de dessorção foi muito alta, alcançando níveis de 0,04%/h nas experiências de laboratório (com leito de teste de 6 cm de profundidade, temperatura ambiente, 50% de umidade relativa, velocidade superficial de 22 cm/s e concentração de HOI de 10^{-1} μCi de $^{131}\text{I}/\text{m}^3$ de ar).

De acordo com Kabat os carvões impregnados com sais de iodo e TEDA retêm o ácido hipoiódico mais eficazmente do que outros materiais. O mecanismo de retenção do vapor de ácido hipoiódico ainda não é bem conhecido. Uma possível explicação seria a decomposição das moléculas de HOI adsorvidas sobre a superfície do carvão ativo, desproporção do HOI para outros estados de oxidação e formação de sal [4].

Deve-se esperar que o ácido hipoiódico sofra dessorção durante o percurso do filtro até a saída pela chaminé da central, e da atmosfera até o ponto de impacto, com a formação de iodo elementar, e conseqüentemente, aumentando a exposição através do caminho crítico pastagem-vaca-leite [4].

4.3 Adsorventes inorgânicos

Como se verá no capítulo seguinte, embora o carvão ativo impregnado apresente excelentes resultados na remoção do iodo radioativo em centrais nucleares operando sob condições normais, têm sido observados problemas de dessorção e formação de compostos de iodo de difícil remoção com subsequente dessorção, em condições extremas de temperatura e umidade. Além disso, ele é suscetível à ignição em temperaturas elevadas, à dessorção quando exposto à radiação e não pode ser usado na presença de efluentes gasosos contendo NO_x . Os adsorventes inorgânicos têm sido estudados na tentativa de obtenção de um sistema mais eficiente na retenção do iodo, sob estas condições.

WILHELM^{4,26} cita que a prata ou prata blindada com fios de cobre removem eficazmente o iodo elementar, mas são

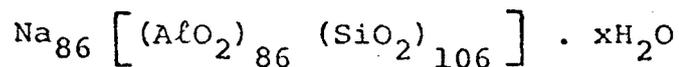
ineficientes para o iodeto de metila.

Em 1968, MAECK et alii⁵⁴ estudaram um zeólito sintético, a peneira molecular Linde 13X, procurando impregnantes que aumentassem a sua eficiência. A prata foi o material impregnante que apresentou os melhores resultados. Sob as mesmas condições, a peneira molecular Linde 13X impregnada com prata e o carvão ativo retiveram igualmente bem o iodo elementar e o iodeto de metila. Com o aumento da temperatura, o carvão começou a desorver iodo (250°C) e a 300°C ocorreu a ignição do leito.

WILHELM⁵⁵, em 1969, deu continuidade aos estudos com a peneira molecular Linde 13X impregnada com prata, concluindo que em ar seco a eficiência de remoção do iodeto de metila era excelente. Em temperaturas mais altas (200°C, 300°C e 650°C) a eficiência de remoção aumentou devido à de composição térmica do iodeto de metila.

Verificou, também, que com o aumento da umidade relativa havia uma diminuição da eficiência de remoção. Além disso, a peneira molecular Linde 13X impregnada com prata apresentou uma baixa eficiência de remoção do iodo, após ter sido usada em vapor superaquecido por um determinado tempo [55].

A quantidade de prata contida na peneira molecular tem uma forte influência na eficiência de remoção do iodeto de metila. Deve ser o bastante para permitir uma troca praticamente completa entre o íon Ag^+ e o íon Na^+ [55]:



As principais reações com o iodo ocorrem, principalmente, nas camadas mais externas, durante tempos de residência normalmente curtos. Outros cátions metálicos em zeólitos apresentam eficiências de remoção inferiores ao Ag^+ e falham completamente na remoção do iodeto de metila do ar úmido [4].

Devido ao elevado custo da prata, estes filtros de

vem ser utilizados somente quando o carvão ativo não puder ser usado por razões técnicas e quando não houver perigo de destruição do zeólito por vapores ácidos [56].

Em 1970, PENCE et alii³⁸ estudaram os efeitos de alguns contaminantes gasosos na remoção do iodo com zeólitos de prata. Os resultados dos testes estão resumidos na Tabela 4.1. Em todos estes testes os leitos de adsorção estiveram à temperatura ambiente, em torno de 25°C, e com velocidade superficial de 28 m/min. O diâmetro do leito era de 2,54 cm (1") e seu comprimento, de 5,08 cm (2"). A umidade foi mantida próxima da saturação e, em alguns casos, ocorreu uma considerável condensação nos leitos. O período de injeção de iodo foi de 15 a 30 min.

O envelhecimento de zeólitos de prata expostos ao ar de um ambiente industrial foi estudado por WILHELM et alii⁵⁷, em 1972. Os zeólitos de prata foram protegidos com dois leitos de zeólitos de sódio de 2,5 cm de profundidade. Notaram não haver uma diferença importante entre o envelhecimento dos leitos protegidos e o dos não protegidos. Concluíram que os zeólitos de sódio não absorvem quantidades significativas de impurezas que envenenam os zeólitos de prata.

PENCE et alii⁵⁸, em 1972, estudaram diversos zeólitos com cátions substituídos, com possibilidade de uso na remoção do iodo radioativo. O zeólito com prata substituída demonstrou ser o mais eficiente. Tem as vantagens de:

- não ser inflamável;
- ser eficiente na remoção do iodeto de metila em temperaturas altas;
- apresentar pouco risco de explosão, quando usado na presença de óxidos de nitrogênio e
- ser resistente ao envenenamento por poluentes.

Segundo eles a relação de Si/Al é um fator importante no comportamento dos zeólitos. Quanto maior for esta relação, menor será sua capacidade de substituição iônica. O zeólito do tipo X tem a menor relação de Si/Al, aproximadamente 2,5; o do tipo Z tem a maior relação, 10. O zeólito do

TABELA 4.1

EFEITO DE DIFERENTES GASES SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DE
 ADSORÇÃO DO ZEÓLITO DE PRATA [38]

Gás	Quantidade de gás (Duração do fluxo)	Adsorção de I ₂ (%)
NO ₂	55l (4h)	99,7
CO ₂	50l (7h)	94,2
	600l (1,3h)	99,2
	430l (1,5h)	99,9+
O ₂	630l (1,2h)	98,4
	1200l (2h)	99,9+
SO ₂	500l (10% de SO ₂) (1,5h)	99,9+
H ₂ S	70l (8% de H ₂ S) (2h)	99,9+
Propano	560l (1,2h)	99,9+
Hexona	200ml gotejados através do leito	99,9+

tipo X tem uma capacidade de substituição iônica cerca de três vezes maior do que a do tipo Z.

O tamanho da partícula, assim como sua forma e distribuição influenciam o comportamento dos zeólitos. O aumento na área superficial melhora a sua eficiência de remoção.

O zeólito AgX granulado, de 12x14 mesh, tem eficiência de remoção para o iodeto de metila reduzida significativamente em concentrações muito baixas (10^{-6} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar).

O impacto de radiação sobre zeólitos de prata mostrou-se insignificante com dose integrada de até 10^8 rad [58]; entretanto, EVANS⁵⁹ observou dessorções com taxas de dose gama mais elevadas. Há carência de dados sobre o comportamento do iodeto de prata embebido nas peneiras moleculares, quando submetidas à irradiação [4].

Segundo MAECK et alii⁶⁰ as peneiras moleculares Linde 13X são preparadas por meio da passagem de uma solução aquosa de nitrato de prata em uma coluna contendo o zeólito 13X suspenso em água. Em seguida, é removido o excesso de nitrato de prata do zeólito, e procede-se a sua secagem. A relação prata/zeólito é de 0,4g de Ag/g de zeólito.

Outros materiais não inflamáveis que podem ser usados para remover o iodo e o iodeto de metila são produzidos à base de ácido silícico e óxido de alumínio impregnados com nitrato de prata. Um deles é o AC-6120 desenvolvido pela Gesellschaft für Kernforschung e Bayer [61]. Este material apresenta eficiências de remoção relativamente altas com quantidades relativamente pequenas de prata [4].

WILHELM²⁶ comparou a penetração de leitos contendo o AC-6120 com um leito contendo zeólito de prata. A eficiência do AC-6120 foi superior com quantidades de prata bem menores. Entretanto, com o AC-6120 mostrou que existe uma acentuada dependência da penetração do iodo radioativo com a umidade relativa do ar. Acima de 70% a penetração aumentou tanto, que ele recomendou ser este o limite de umidade do ar para o uso do AC-6120.

WILHELM e SCHUETTELKOPF^{61, 62, 63} estudaram os suportes de catalisadores KTB, KTC e KTD, que são produtos experimentais da companhia Bayer. Eles consistem de um material inorgânico composto de ácido silícico amorfo. Dentre os impregnantes testados, apenas o AgNO_3 apresentou fator de descontaminação satisfatório. O KTC apresentou um considerável aumento na eficiência de remoção com o aumento da quantidade de Ag.

A quantidade de prata necessária para a obtenção de uma mesma eficiência de remoção foi muito mais baixa nos suportes de catalisadores impregnados com AgNO_3 do que em alguns zeólitos impregnados com Ag [62].

O KTB e o KTC impregnados com prata, em 100% de umidade relativa e a 30°C demonstraram uma baixa eficiência de remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$. Não podem, portanto, ser usados como filtros em gases com 100% de umidade relativa (é necessário um aquecimento prévio do gás) [62]. Com a umidade relativa do gás limitada a aproximadamente 70%, será ainda um processo economicamente viável. Em ar com 70% de umidade relativa e em vapor superaquecido a 110°C e 150°C os materiais KTB e KTC apresentaram eficiências de remoção muito altas para o $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ [61, 62].

Não foram observadas alterações substanciais nas amostras de Ag - KTB expostas às doses de irradiação gama do ^{60}Co até o valor máximo de $8,6 \times 10^8$ rad [61, 63].

Possivelmente a quantidade de prata necessária à impregnação dos suportes eleve o custo destes meios filtrantes três vezes mais do que o preço de um carvão ativo impregnado com iodo [62].

THOMPSON e KELLEY⁶⁴ introduziram, em 1975, o sistema "Maypack modificado", contendo os adsorventes inorgânicos $\text{CdI}_2/\text{Chromosorb P}$, zeólito de cobre na forma de sulfeto (CuSZ) e dois filtros de zeólito de prata (AgZ). Somente o AgZ foi eficaz na remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ e do $^{131}\text{I}_2$ em baixas concentrações. Explicaram a baixa remoção do iodo elementar pela presença de pequenas quantidades de iodo não elementar,

tais como o HOI e os iodetos orgânicos que se formam durante a preparação do iodo elementar. A quantidade relativa destes compostos é maior em concentrações muito pequenas de I_2 ($\ll 10^{-13}$ g/cm³).

CAPÍTULO V

PROBLEMAS DO CARVÃO ATIVO

5.1 Introdução

O carvão ativo remove iodo mais eficientemente que outros meios adsorventes, mas tem como grave desvantagem a possibilidade de ignição em temperaturas elevadas, na presença de gases oxidantes.

Com o tempo também pode haver uma perda sensível de eficiência de remoção, se exposto continuamente ao fluxo de ar e/ou, por adsorção de poluentes.

Pela ação da radiação sobre iodo elementar, carvão e ar úmido são formados iodetos orgânicos.

Pode, ainda, ocorrer a dessorção do material já removido pelo carvão ativo.

5.2 Envelhecimento

O carvão, impregnado ou não, sofre redução na sua

eficiência de remoção com o tempo, quando exposto continuamente ao fluxo de ar. Este fenômeno, denominado envelhecimento deve-se, provavelmente, ao envenenamento químico ou físico provocado por impurezas presentes no ar, ou à perda gradual do impregnante, se este for volátil. É proporcional ao número de vezes que ocorre a renovação do ar no leito de carvão, e se acelera com o aumento da taxa de renovação do ar [33].

COLLINS et alii³³ verificaram que o envelhecimento é mais rápido, inicialmente, em ar não filtrado do que em ar limpo, mas que, após um grande número de renovações de ar no leito de carvão, essa dependência não é tão clara.

Segundo WILHELM et alii⁵⁷ os testes de envelhecimento e envenenamento do material adsorvente, na República Federal da Alemanha, são feitos com os chamados filtros de controle, instalados em paralelo com os filtros de iodo. Os testes "in-situ" são de custo elevado comparados aos testes de laboratório. Para prolongar o intervalo entre os testes "in-situ" de filtros de iodo e para testar o envelhecimento dos carvões impregnados, todos os filtros de iodo instalados nos reatores alemães são montados com, no mínimo, dois filtros adsorventes dispostos em paralelo. Estes adsorventes são carregados com o mesmo carvão do filtro principal, e removidos após certos períodos de operação para serem testados no laboratório, sob condições máximas de acidente. Devem se submeter ao mesmo fluxo do filtro principal e as fugas devem ser evitadas. O carvão dos filtros de controle é dividido em, pelo menos, duas porções para melhor detecção do grau de envelhecimento.

TAYLOR e TAYLOR⁶⁵, em 1973, estudaram, em escala de laboratório, o envelhecimento dinâmico acelerado e o envelhecimento estático real de carvões impregnados. As amostras testadas foram do tipo Sutcliffe-Speakman 207B. Os carvões foram impregnados em laboratório ou fornecidos pela Sutcliffe-Speakman Ltda.

Usaram dois equipamentos de pequeno porte nos testes com o envelhecimento dinâmico acelerado. O diagrama do primeiro equipamento é mostrado na Figura 5.1. As co

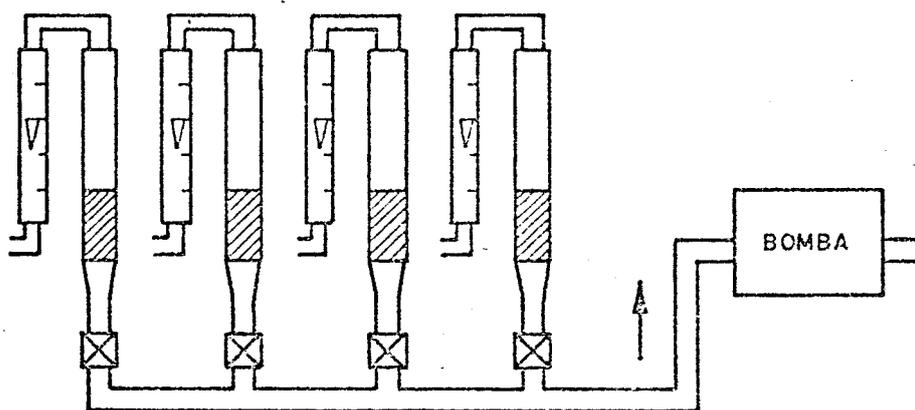


FIGURA 5.1

EQUIPAMENTO DE TESTE EM SÉRIE DO ENVELHECIMENTO DINÂMICO [65]

lunas com carvão operam em série, sob condições realísticas, para examinar o comportamento do carvão quando exposto ao ar. São colunas de vidro de diâmetro interno de 25mm, contendo um leito de carvão de 75mm de profundidade. Foram projetadas para que pudessem ser montadas no equipamento, usadas e, então, removidas e instaladas novamente no equipamento de testes com o iodeto de metila, sem prejudicar o carvão.

As colunas com carvão foram instaladas em uma tubulação ligada a uma grande bomba rotativa de sucção. Quatro colunas atuam simultaneamente. Foram instalados rotômetros antes de cada leito de carvão e o fluxo foi ajustado para 17ℓ/min em cada leito. O equipamento foi colocado em uma célula de concreto de grandes dimensões, contendo vários outros equipamentos. O ar usado nos testes não foi filtrado nem tratado por qualquer outro processo, portanto continha os póis e impurezas encontrados normalmente na atmosfera, juntamente com poeira de concreto da célula e névoa de óleo do equipamento vizinho. Estavam presentes no ar hidrocarbonetos em concentrações relativamente altas, devido à existência de máquinas a diesel que os descarregavam na atmosfera próxima ao local onde estava o equipamento de testes. A umidade do ar não foi controlada, permitindo-se que se seguissem simplesmente as condições atmosféricas normais; em geral, a umidade relativa estava na faixa de 60 a 80%. Observaram que os carvões impregnados em laboratório têm gráficos de envelhecimento semelhantes, o mesmo acontecendo com os preparados comercialmente.

Observaram, também, uma diferença significativa entre as técnicas de impregnação em laboratório e a comercial, ou no comportamento dos carvões usados. Concluíram que os carvões impregnados com TEDA e KI apresentavam as mesmas características de envelhecimento quando impregnados no mesmo tipo de carvão, sugerindo que o carvão era o elemento principal no processo de envelhecimento. DEUBER et alii⁵³, em 1974, contradisseram estas observações, concluindo que o envelhecimento do carvão ativo do tipo SS 207B impregnado com TEDA era visivelmente mais lento do que quando impregnado com KI.

O diagrama do segundo equipamento de testes de envelhecimento dinâmico acelerado, mais sofisticado que o primeiro, é mostrado na Figura 5.2. Consiste de um tubo de 150mm de diâmetro contendo um leito de carvão granulado de 12mm de profundidade, mantido firmemente entre dois discos de malha de aço inoxidável, para impedir o movimento dos grãos nas velocidades altas do gás. A seção de teste faz parte de um circuito de recirculação simples, entre a saída e a entrada de duas grandes ventoinhas centrífugas operando em paralelo. O circuito completo é mantido ligeiramente acima da pressão atmosférica pela drenagem do ar limpo para o lado de baixa pressão do circuito. A limpeza do ar é feita pela passagem através de um filtro absoluto, de um leito profundo contendo quantidades iguais de carvões impregnados com KI e TEDA e por um volume equivalente de carvão 207B não impregnado.

TAYLOR e TAYLOR⁶⁵ conseguiram fluxos muito altos e o envelhecimento para 8×10^8 renovações do ar no leito, em cerca de quatro semanas de operação contínua.

Observaram, novamente, que o envelhecimento de carvões impregnados com KI não pode ser distinguido dos carvões impregnados com a TEDA, sugerindo que o processo de envelhecimento afeta mais o carvão do que o impregnante. Observaram, também, que os carvões impregnados em laboratório, operando em ar limpo, apresentam menor envelhecimento em relação aos carvões impregnados em laboratório, operando em ar sujo. Os carvões comerciais operando em ar sujo apresentam envelhecimento mais acentuado.

Inicialmente, os carvões a serem testados, quanto ao envelhecimento estático, foram espalhados em caixas de aço inoxidável com cerca de 10mm de profundidade e, então, submetidos à circulação normal do ar em uma das instalações de Windscale. Posteriormente, as amostras de carvão foram colocadas em garrafas normais de tampa com rosca, na ausência de ar. As garrafas só foram abertas para a remoção das amostras de teste sendo, a seguir, imediatamente fechadas. Foram usadas duas amostras fornecidas por Windscale em tambores. Na primeira parte da experiência de envelhecimento elas ficaram

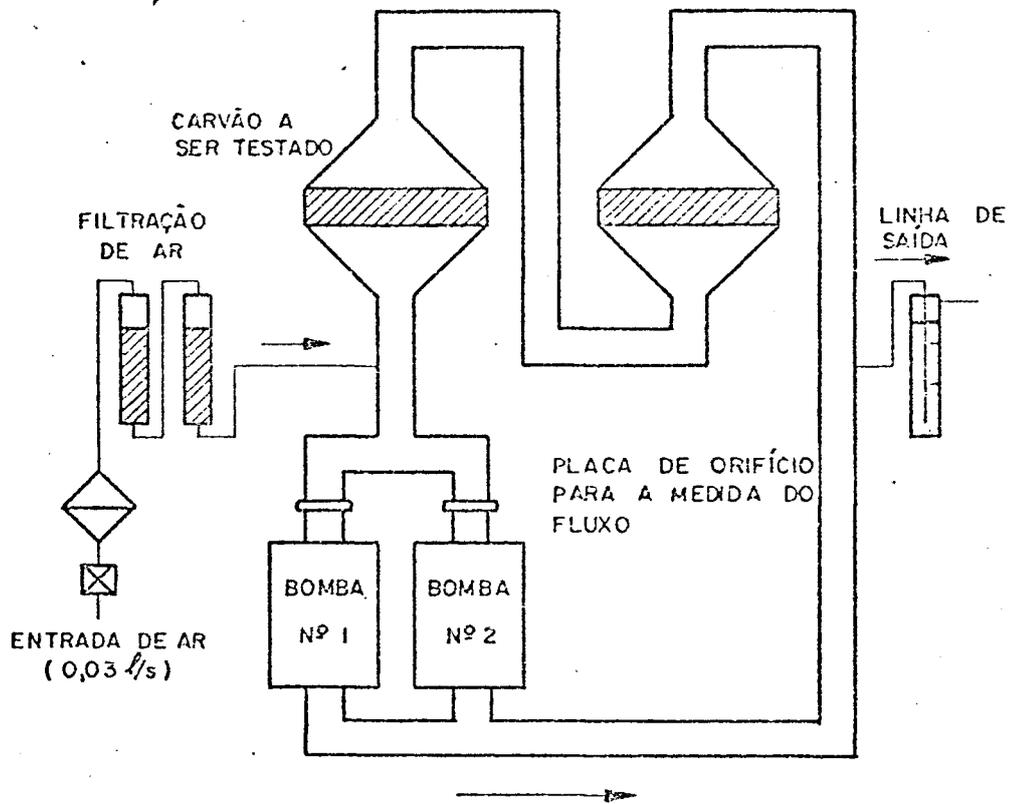


FIGURA 5.2

EQUIPAMENTO DO TIPO RECIRCULAÇÃO PARA TESTE DE ENVELHECIMENTO DINÂMICO [65]

nos próprios tambores em que foram fornecidas e, na segunda, foram colocadas nas garrafas de tampa com rosca. As garrafas e os tambores contendo o material do qual seria determinado o envelhecimento foram estocados no laboratório [65].

Obtiveram uma larga faixa de variação do envelhecimento característico de cada impregnante, sem uma correlação entre o método de preparação e o comportamento dos carvões. Nestas experiências os carvões impregnados com a TEDA tiveram melhor comportamento do que os impregnados com o KI. Concluíram, ainda, que o envelhecimento do carvão base era variável e que o fato de os carvões impregnados com a TEDA terem apresentado melhor comportamento se deveria ao número insuficiente de amostras testadas. Recomendaram que os filtros de iodo deveriam usar carvões ativos novos para que fossem alcançados melhores comportamentos na remoção.

Segundo EVANS³⁷, a capacidade de o carvão reter o iodo em temperaturas elevadas diminui sensivelmente com o seu envelhecimento. Ele testou em laboratório, leitos de carvão de 2,54cm (1") de profundidade, carregados com I_2 e submetidos, durante 4h, ao fluxo de ar à temperatura de 180°C. Testou, também, a penetração de iodeto de metila, por 4h, em ar de arraste a 25°C e com 95% de umidade relativa; a profundidade do leito foi de 5,08cm (2") e o tempo de residência, de 0,25s. A carga foi de 0,1mg de CH_3I/g de carvão.

A penetração do iodo, em função do tempo de uso do carvão, foi menor no carvão ativo GX-176 do que nos G-615 e 416. As penetrações de iodo no GX-176 foram aproximadamente 10% das observadas nos carvões G-615 e 416, após 18 meses de uso. O envelhecimento dos carvões G-615 e 416 foi semelhante em temperaturas altas, apesar de o G-615 ser impregnado e o 416 não. O GX-176 teve um comportamento completamente diferente, muito embora contivesse os mesmos tipos de impregnantes do carvão G-615. EVANS acha que este comportamento anômalo pode ser causado pelas diferenças na distribuição granulométrica dos carvões. Ele selecionou amostras novas e usadas de carvões ativos G-615 e GX-176 para serem testadas na

remoção do iodeto de metila. O 416 não foi incluído nos testes porque não é impregnado e, portanto, é pouco eficiente na remoção do iodeto de metila.

EVANS concluiu que a eficiência de remoção do iodeto de metila pelos carvões testados diminui rapidamente com o aumento do período de uso de cada material adsorvente e que o carvão GX-176 envelhece mais lentamente do que o G-615, assim confirmando suas observações anteriores de que a distribuição granulométrica tem influência sobre o envelhecimento do carvão, bem como sobre a sua eficiência de remoção.

5.3 Temperatura de ignição

Embora a capacidade do carvão ativo para a remoção do iodo seja maior que a dos outros meios adsorventes, ele apresenta como grave desvantagem a possibilidade de ignição em temperaturas elevadas, quando em contato com gases oxidantes. A ignição dos filtros pode liberar todos os produtos de fissão retidos e contribuir para um aquecimento considerável do sistema de contenção [66]. Na indústria nuclear, os trabalhos sobre a ignição do carvão foram iniciados em 1958 por Adams e Browning (apud MILHAM⁶⁷).

Conforme MILHAM⁶⁷, embora as características de ignição de um determinado material sejam função de algumas de suas propriedades intrínsecas, as medidas destas propriedades são fortemente dependentes das condições ambientais. Assim, qualquer definição prática da temperatura de ignição deve se basear na definição cuidadosa e padronizada dos equipamentos e procedimentos de teste. Ele desenvolveu um método padrão para medir a temperatura de ignição de diversos carvões e também determinar os efeitos de variáveis na ignição [68]. Neste caso, a temperatura de ignição é, por definição, o ponto onde há um súbito aumento da curva temperatura versus tempo do ciclo térmico. Para velocidades do ar muito baixas este fenômeno não ocorre [66].

A temperatura de ignição também é chamada de temperatura de ignição espontânea (TIE), para enfatizar que ela é a temperatura mais baixa em que uma substância entra em ignição no ar sem faúlha e sem chama.

Em 1966, MILHAM⁶⁹ estudou a temperatura de ignição do carvão ativo, testando o grau de influência de algumas variáveis mais prováveis. Ele lembra que a temperatura do carvão contendo iodo radioativo aumenta devido à geração de calor provocado pelo decaimento do iodo. Seus testes revelaram que a temperatura de ignição do carvão é influenciada pelo tipo de carvão usado, por sua área superficial interna, pelo tempo que ficou em uso, pelo tamanho de seus grânulos, pela profundidade do leito e pela velocidade do ar.

Os testes no SRL foram feitos com carvões de casca de côco, de petróleo e carvão betuminoso. O carvão betuminoso, por ser mais cristalino, teria uma temperatura de ignição maior que o carvão de casca de côco.

Observou que a impregnação do carvão de casca de côco com iodo (10% do peso do carvão) aumentou a temperatura de ignição do carvão de 340°C para 410°C. A impregnação do carvão betuminoso com cerca de 10% do seu peso com sais de prata, cobre e cromo diminuiu sua temperatura de ignição de 480°C para 250°C. Segundo ele, a maioria dos sais metálicos, especialmente de sódio e de potássio, catalisam a oxidação do carvão, enquanto que os halogênios a inibem.

COLLINS et alii³³ e EVANS⁷⁰ confirmam a observação de que a temperatura de ignição do carvão diminui quando impregnado com o iodeto de potássio.

A influência da área superficial interna do carvão sobre a sua temperatura de ignição foi estudada por KOVACH e GREEN⁷¹, em 1966. Eles observaram que a temperatura de ignição do carvão de casca de côco de 6 x 10 mesh Tyler reduziu de 485°C (com 750 m²/g) para 370°C (com 1500 m²/g). A temperatura de ignição do carvão ativo teve um pequeno aumento com o aumento do tamanho da partícula. Observaram, também, que a variação do tamanho da partícula teve um efeito menos

significativo na temperatura de ignição do que quando se variou a área superficial interna ou total.

Testando o efeito da profundidade do leito na temperatura de ignição, encontraram que nos leitos de carvão mais profundos a ignição se passou dentro do leito de carvão e não na superfície. A temperatura de ignição dentro do leito foi mais baixa do que na superfície.

MILHAM⁶⁹ também observou que a temperatura de ignição do carvão ativo 416 aumentou cerca de 80°C, após 18 a 25 meses de uso. Atribuiu este aumento à maior concentração de iodo e cloro no carvão, conforme o indicaram as análises feitas por espectroscopia de massa.

DEITZ e BLACHLY⁵⁰ estudaram a estabilidade térmica dos carvões impregnados com os sais oxiácidos de iodo e com a HMTA (amina de ponto de ignição elevado). Observaram que os carvões impregnados com a HMTA apresentaram uma temperatura de ignição espontânea mais alta do que os que não a continham.

LORENZ et alii⁷², em 1974, fizeram uma série de experiências para determinar se ocorre a ignição do carvão, em consequência do calor de decaimento do iodo radioativo, antes de sua dessorção. Usaram cinco tipos de carvões, obtidos da casca de côco, à exceção do WITCO Grade 42, obtido do petróleo. Concluíram que o calor de oxidação, em consequência do decaimento radioativo do iodo removido, pode causar a ignição do carvão antes da dessorção do iodo, principalmente em vazões altas. Os contaminantes orgânicos também são variáveis que contribuiriam para a ignição do carvão.

EVANS³⁷ relata que a temperatura de ignição do carvão do tipo GX-176 aumentou durante os primeiros meses de uso e, em seguida, diminuiu. A quantidade de iodo retido no carvão também aumentou durante os primeiros meses de uso.

MILHAM⁶⁷ observou que a umidade do ar de arraste não tem influência sobre a temperatura de ignição do carvão. Também não influenciaram na temperatura de ignição o diâmetro do leito, os produtos de corrosão, a reignição do car-

vão, a redução do conteúdo de oxigênio do ar de arraste, a taxa de aquecimento e nem o aquecimento prolongado abaixo da temperatura de ignição.

5.4 Envenenamento

A eficiência de remoção do carvão ativo pode sofrer uma redução sensível, motivada pela adsorção de poluentes, tais como solventes, vapores de óleo, tintas de pinturas, etc. Segundo WILHELM⁴ as consequências deste efeito têm sido subestimadas. O envenenamento dos filtros de iodo é mais pronunciado em centrais nucleares novas, onde ocorrem grandes quantidades de vapores de solventes orgânicos das pinturas e plásticos, e de outros materiais orgânicos liberados no ar.

COLLINS et alii³³ relatam que o carvão 207B impregnado com 5% de TEDA apresentou um aumento insignificante na penetração do iodeto de metila em ar saturado, contendo solventes orgânicos, à temperatura ambiente. O carvão 207B impregnado com 0,5% de KI, nas mesmas condições, apresentou um aumento na penetração do iodeto de metila por um fator de dois.

BITTER et alii⁷³ observaram que os filtros de carvão ativo são danificados por solventes de pinturas, principalmente. Testes com pré-filtros objetivando a proteção do filtro principal revelaram-se vantajosos apenas na remoção de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição. Afirmam que os solventes como o xilol e o toluol são transportados tão rapidamente através do leito de carvão ativo, que seria impossível retê-los por meio de filtros preliminares de tamanhos aplicáveis nos sistemas de filtração de centrais nucleares.

FURRER et alii⁷⁴, em 1976, estudaram a influência da adsorção de poluentes na eficiência de remoção de filtros de iodo contendo carvão ativo. As amostras de carvão ativo provieram dos filtros de controle, que são instalados em paralelo com os filtros de iodo e testados, em intervalos de

tempo específicos, quanto à eficiência de remoção. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa. Identificaram misturas de acetato de etila, tolueno, e orto, meta e para-xileno com uma composição correspondente à usada em dissolventes de tinta verniz. Também foram detectados óleo com bustível e outros componentes do petróleo de baixa volatilidade. Observaram, ainda, que não há uma correlação simples entre a quantidade de poluentes e a eficiência de remoção do carvão.

Também fizeram experiências sobre o envenenamento do carvão com acetato de etila, tolueno, e orto, meta e para-xileno, em laboratório. Observaram que o tolueno e os orto, meta e para-xilenos foram adsorvidos em 25 cm de uma camada de carvão ativo de 50 cm de profundidade, principalmente nos primeiros 10 cm. O acetato de etila, ficou adsorvido nas ca madas mais profundas, devido a sua maior velocidade de migra ção no carvão. Mostraram a dependência da eficiência de remo ção com a carga do solvente. Notaram claramente a redução na eficiência de remoção dos leitos de carvão ativo à medida em que se aumentou a carga do solvente. Verificaram, então, que a eficiência do filtro de carvão diminui com o uso, devido a sua contaminação com solventes orgânicos liberados das pintu ras de superfícies internas das centrais nucleares.

A liberação de solventes de pinturas de revestimento e de plásticos é mais pronunciada nos primeiros meses de operação da central. As amostras de carvão ativo dos filtros de iodo em centrais nucleares mais antigas continham menores quantidades de solventes e apresentaram, conseqüentemente, vi das úteis mais longas [4].

HUNT et alii⁷⁵, em 1976, estudaram o envenenamento do carvão ativo BC-727, usado nos filtros de iodo de diver sas centrais nucleares americanas, concluindo que a maioria dos testes destinados a avaliar o comportamento do material adsorvente, contendo impurezas adsorvidas, exigem um tempo longo de preparação das amostras durante o estabelecimento das condições de equilíbrio quanto à temperatura e à umidade do ar de arraste e do leito de carvão. Isto modifica as con

dições reais do material. Concluíram, ainda, que os testes feitos à temperatura ambiente não apresentam problemas significantes, mesmo com os carvões usados que contenham solventes orgânicos adsorvidos. Acham, entretanto, que nos testes feitos a temperaturas elevadas as impurezas que envenenam o carvão são removidas durante o equilíbrio das amostras com as condições dos testes, regenerando o carvão antes da introdução do agente de teste.

Eles também procuraram regenerar um carvão impregnado com iodo, usado durante quatro anos em uma central PWR, e que apresentava pouca eficiência na remoção do iodeto de metila, devido ao acúmulo de poluentes adsorvidos na sua superfície. Recomendaram que fossem considerados os seguintes aspectos, durante e após a construção de centrais nucleares, objetivando reduzir o envenenamento do carvão ativo por poluentes [4, 74]:

Durante a construção:

- os testes preliminares de ventiladores dos sistemas de filtração de iodo do ar de exaustão devem ser realizados antes do carregamento dos filtros com o carvão e

- os filtros devem ser carregados com carvão o mais tarde possível, após os trabalhos de pintura da contenção de segurança e do espaço anular terem sido efetivados.

Após a construção:

- o uso de solventes deve ser reduzido, tanto quanto possível, nos compartimentos cujo ar circula pelos filtros de iodo e

- durante os trabalhos de pintura, em tais compartimentos, o ar deve ser desviado dos filtros de iodo, se isto for possível e permissível.

WILHELM⁴ sugere, ainda, que devem ser estudadas prioritariamente as possibilidades de as pinturas em salas da contenção e do espaço anular serem feitas de materiais contendo uma quantidade mínima de solventes.

Baseando-se em sua experiência pessoal, ele reco-

menda as seguintes medidas para um melhor controle da carga de poluentes:

- aumentar a quantidade de carvão ativo em, no mínimo, $2/3$ do volume normal;

- dividir o volume de carvão em duas camadas sucessivas, devendo a primeira ser trocada em intervalos mais curtos (intervalo esperado: vários meses). A segunda camada na direção do fluxo pode permanecer em uso por períodos mais longos (≥ 1 a). Deste modo, os poluentes com tempos de retenção mais longos podem ser removidos com a primeira camada de carvão ativo, quando a mesma for trocada e

- instalar aquecedores de ar entre as duas camadas de carvão ativo, possibilitando o aquecimento periódico dos poluentes altamente voláteis adsorvidos nos filtros.

5.5 Efeitos das radiações

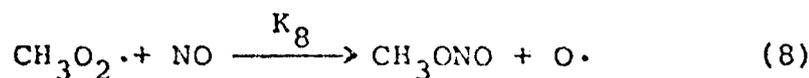
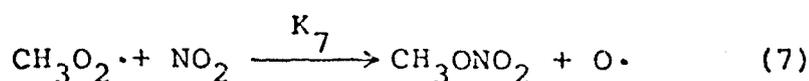
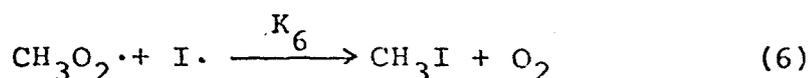
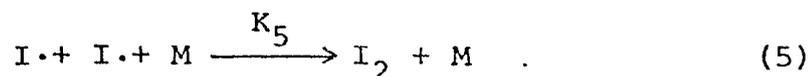
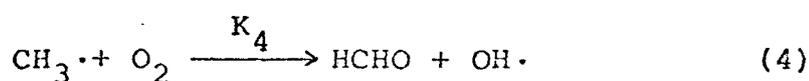
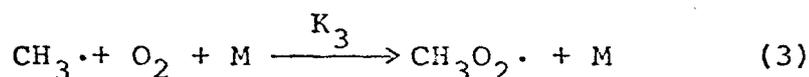
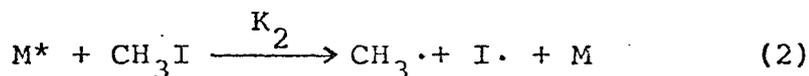
Os estudos dos efeitos da radiação sobre a remoção do iodo pelo carvão ativo revelaram a formação de iodetos orgânicos em um sistema composto de iodo elementar, carvão e ar úmido quando exposto a um campo de intensa radiação gama. A formação e subsequente dessorção dos iodetos penetrantes nos leitos de carvão dependem da intensidade e duração da irradiação, do tipo e condição física do carvão usado, da composição do gás a ser filtrado e, possivelmente, da temperatura de operação do leito de carvão [59].

Com o objetivo de saber se há formação de iodeto de metila na presença de radiação gama, em 1967, BILLARD⁴⁸ submeteu algumas ampolas de 30 cm^3 , contendo cristais de iodo e metano puro, a uma fonte de ^{60}Co de 200 Ci. Para uma dose integrada menor do que 10^5 rad não se observou a formação de iodeto de metila. Para doses integradas da ordem de 9×10^5 , $3,5 \times 10^6$ e $1,5 \times 10^7$ houve formação de iodeto de metila em concentrações estimadas de 6×10^{-8} , 10^{-7} e 4×10^{-7} g/cm, respectivamente [48].

TANG e CASTLEMAN⁷⁶, em 1968, estudaram a decompo-

sição do iodeto de metila no ar, induzida pela radiação gama do ^{60}Co à temperatura ambiente, com misturas de ar e CH_3I de concentrações iniciais variando entre $1,1 \times 10^{-8}$ e $2,4 \times 10^{-4}$ M. As amostras foram irradiadas com taxas de dose na faixa de 7,71 rad/s a $2,95 \times 10^2$ rad/s e analisadas por cromatografia gasosa. A decomposição do CH_3I na faixa de concentração de 10^{-8} a 10^{-6} M obedece a cinética de pseudo primeira ordem. A dose absorvida total para 50% de decomposição foi $1,17 \times 10^5$ rad. Os produtos formados pela radiólise foram, principalmente, o nitrato de metila e o nitrito de metila.

Propuseram o seguinte mecanismo para explicar as observações experimentais:



M designa uma molécula de ar (N_2 ou O_2) e M^* uma molécula ionizada ou excitada, capaz de transferir energia para uma molécula de CH_3I .

A etapa de recombinação (6) pode ser ignorada nas experiências com baixas concentrações de CH_3I . Supondo estado estacionário e mudanças desprezíveis na concentração do ar durante a irradiação obtém-se a seguinte equação de taxa de pseudo primeira ordem:

$$-\frac{d [CH_3I]}{dt} = \frac{K_1 K_2}{K_{-1}} [M] [CH_3I].$$

No caso de experiências com concentrações altas as reações (7) e (8) podem ser ignoradas por causa das baixas concentrações de NO_2 e NO no sistema. Neste caso obtém-se uma equação de taxa de ordem zero:

$$-\frac{d [CH_3I]}{dt} = \frac{K_1 K_4}{K_3},$$

confirmando os resultados experimentais para a concentração inicial de CH_3I igual a $2,4 \times 10^{-4} M$ [76].

EVANS⁵⁹, em 1972, também com ^{60}Co de alta intensidade, estudou as taxas de dessorção de diversos tipos de carvões impregnados e não impregnados. Obteve taxas de dose de 10^7 rad/h nos leitos de testes do carvão ativo, valores semelhantes aos que podem ser encontrados nos leitos de carvão de muitas centrais nucleares, após a ocorrência de um acidente. Encontrou que a dose afeta a quantidade de iodo liberado. O carvão não impregnado teve taxa de dessorção inicial muito maior do que o carvão impregnado com KI_3 , mas após cerca de 15h a taxa de dessorção foi a mesma. Entre os produtos coletados nos filtros de carvão identificou iodeto de metila, iodeto de metileno, iodeto de etila e iodeto de vinila.

Também identificou metanol e nitrometano.

EVANS considera muito provável que os mecanismos de reação sejam via radicais livres, em um campo de 10^7 rad/h; entretanto, não faz referência ao trabalho de TANG e CASTLEMAN⁷⁶, anterior ao seu e específico sobre o assunto.

Outros testes feitos por EVANS com 21 amostras diferentes de materiais adsorventes de iodo tiveram o objetivo de selecionar o melhor material filtrante. Testou-os quanto à eficiência de remoção na presença de radiação ($1,5 \times 10^7$ rad/h) e de NO_2 (91,1mg de NO_2 /g de carvão) a altas temperaturas (180°C). Os testes foram feitos separadamente. O agente de teste é o iodo elementar (0,7mg de I_2 /g de carvão e 0,35 mg de I_2 /g de adsorvente inorgânico). Incluiu testes de controle, para comparação, feitos nas mesmas condições de temperatura e umidade dos testes com radiação gama (80°C e 75% de umidade relativa). Concluiu que os carvões de casca de côco impregnados com KI_3 apresentaram grandes variações na eficiência de remoção, em função de sua procedência, particularmente em altas temperaturas e nos testes com NO_2 . Os carvões obtidos do petróleo tiveram pouca retenção nos testes a temperaturas elevadas. Os carvões impregnados com TEDA apresentaram os melhores resultados nos testes com radiação e com NO_2 . O carvão de casca de côco impregnado com TEDA foi o material filtrante que apresentou os melhores resultados de remoção.

A Figura 5.3 mostra os resultados dos testes realizados por EVANS³⁷ com os carvões 416, G-615 e GX-176, expostos ao ar do local com leitos de 2,54 cm (1") de profundidade, carregados com I_2 , submetidos ao ar de 80°C e 95% de umidade relativa durante 5h, na presença de um campo de radiação de $1,5 \times 10^7$ rad/h. O carvão ativo GX-176 reteve o iodo elementar com maior eficiência do que o 416, mesmo quando este era novo e aquele tinha 18 meses de uso. O comportamento do carvão GX-176 foi melhor do que o G-615, a não ser quando novo.

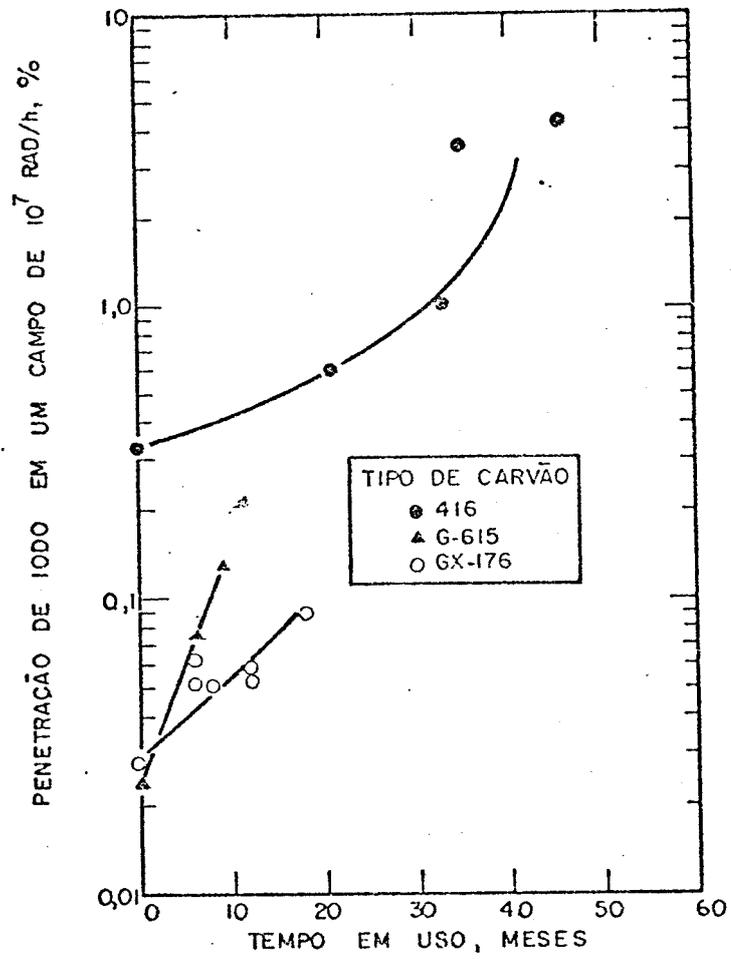


FIGURA 5.3

TESTES DE RADIAÇÃO EM CARVÕES [37]

5.6 Dessorção

O carvão ativo pode apresentar dessorção, isto é, perda de material removido.

PARKER et alii⁴⁶ estudaram a dessorção em carvão de casca de côco impregnado com 5% de I_2 , com ar saturado de vapor a 25°C, contendo iodeto de metila, passando continuamente pelo leito de carvão durante 1 h e, em seguida, com ar saturado de 25 a 95°C, sem iodeto de metila, continuando a passar pelo leito por um longo período. As velocidades lineares do ar foram de 30 e 60 cm/s. Usaram leitos de 1 e 2 cm de profundidade. Durante a injeção do iodeto de metila os filtros de carvão foram dispostos em paralelo (v. Figuras 5.4 e 5.5).

A curva A representa as quantidades de iodeto de metila adsorvidas durante 1 h, sem condensação perceptível de água nos leitos. A curva B representa as quantidades de iodeto de metila retidas nos leitos de carvão, após a passagem de ar (sem iodeto de metila) durante 8h, sem condensação perceptível de água nos leitos. As curvas A e B são para os testes com ar de 25°C e 100% de umidade relativa. Os tempos de residência são de 0,2s. Observaram que a dessorção do iodeto de metila foi desprezível nestas condições.

A curva C representa as quantidades de iodeto de metila adsorvidas nos leitos de carvão, após a passagem contínua de ar sem iodeto de metila, com condensação de água nos leitos, na temperatura de 75°C e 100% de umidade relativa, durante 4h. A curva D representa as quantidades de iodeto de metila adsorvidas nos leitos de carvão, sem condensação, à temperatura de 90°C e 100% de umidade relativa, após a passagem de ar sem iodeto de metila por 2h. Observaram que a curva C foi deslocada em relação às curvas A e B, indicando dessorção. Entretanto, não houve variação entre as curvas A e D, que se superpõem.

Fizeram um teste final de dessorção com ar saturado, de temperatura entre 95 e 100°C e com a temperatura no

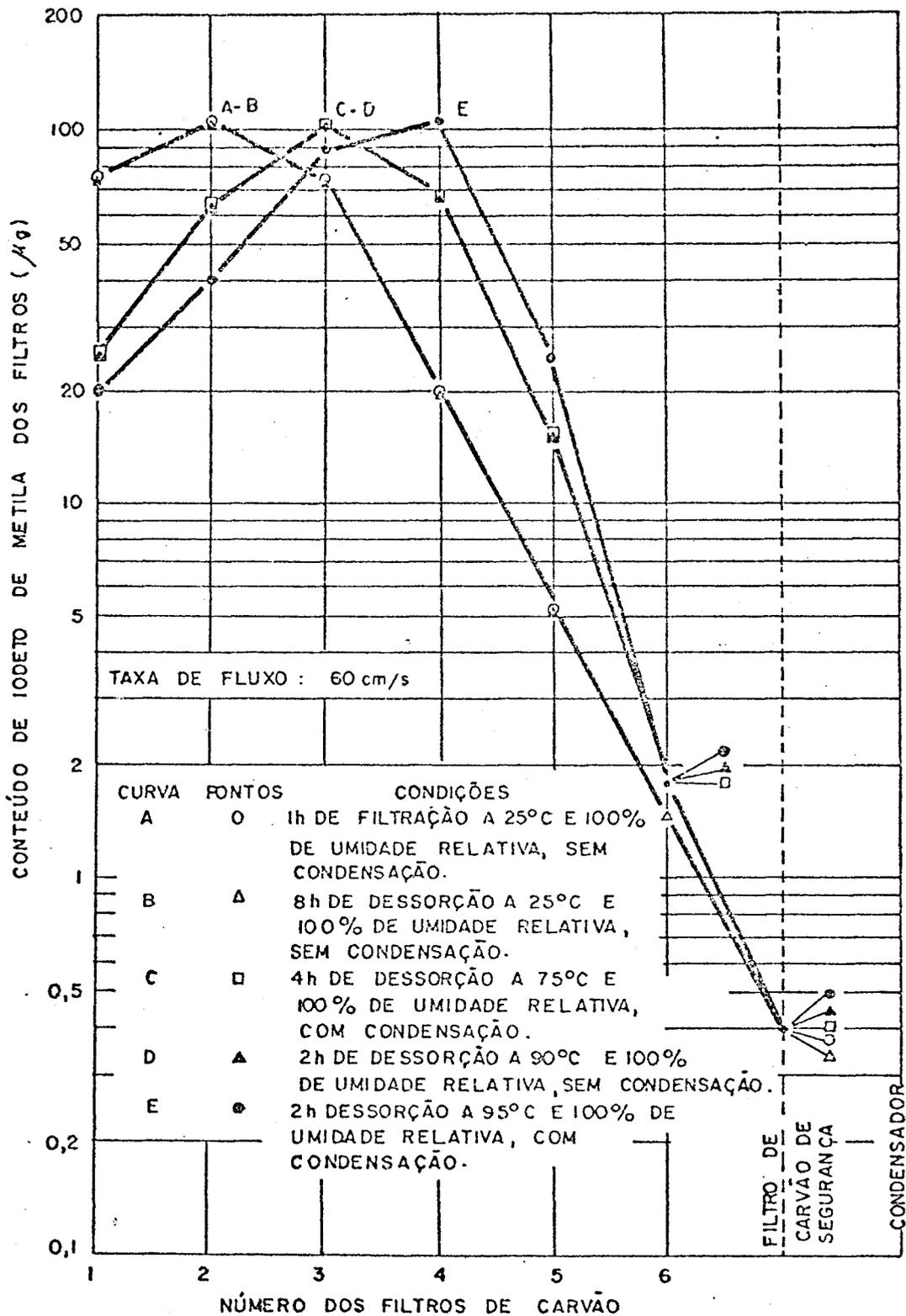


FIGURA 5.4

DISTRIBUIÇÃO DE IODETO DE METILA APÓS ADSORÇÃO A 25°C EM FILTROS DE CARVÃO DE CASCA DE CÔCO DE 2cm DE PROFUNDIDADE SATURADOS COM ÁGUA E APÓS A EXPOSIÇÃO AO FLUXO DE AR SATURADO E DE TEMPERATURAS ATÉ 95°C [46]

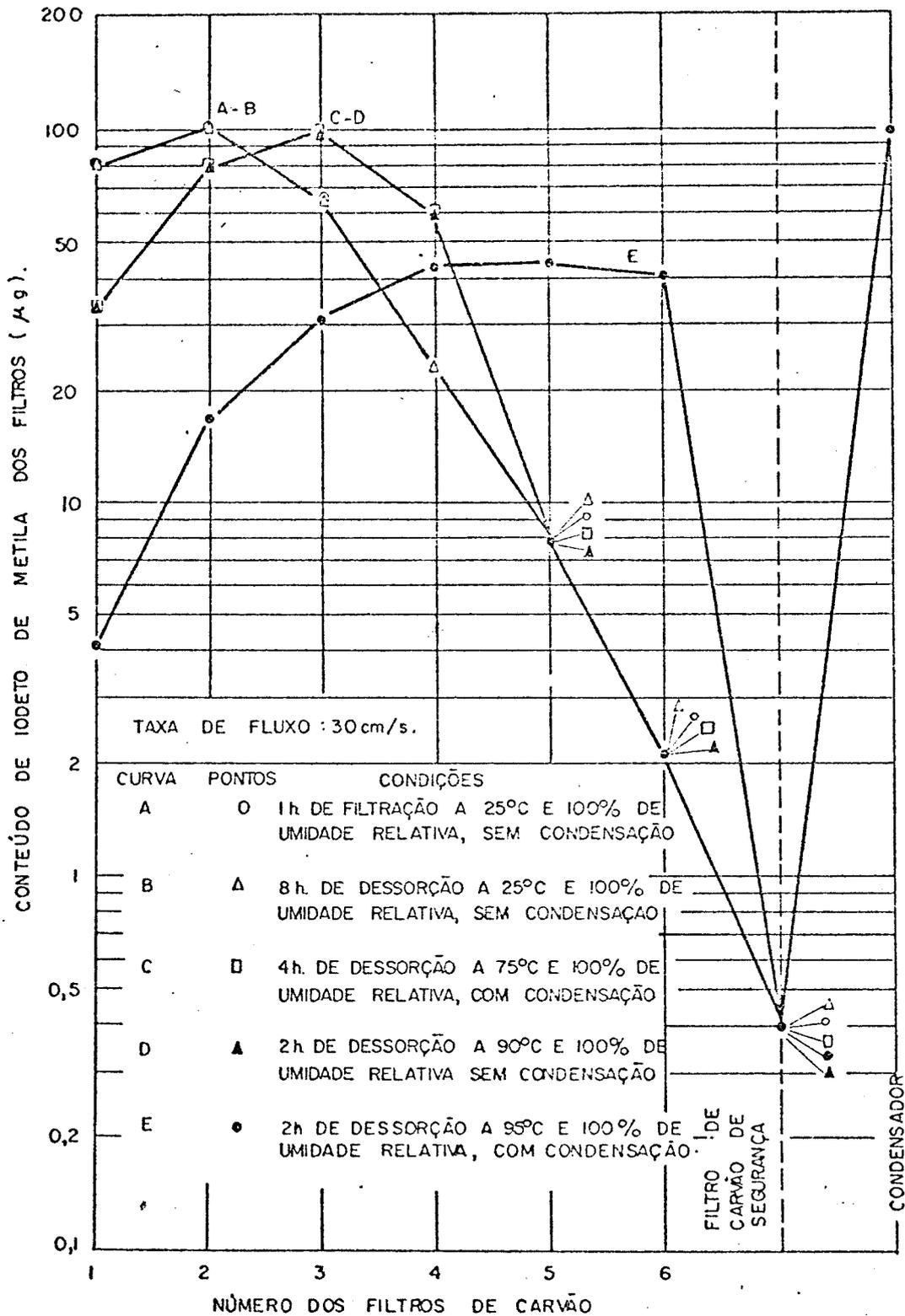


FIGURA 5.5

DISTRIBUIÇÃO DE IODETO DE METILA APÓS ADSORÇÃO A 25°C EM FILTROS DE CARVÃO DE CASCA DE CÔCO DE 1cm DE PROFUNDIDADE SATURADOS COM ÁGUA E APÓS A EXPOSIÇÃO AO FLUXO DE AR SATURADO E DE TEMPERATURA ATÉ 95°C [46]

leito em 95°C, para que pudesse ocorrer condensação, por 2h. Os resultados estão ilustrados na curva E das Figuras 5.4 e 5.5. Os testes com leitos de 1 cm de profundidade mostraram uma perda significativa de iodeto de metila, e a maior parte da atividade removida não foi encontrada no filtro de carvão de segurança (filtro colocado após os filtros testes). A análise do condensado revelou que a atividade removida estava ali presente. Ficou claro que a penetração de um leito de carvão de casca de côco pelo iodeto de metila depende fortemente da quantidade de água existente no carvão e, também, que uma vez adsorvido, o iodo resiste à dessorção do carvão de casca de côco durante várias horas de fluxo ininterrupto de ar, mesmo quando a umidade relativa for muito alta.

GARDER e VAGSLID⁷⁷, do Institut for Atomenergi, da Noruega, estudaram, em 1974, a dessorção do iodo em carvão impregnado com TEDA, "in-situ" no sistema de ventilação de uma instalação de produção de isótopos. A concentração de ^{131}I (em forma não identificada) no ar esteve entre 10^{-8} e 10^{-5} $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$.

Os filtros foram expostos ao ^{131}I do sistema de ventilação durante um longo período. Em seguida, foram expostos ao ar com vazão de 15 ℓ/min , durante 8d, à temperatura ambiente. Houve dessorção na faixa de 2 a 20% durante o período de 8d.

Filtros expostos ao iodeto de metila sofreram uma dessorção idêntica à do ^{131}I dos testes "in-situ". Com o iodo elementar a dessorção foi insignificante.

KHAN et alii¹¹ testaram a dessorção do iodo elementar e do iodeto de metila nos carvões FCIC, NVCIL (não impregnado e impregnado com 1,5% de iodeto de potássio) e SSCL. Com velocidade superficial de 250 cm/s e com exposição ao fluxo de ar durante 3h (para o iodo elementar) e 1,5h (para o iodeto de metila) notaram que o carvão ativo NVCIL não impregnado e impregnado com 1,5% de iodeto de potássio apresentou a menor dessorção para o iodo elementar e para o iodeto de metila, respectivamente.

CAPÍTULO VI

SISTEMAS DE FILTRAÇÃO DO IODO RADIOATIVO "IN-SITU"

6.1 Introdução

Em centrais nucleares PWR empregam-se os filtros de iodo na remoção do iodo gasoso, nas diferentes formas, e de aerossóis de iodo. Suas partes componentes são projetadas segundo critérios de segurança e recomendações de operação.

O carvão ativo impregnado é o meio filtrante mais usado nos filtros de iodo de sistemas de tratamento do ar de exaustão e do ar de recirculação das centrais.

Os tipos de filtros variam. São mais comuns os do tipo recipiente de leito profundo sem juntas de vedação e os do tipo cela.

6.2 Filtros de iodo

6.2.1 Componentes de um filtro de iodo e sua disposição

Os filtros de iodo são projetados para reter o iodo gasoso e os aerossóis de iodo. Consistem, basicamente, de um filtro comum (pré-filtro) e de filtro HEPA para a remoção de partículas e aerossóis, de filtro de adsorção de iodo (normalmente carvão ativo impregnado) para a remoção do iodo gasoso e de outro filtro HEPA para a remoção de pós do filtro de adsorção [4].

O USAEC Regulatory Guide 1.52 [78] especifica que os sistemas de filtração do ar de centrais PWR devem consistir de alguns ou de todos os seguintes componentes: separadores de umidade, aquecedores, pré-filtros, filtros de alta eficiência para aerossóis (filtros HEPA), unidades de adsorção de iodo, exaustores, tubos, válvulas e instrumentação. Os separadores de umidade destinam-se à remoção de gotículas de água presentes no ar protegendo, deste modo, os pré-filtros, os filtros HEPA e os filtros adsorventes. Os aquecedores são usados para o aquecimento do ar, reduzindo a sua umidade antes de chegar aos filtros. Os pré-filtros e os filtros HEPA são instalados para a remoção de partículas, que possam conter radioatividade. Os pré-filtros removem as partículas maiores e evitam que os filtros HEPA sejam carregados em excesso; os separadores de umidade também têm esta função. Os filtros HEPA removem as partículas mais finas (os aerossóis); são instalados antes dos filtros de adsorção de iodo porque estes apresentam baixas eficiências de remoção para partículas e, além disso, o iodo adsorvido em partículas pode sofrer dessorção. Também pode ocorrer que o iodo na forma de partículas, por exemplo iodetos metálicos, seja transformado em iodo elementar por meio de processos de oxidação e passe para a forma gasosa. Os filtros HEPA ainda protegem os filtros adsorventes de sofrerem acúmulos de pós e impurezas capazes de provocar obstrução e, assim, alterar a sua eficiência de remoção [4]. O filtro adsorvente remove o iodo gasoso (iodo elementar e iodetos orgânicos) da corrente de ar. São usados filtros HEPA adicionais, depois do filtro adsorvente, para a remoção de pós contendo iodo radioativo que são originados de processos de abrasão do material adsorvente. O exaustor é, normalmente, o último componente do sistema de filtração, no

lado de baixa pressão, para evitar a contaminação de outras áreas da instalação por vazamentos [4].

6.2.2 Recomendações para o projeto dos sistemas de filtração de iodo

Baseando-se em suas experiências pessoais os pesquisadores dão algumas orientações a serem seguidas no projeto de filtros de iodo.

KELLER et alii¹⁸, por exemplo, recomendam que sejam observados os seguintes aspectos:

- o tempo de residência do gás ou ar no leito adsorvente de iodo não deve ser inferior a 0,1s (o USAEC Regulatory Guide 1.52 especifica que o tempo de residência médio do ar no leito de carvão ativo com 5,08 cm de profundidade deve ser de 0,25s), e o leito deve ter a maior profundidade possível;

- o tamanho dos grânulos do material adsorvente (carvão ou equivalente) deve ser o menor possível e compatível com as restrições quanto à queda de pressão. O USAEC Regulatory Guide 1.52 especifica que a granulometria do carvão usado deve ser de, pelo menos, 8 x 16 mesh Tyler. A densidade volumétrica do carvão ativo impregnado deve ser de $0,5 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. Se forem empregadas outras distribuições granulométricas e tempos de residência maiores, o sistema de filtração deverá ser projetado para remover o iodo elementar e o iodeto de metila de maneira equivalente à recomendada no USAEC Regulatory Guide 1.52;

- a taxa de fluxo deve ser tão baixa quanto possível e compatível com a sensibilidade exigida;

- o sistema de filtração deve ser instalado preferencialmente na posição horizontal;

- o material filtrante deve ser escolhido em função das espécies de iodo a serem removidas;

- os materiais removedores de iodo só devem ser adquiridos de fornecedores conhecedores do problema e que

tenham a garantia de um alto grau de qualidade e

- o sistema de contagem deve ser bem calibrado e bem definido.

O USAEC Regulatory Guide 1.52 estabelece que o leito adsorvente deve ser projetado para reter a quantidade máxima de 2,5mg de iodo por grama de carvão ativo. A quantidade de impregnante não deve exceder a 5% (50mg de impregnante/g de carvão).

WILHELM⁴ recomenda que o número de vedações e o dimensionamento das áreas vedadas devem ser minimizadas. As áreas com vedação devem ser cobertas, se possível, com uma camada de material adsorvente. Devem ser evitados que porcas, parafusos, etc. penetrem na camada do material adsorvente de iodo. O afundamento do material adsorvente não deve resultar em vazamentos. Deve-se assegurar que a velocidade do ar seja uniforme sobre a área total do filtro. No projeto, construção e escolha de materiais devem ser levados em consideração os efeitos como temperatura, radiação ionizante, meio corrosivo, umidade e, ocasionalmente, a ocorrência de vibrações, pressões e choques de pressão. Elementos de vedação e juntas devem ser testados quanto ao tempo de uso e resistência à radiação. Devem haver instalações para inspeção das amostras do material adsorvente de iodo, realização de testes de vazamentos em filtros e indicação da pressão diferencial na camada de material adsorvente.

Os filtros de iodo devem conter o nome do fabricante, os dados de fabricação, por exemplo, impregnante do material adsorvente, a eficiência de remoção do iodeto de metila e do iodo elementar e, ainda, os níveis máximos permissíveis de vazão, temperatura, pressão diferencial e umidade relativa do ar [4].

Em umidades do ar extremamente altas devem ser instalados sistemas destinados à sua redução. No caso mais simples são usados aquecedores. Se a condensação não puder ser evitada, devem ser instalados separadores e eliminadores de umidade. Se forem formadas grandes quantidades de vapor, ou se a temperatura cair abaixo do ponto de condensação quando

a condensação no filtro tiver de ser evitada com segurança, o ar deverá passar por um condensador, por um separador de vapor e por um aquecedor antes de penetrar no filtro de iodo [4].

No projeto dos filtros de iodo devem-se considerar a possível dessorção do iodo e a auto-ignição do material adsorvente. Também deve-se equipar o sistema com dispositivos borrifadores de água para impedir a evolução de fogo no adsorvente, quando ocorrer sua auto-ignição. Deve-se considerar, ainda, a geração de gases inflamáveis durante a queima do material adsorvente de iodo [4].

Os filtros de iodo são projetados normalmente para apresentar fatores de descontaminação específicos em relação ao iodo elementar e ao iodeto de metila. Como o iodeto de metila é removido menos eficientemente do que o iodo elementar e como sua fração junto a outros compostos de iodo de comportamento semelhante pode prevalecer na entrada do filtro, WILHELM⁴ acha conveniente que os filtros de iodo sejam projetados para remover o iodeto de metila sob condições de operação extremas. Estas se caracterizam, principalmente, pela umidade relativa máxima do ar de entrada e pela quantidade de água contida no material adsorvente de iodo em equilíbrio com aquela umidade.

Os filtros de iodo para o tratamento do ar de exaustão devem ser projetados para obter eficiências de remoção de, pelo menos, 99% em relação ao iodeto de metila. Os filtros do ar de recirculação devem alcançar eficiências de remoção de, no mínimo, 95% para o iodeto de metila [4, 79].

Os filtros devem ser capazes de reter misturas gasosas consistindo de 90% de iodo elementar e 10% de iodeto de metila, para centrais nucleares PWR. Os que usam carvão ativo impregnado com iodeto de potássio não devem exceder a 0,1mg de iodeto de metila e 1mg de iodo elementar por grama de carvão. Os filtros de iodo devem ser projetados para a operação em 70% de umidade relativa. No filtro, deve-se evitar temperatura inferior à do ponto de condensação. O conden

sado deve ser limitado a uma quantidade que não ultrapasse a permissível determinada experimentalmente. O carvão deve ser usado, normalmente, em temperaturas até 120°C. Os adsorventes inorgânicos podem ser usados em temperaturas mais elevadas [4].

A quantidade de material adsorvente e o tempo de residência devem ser determinados em função da eficiência de remoção esperada. Esta é calculada em relação ao iodeto de metila, sob condições de umidade relativa máxima e temperatura de operação mínima. Os filtros de iodo de emergência devem ter leitos de material adsorvente com profundidade mínima de 20 cm [4, 79].

O material adsorvente de iodo reservado para a recarga dos filtros, devido ao envelhecimento e ao envenenamento, deve ser, no mínimo, dois terços da quantidade projetada para a operação normal [4].

São recomendadas velocidades superficiais do ar entre 25 e 50 cm/s [4].

6.2.3 Considerações de segurança

Devido à possibilidade de ocorrência de acidentes os sistemas de filtração de iodo devem operar de acordo com alguns critérios de segurança.

O citado USAEC Regulatory Guide 1.52 estabelece que os filtros de iodo devem ser separados fisicamente, para evitar que a danificação de um filtro possa causar danos ao outro. Também devem estar protegidos contra projéteis que possam ser liberados em caso de ruptura de equipamentos submetidos a alta pressão, ou devido a qualquer outro fenômeno.

O fluxo volumétrico de ar em cada sistema deve ser limitado em aproximadamente 850m³/min [78].

Para a proteção de trabalhadores contra a radiação resultante de um Acidente Base de Projeto, os sistemas de filtração de iodo devem ser totalmente fechados e instalados

de maneira a permitir a sua remoção como um todo, ao invés de cada componente individualmente [78].

Os sistemas de tratamento do ar de recirculação do primário devem ser projetados para apresentar uma taxa de fuga máxima de $0,28\text{m}^3/\text{min}$ para um fluxo de $28\text{m}^3/\text{min}$. Os sistemas de tratamento do ar do circuito secundário devem apresentar uma taxa de fuga de $0,14\text{m}^3/\text{min}$, no máximo, para um fluxo de $28\text{m}^3/\text{min}$. Os tubos e as estruturas da montagem dos filtros de iodo devem ser capazes de suportar os choques de pressão de um Acidente Base de Projeto sem sofrerem quebra de sua integridade [78].

STIEHL et alii⁷⁹ recomendam que os filtros de iodo satisfaçam os critérios de segurança que estão resumidos na Tabela 6.1.

6.2.4 Tipos de filtros de iodo com carvão ativo

Os filtros de iodo usados atualmente no tratamento do ar de exaustão e do ar de recirculação de centrais nucleares usam quase exclusivamente o carvão ativo impregnado. Os materiais adsorventes de iodo à base de prata ou de nitrato de prata são utilizados na filtração do ar em reatores refrigerados a gás, onde são alcançadas temperaturas mais elevadas [4].

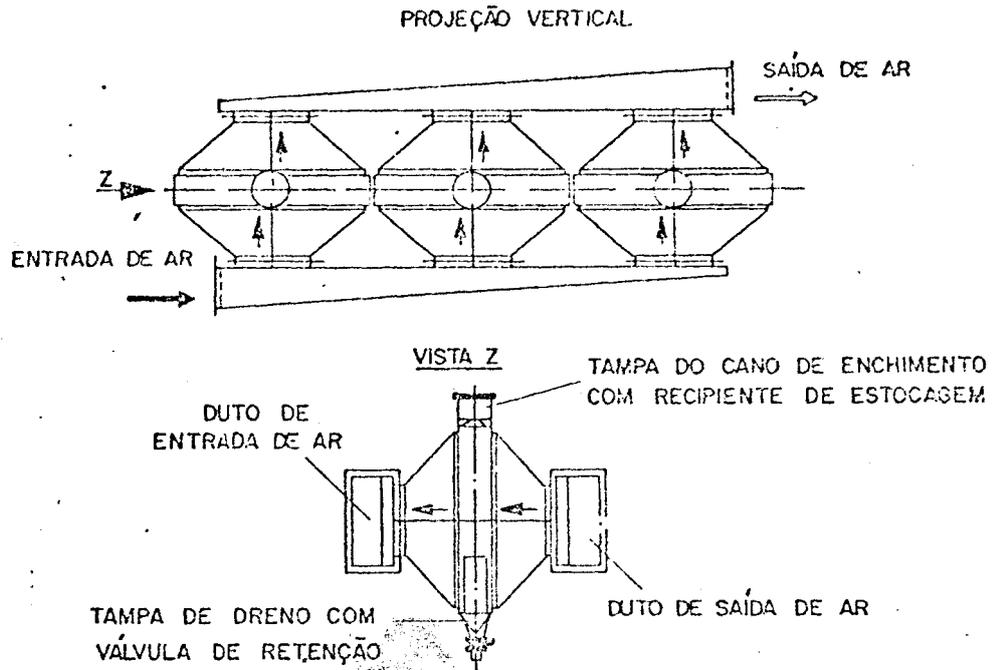
Os sistemas de filtração de iodo mais recentes são equipados com dois tipos básicos de filtros de carvão ativo: os filtros do tipo recipiente de leito profundo sem juntas de vedação e os filtros do tipo cela, mais comuns [4, 74]. As Figuras 6.1 e 6.2 mostram filtros do tipo recipiente de leito profundo. As Figuras 6.3 e 6.4 mostram filtros do tipo cela.

Os filtros de leito profundo consistem, em princípio, de uma armação cujos lados são feitos de telas de arame e placas metálicas perfuradas. Contêm material adsorvente de iodo e são instalados permanentemente nas tubulações de ga-

TABELA 6.1

CRITÉRIOS DE SEGURANÇA PARA OS FILTROS DE IODO [79]

Critérios	Regulamentos
De eficiência para o iodo radioativo	<p>E >99% na remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ do ar de exaustão</p> <p>E >95% na remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ do ar de recirculação</p>
De tipo de filtro	<p>Leito fixo de autovedação para os filtros de operação em casos de acidentes</p>
De profundidade do leito	<p>Mínimo de 20cm para os filtros de operação em casos de acidentes, além de provisão para alcançar a eficiência exigida durante a operação de 6 a 12 meses, em função da umidade relativa do ar, carga com solventes e envelhecimento do material filtrante</p>
De inspeção do material filtrantes durante a operação	<p>Através de filtros de controle desmontáveis, colocados na linha em paralelo com o fluxo principal</p>
Para evitar a liberação de atividade na troca do material filtrante	<p>Troca do carvão por meio de sacos de proteção</p>



EXEMPLO DA INSTALAÇÃO DE FILTROS DO TIPO VASO

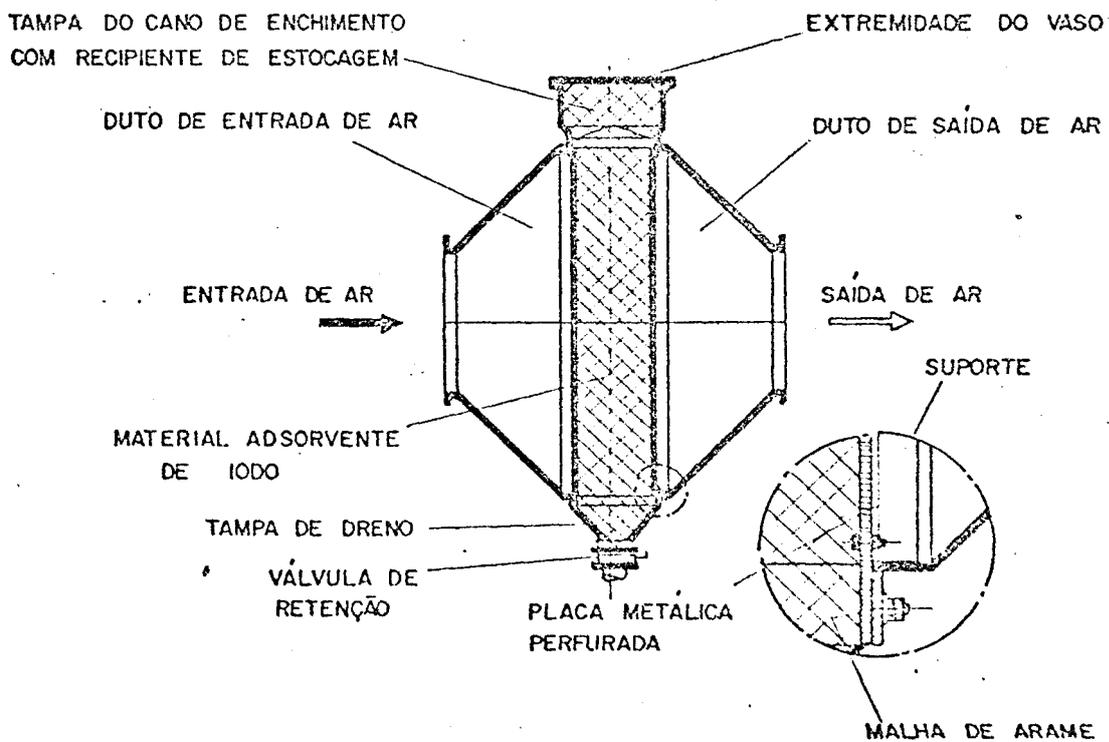


FIGURA 6.1

FILTRO DE IODO DE LEITO PROFUNDO DO TIPO VASO "SEM JUNTAS DE VEDAÇÃO" COM FLUXO DE GÁS HORIZONTAL [52 apud 4]

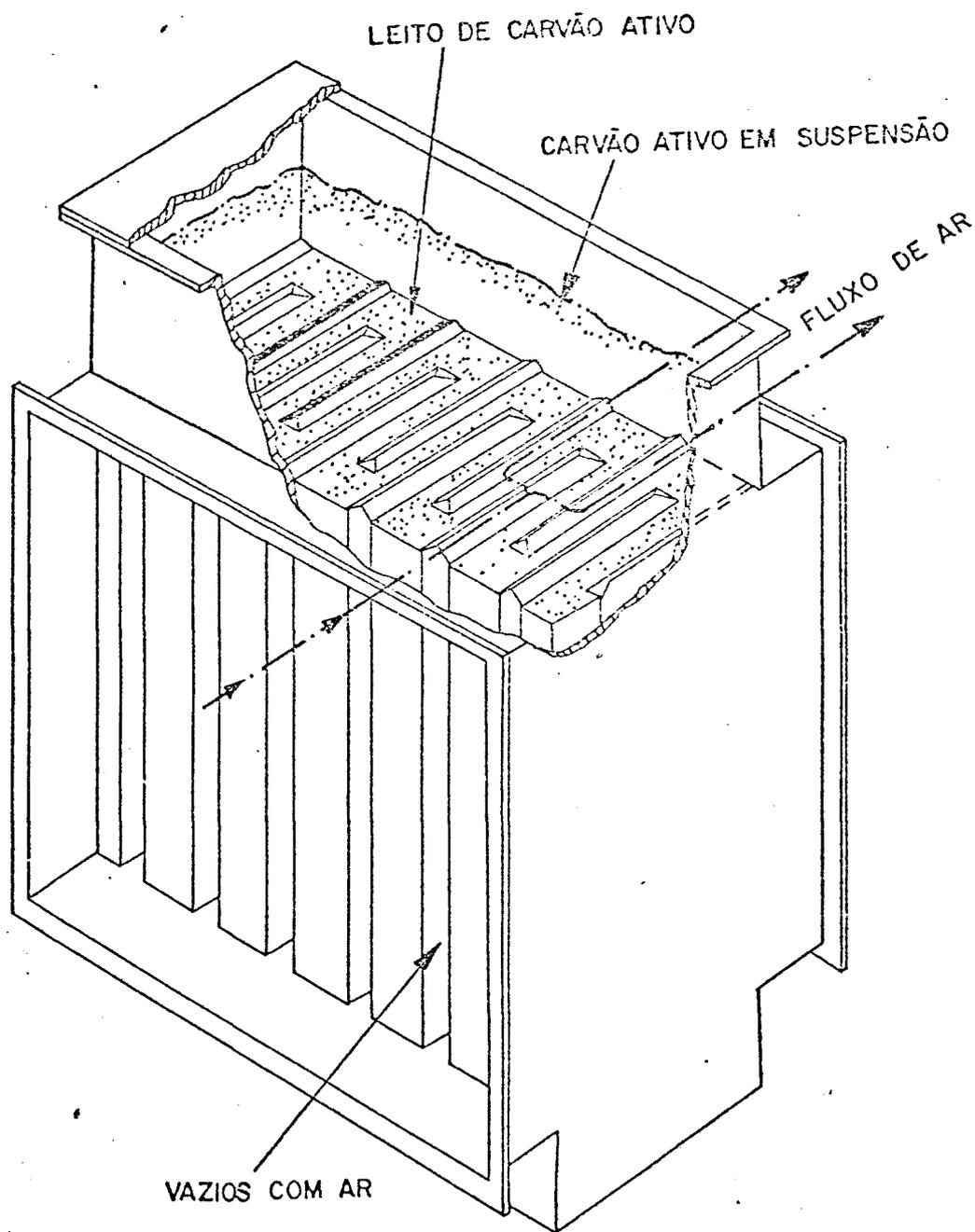
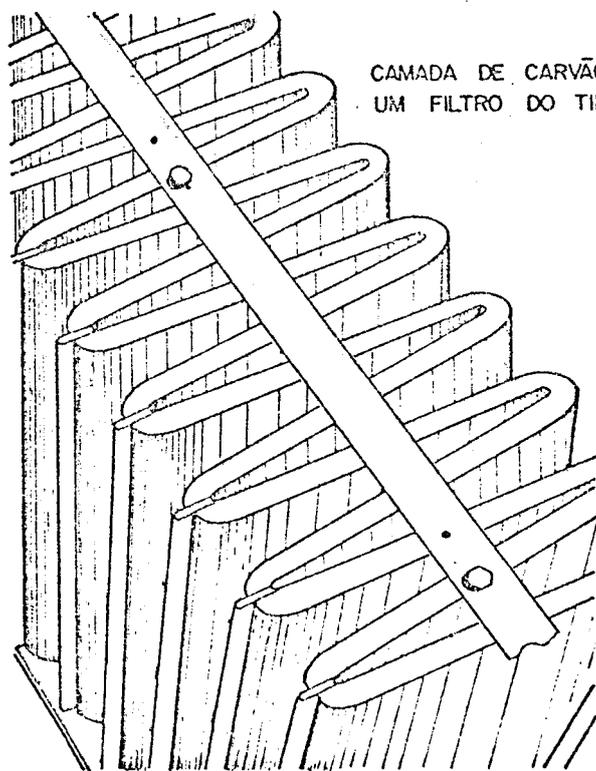
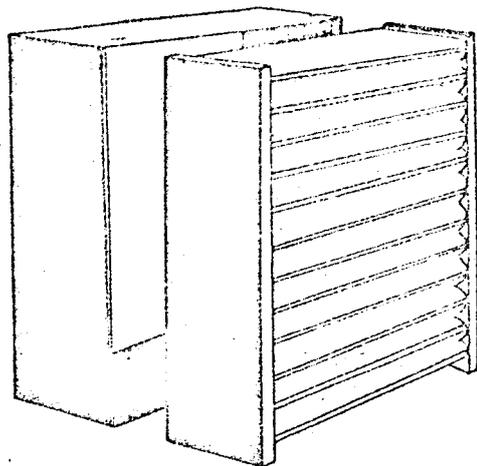


FIGURA 6.2

ADSORVENTE SEM JUNTAS DE VEDAÇÃO [80]



CAMADA DE CARVÃO ATIVO DE
UM FILTRO DO TIPO CELA

FIGURA 6.3
FILTRO DO TIPO CELA DE LEITO PREGUEADO CONTENDO
CARVÃO ATIVO [4]

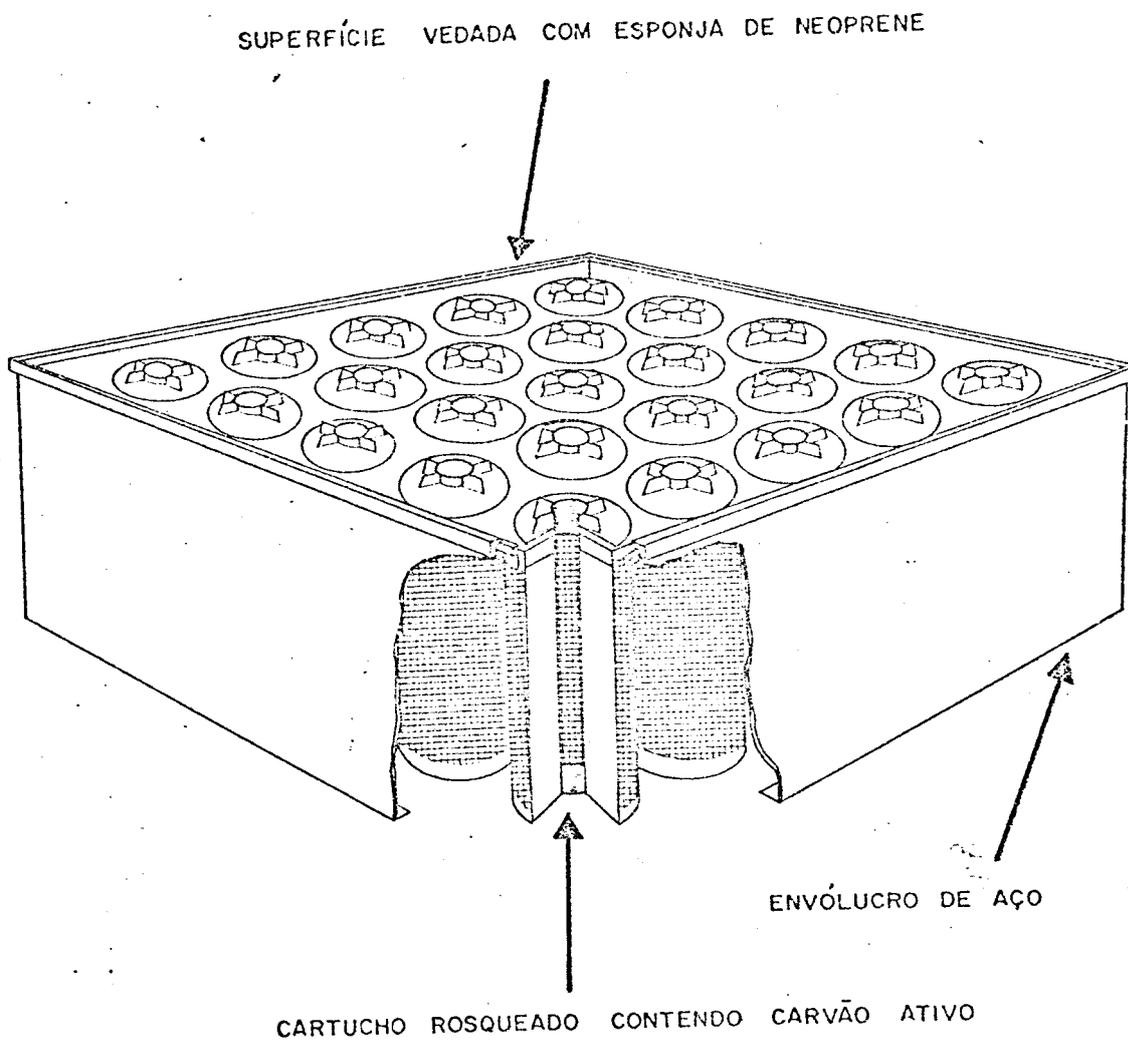


FIGURA 6.4

FILTRO DO TIPO CELA COM CARTUCHOS CONTENDO CARVÃO ATIVO [4]

ses de exaustão. Incluem sistemas que permitem a troca do material adsorvente "in-situ". Uma característica típica destes filtros é a possibilidade de acomodarem grandes quantidades de carvão ativo em um arranjo geométrico simples; portanto, proporcionam maiores profundidades do leito, quedas de pressão mais elevadas (normalmente < 300mm de água) e tempos de residência longos, variando comumente de 0,5 a 2,0s. Dispensam o uso de vedação [4, 74, 80].

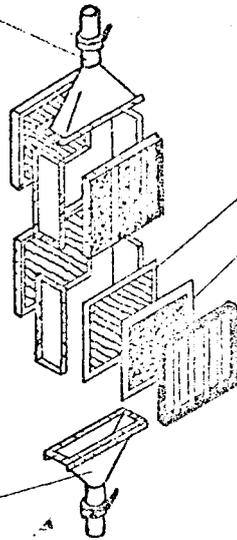
Os filtros do tipo cela são projetados para que o material adsorvente possa ser trocado juntamente com o envoltório. Os filtros são presos em uma armação equipada com revestimento de vedação ou com bordas vedadas. Podem ser colocados em envólucros de filtros individuais, em unidades de filtros dispostas conjuntamente, ou em bancos em um envólucro único. Um filtro do tipo cela com dimensões de padrão internacional de 610 x 610 x 292 mm contém um máximo de 70ℓ de material adsorvente de iodo. A profundidade do leito é de 2,5 a 5,0cm. O material adsorvente pode ser distribuído em camadas paralelas ou em forma de V, como é mostrado na Figura 6.3, ou pode ser usado em cartuchos cilíndricos que são atarraxados nos filtros do tipo cela, como está na Figura 6.4. A queda de pressão nestes filtros é pequena (normalmente < 40mm de água) [4].

Outro filtro, citado por STIEHL et alii⁷⁹, EDWARDS e HICKEY⁸¹ e Sinhuber et alii (apud WILHELM⁴) é o do tipo parede, mostrado nas Figuras 6.5, 6.6 e 6.7. A Figura 6.6 mostra a concepção de um filtro de iodo do tipo parede onde o filtro de carvão é disposto em paralelo com os filtros HEPA. A Figura 6.7 mostra um filtro de iodo do tipo parede com o primeiro filtro HEPA e o filtro de carvão formando um ângulo entre si; segundo STIEHL et alii este arranjo ajuda a reduzir e a uniformizar a velocidade do ar antes de sua passagem pelo filtro de carvão e, também, contribui para uma maior economia de espaço.

Os filtros do tipo parede oferecem as vantagens dos filtros do tipo recipiente de leito profundo e requerem um espaço relativamente pequeno, o que significa que devem ser usa

TAMPA DO CANO DE ENCHIMENTO COM RECIPIENTE DE ESTOCAGEM E VÁLVULA DE RETENÇÃO

MATERIAL ESTRUTURAL:
AÇO INOXIDÁVEL.

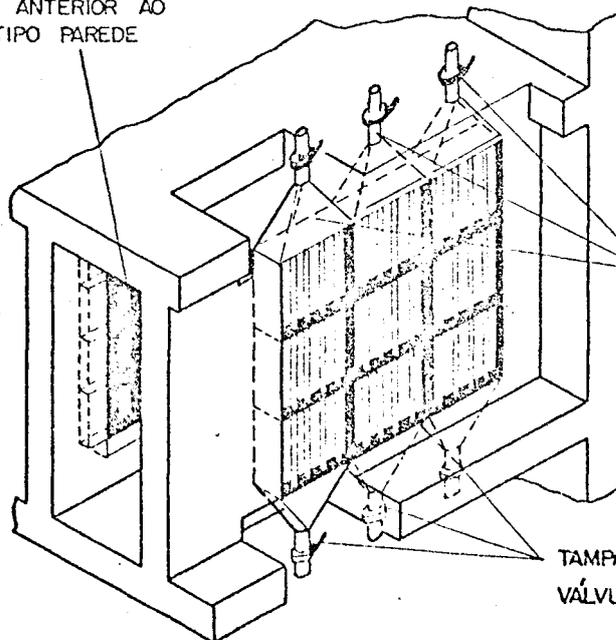


MALHA
PLACA METÁLICA
PERFURADA
GRADE DE SUPORTE

TAMPA DO DRENO COM
VÁLVULA DE RETENÇÃO

COMPONENTES DE UM FILTRO DE IODO

FILTRO HEPA ANTERIOR AO
FILTRO DO TIPO PAREDE



TAMPA DO CANO DE ENCHIMENTO
COM RECIPIENTE DE ESTOCAGEM
E VÁLVULA DE RETENÇÃO

TAMPA DE DRENO COM
VÁLVULA DE RETENÇÃO

FIGURA 6.5

FILTRO DO TIPO PAREDE COM FILTRO DE AEROSSOL E FILTRO
ADSORVENTE DE IODO [52 apud 4]

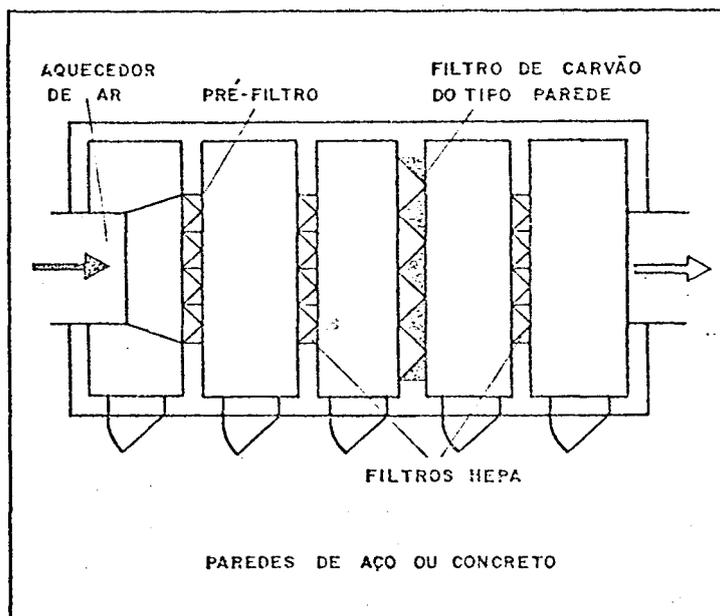


FIGURA 6.6

PROJETO COMUM DO FILTRO DE IODO DO TIPO
PAREDE PARA 20000 m³/h [79]

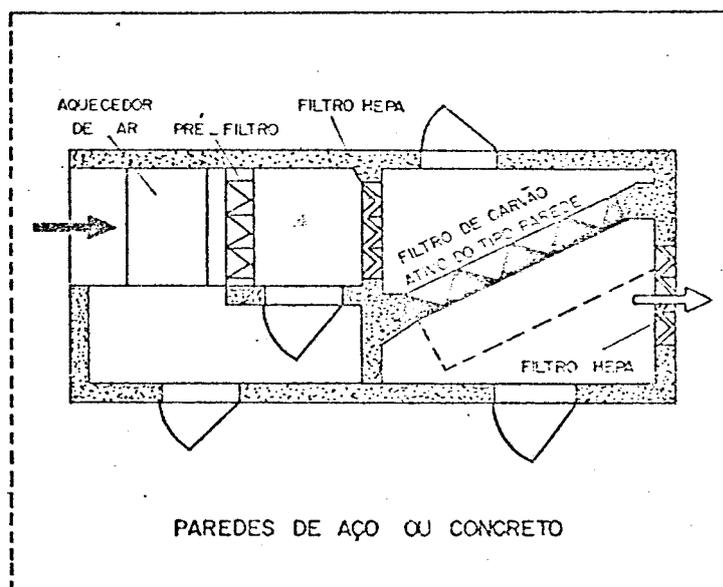


FIGURA 6.7

UNIDADE COMPACTA DO FILTRO DE IODO
DO TIPO PAREDE COM 20000 m³/h [79]

dos preferencialmente com fluxos maiores [81].

Em 1978, OHLMEYER e BENZEL⁸² publicaram um trabalho muito interessante sobre o filtro de carvão MWS ("Mehr - Weg - Sorptions-Filter") desenvolvido pela Gesellschaft für Kernforschung (GfK), em Karlsruhe. Segundo eles esta nova concepção de filtros aumenta consideravelmente a utilização do material filtrante e reduz a sua quantidade a um limite muito próximo do teórico.

Neste filtro, o ar a ser tratado sofre desvios durante a sua passagem pelo material filtrante. A Figura 6.8 mostra o filtro MWS com três percursos. O ar a ser filtrado passa primeiramente pelo material filtrante contido na parte inferior do filtro. Este material fica carregado principalmente com as impurezas do ar, capazes de causar o seu envenenamento. O ar filtrado neste primeiro percurso passa, então, através do material filtrante contido nas partes superiores do filtro, onde a maior parte do iodo é retida.

Quando o material filtrante da parte inferior do filtro atinge o seu limite de carga ele é descartado por gravidade, sem quaisquer processos mecânicos adicionais, em tambores e estocado. Neste processo, o material da parte superior do filtro desce por gravidade, ocupando as partes inferiores, e a parte superior do filtro é carregada com o material filtrante novo. Assim, a parte superior do filtro é carregada com o adsorvente não usado, de eficiência de remoção mais alta, com a função principal de reter o iodo radioativo do ar isento de solvente e impurezas capazes de alterar a sua eficiência. No próximo ciclo este material, carregado principalmente com o iodo, fica disponível para a remoção dos poluentes de filtros.

6.3 Comportamento dos filtros de iodo com carvão ativo

6.3.1 Em centrais nucleares PWR sob condições normais

De acordo com WILHELM⁴ os sistemas de remoção do

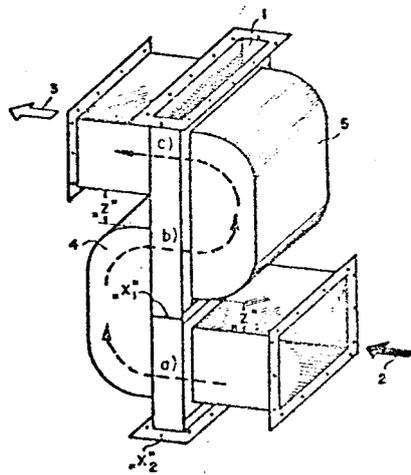


FIGURA 6.8

PROJETO DE UM FILTRO MWS COM 3 PERCURSOS [79]

iodo para a filtração contínua do ar de exaustão durante a operação normal são equipados com duas séries completas de filtros, para que a filtração possa ser mantida enquanto os filtros estão sendo monitorados. Os sistemas de filtração de emergência também são equipados com duas séries de filtros.

WILHELM et alii⁵⁷ recomendam que os filtros de iodo com leitos de pequena profundidade sejam protegidos com filtros do tipo cela, que podem ser fabricados de modo mais simples e carregados com carvão ativo de pequeno custo, objetivando a remoção de materiais poluentes do ar a ser tratado. Consideram, entretanto, que os filtros de proteção não necessitam de testes "in-situ" dispendiosos, uma vez que não se destinam à filtração do iodo, propriamente.

Segundo WILHELM⁴ o iodo elementar não apresenta problemas quanto a sua remoção do ar de exaustão pelo carvão ativo em centrais nucleares operando normalmente. Isto pressupõe que não ocorra temperatura capaz de provocar a dessorção do iodo retido no filtro. O iodeto de metila também pode ser removido suficientemente bem, nestas condições, por meio de carvão ativo impregnado convenientemente.

Afirma, ainda, estar convencido de que concentrações altas e extremamente baixas não afetam a eficiência de remoção, a não ser que o carvão ativo esteja carregado com excesso de iodo elementar ou de iodeto de metila. O excesso de carga não é esperado em centrais nucleares operando sob condições normais.

Em sua opinião, portanto, a remoção de iodo elementar e iodeto de metila em centrais nucleares operando normalmente não apresenta problemas. Os problemas ainda existentes em centrais nucleares operando sob condições normais são devidos aos compostos de iodo mais penetrantes, incluindo o ácido hipoiódoso, e acima de tudo, ao envenenamento e ao envelhecimento do carvão ativo.

6.3.2 Em centrais nucleares PWR sob condições de acidente

A perda acidental de refrigerante provoca um aumento na temperatura do ar de exaustão como resultado da liberação de refrigerante na atmosfera da contenção e no edifício do reator. Em centrais nucleares PWR a temperatura na contenção alcança o máximo de aproximadamente 150°C. Dependendo da extensão do acidente poderá haver um grande aumento na umidade do ar da contenção (as umidades altas prejudicam a adsorção de iodeto de metila causando condensação capilar nos poros de carvão). Havendo liberação de grandes quantidades de iodo, juntamente com outros produtos de fissão, do núcleo do reator, os filtros de iodo podem ser aquecidos pelo calor de decaimento dos radioisótopos removidos, bem como acumular grandes cargas de iodo. Atuando sobre o iodo a ser removido, sobre o carvão ativo e sobre poluentes do ar, a radiação pode provocar a formação de compostos de iodo de remoção difícil. A temperatura elevada e possíveis incêndios contribuem para maiores liberações de poluentes dos filtros. Estes eventos prejudicam a remoção do iodo. Por estes motivos os reatores modernos têm filtros de iodo para a operação em caso de acidentes (filtros de emergência) [4].

Segundo WILHELM⁴ é decisivo que as fugas do primário e da contenção pressurizada sejam diluídas e os gases sejam descarregados através da chaminé, após terem sido tratados por filtros de iodo de emergência. A liberação descontrolada de atividade no meio ambiente é evitada mantendo-se uma pressão ligeiramente menor no espaço anular, nos compartimentos do espaço anular e no edifício do reator.

Os filtros de iodo que são usados para purificar o ar de exaustão do espaço entre a contenção interna e a contenção mais externa (espaço anular) são carregados somente com os radionuclídeos provenientes de vazamentos da contenção interna. Estes são normalmente muito pequenos quando os sistemas de vedação trabalham satisfatoriamente, por exemplo, a níveis menores que 0,25% do volume total da contenção interna por dia. Assim, as quantidades de água, vapor e radionuclídeos que chegam até os filtros de emergência do espaço anular são relativamente pequenas, quando comparadas com a filtração direta do ar de exaustão da contenção interna [4].

Em caso de acidente por perda de refrigerante o aquecimento das paredes da contenção interna provoca o aquecimento imediato da atmosfera anular. A umidade relativa do ar no espaço anular, que chega a 100% durante a operação normal da central, pode ser reduzida pelo aumento de temperatura dentro de períodos de tempo muito curtos, desde que não haja entrada de grandes quantidades de vapor provenientes da contenção interna. Esta é a situação encontrada quando não são excedidas as taxas de vazamentos permissíveis. Por esta razão os filtros do ar de exaustão do espaço anular são carregados apenas com radioatividade médias e baixas, e temperaturas máximas ocorrem abaixo de 150°C. Somente quando a temperatura da contenção interna e do espaço anular diminuir é que a umidade relativa poderá chegar a 100%. Este risco pode ser evitado, por exemplo, equipando-se o sistema de filtração de iodo em situação de emergência com separadores de umidade e aquecedores [4].

De acordo com WILHELM os carvões ativos impregnados disponíveis atualmente na Alemanha são suficientes para controlar as condições descritas acima, no ar de exaustão do espaço anular, após um acidente por perda de refrigerante. Entretanto, deve-se levar em consideração a possibilidade de envenenamento muito rápido dos filtros de iodo em consequência da adsorção de poluentes. Em sua opinião devem ser construídos sistemas de filtros de iodo de emergência para o ar de exaustão do espaço anular, necessários ao controle das consequências de um acidente. Devem ser independentes dos sistemas usuais de filtração do ar de exaustão e usados somente em situações de acidentes.

Na Alemanha os filtros de iodo de emergência usados no tratamento do ar de exaustão do espaço anular são do tipo "sem juntas de vedação", com leitos mais profundos e de longos tempos de residência. São capazes de atingir eficiências de remoção elevadas (99,9%) para o iodo elementar e o iodeto de metila em umidade relativa de 98 a 100% [4].

Na opinião de WILHELM os sistemas de filtração de emergência para o espaço anular devem ser projetados para operar até mesmo nas condições em que os vazamentos da contenção

interna estejam acima do nível máximo suposto. Por outro lado, havendo vazamento da contenção interna em nível acima do permitido, pode ocorrer falha no filtro de emergência do ar de exaustão do espaço anular. Assim, pode surgir uma série de falhas absolutamente proibidas em outras seções da central. WILHELM propõe que os sistemas de filtros de iodo de emergência do espaço anular sejam projetados para a taxa de vazamento máxima permitida multiplicada por um fator de cinco. Além disso, as taxas de fluxo volumétrico mais altas devem ser suportadas pelos sistemas de filtros de iodo de emergência do espaço anular, em consequência de súbita expansão do interior da contenção do reator, após acidente por perda de refrigerante.

6.3.3 Princípios de ventilação

No projeto de sistemas de filtração de iodo de centrais nucleares o conceito de ventilação é fundamental. De acordo com NITTI⁸³ os sistemas de remoção do iodo usados como proteção em situações de emergência, na maioria das centrais nucleares PWR, são do tipo que se baseia no princípio de recirculação do ar; destinam-se, basicamente, ao tratamento do ar de exaustão da contenção. Recomenda que tais sistemas não sejam confundidos com os sistemas de remoção do iodo destinados ao tratamento do ar que é liberado para a atmosfera e que são do tipo de passagem direta. A razão é que além da diferença básica na operação e no comportamento destes sistemas, há outra diferença básica em consequência da maior penetração de certas formas de iodo, dependendo do sistema usado.

Em um sistema de filtração do tipo passagem direta usado na remoção do iodo contendo uma pequena fração de uma forma penetrante, a quantidade de iodo que permanece na atmosfera da contenção pode ser expressa pela equação

$$I = e^{-\lambda_L t},$$

onde

I é a fração de iodo que fica na atmosfera da contenção e que pode escapar em um tempo t' qualquer;

λ_L é uma constante de taxa de vazamento, $\frac{\dot{v}}{V_C}$, em h^{-1} ;

\dot{v} é a vazão no filtro de carvão, em $p\bar{e}^3/h$;

V_C é o volume livre na contenção, em $p\bar{e}^3$ e

t' é o tempo, em h.

A quantidade que escapa para o meio ambiente pode ser expressa pela equação

$$\bar{I} = [f + (1 - f)(1 - \epsilon)] [1 - e^{-\lambda_L t'}]$$

onde

\bar{I} é a fração de iodo que escapa da contenção durante um certo tempo t' ;

f é a fração de iodo que existe na forma penetrante e

ϵ é a eficiência do sistema removedor de iodo.

Para os sistemas de filtração do tipo recirculação as equações correspondentes são:

$$I = f e^{-\lambda_L t'} + (1 - f) e^{-(\lambda_L + \epsilon \lambda_R) t'},$$

onde

λ_R é a constante de remoção do iodo para o sistema, em h^{-1} e

$$\bar{I} = f [1 - e^{-\lambda_L t'}] + \frac{(1 - f) \lambda_L}{(\lambda_L + \epsilon \lambda_R)} [1 - e^{-(\lambda_L + \epsilon \lambda_R) t'}].$$

Uma vez que λ_L é normalmente pequeno, a equação se simplifica para

$$\bar{I} = f\lambda_L t' + \frac{(1-f)\lambda_L}{\epsilon\lambda_R} [1 - e^{-\epsilon\lambda_R t'}].$$

As Figuras 6.9 e 6.10 ilustram graficamente as diferenças básicas entre os dois tipos de sistemas. Pode-se observar que os sistemas do tipo passagem direta são independentes do tempo, mas são fortemente influenciados por variações na eficiência. Embora os sistemas que utilizam o princípio de recirculação do ar tenham uma dependência inicial do tempo, as perdas de eficiência causam efeitos bem menores sobre o seu comportamento total [83].

6.3.4 Sistemas de filtração de iodo em operações normais e após acidentes

Para que se possa comparar o comportamento de filtros de iodo nas diversas centrais nucleares PWR existentes, além das condições de operação e exigências a serem satisfeitas, devem-se considerar as condições específicas de cada instalação.

As condições típicas de acidentes a serem controladas pelos sistemas de filtros de centrais PWR americanas são indicadas no USAEC Regulatory Guide 1.52 [78]. Aplicam-se aos sistemas de filtração do ar de recirculação da contenção (sistemas de purificação do primário) e aos sistemas instalados na parte externa da contenção, e portanto, sujeitos a condições menos extremas (sistemas de purificação do secundário). As condições relativas às centrais PWR alemãs foram indicadas por WILHELM⁴. As eficiências de remoção elevadas citadas por ele são alcançadas na Republica Federal da Alemanha através de filtros de leitos profundos (profundidade até 60 cm).

Devido às incertezas existentes com relação ao com

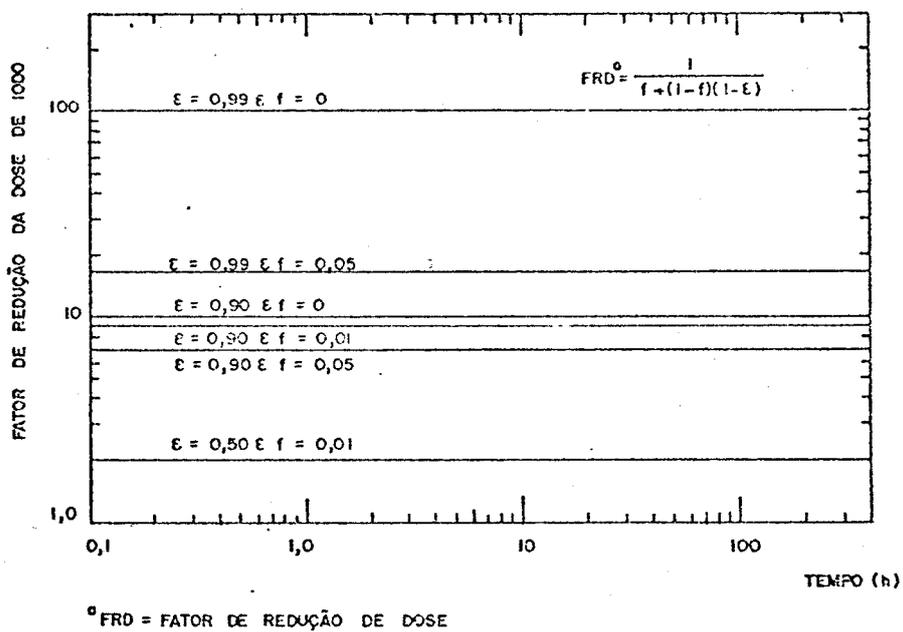


FIGURA 6.9

O EFEITO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA E DE FORMAS PENETRANTES NO COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE REMOÇÃO DO IODO DO TIPO PASSAGEM DIRETA [83].

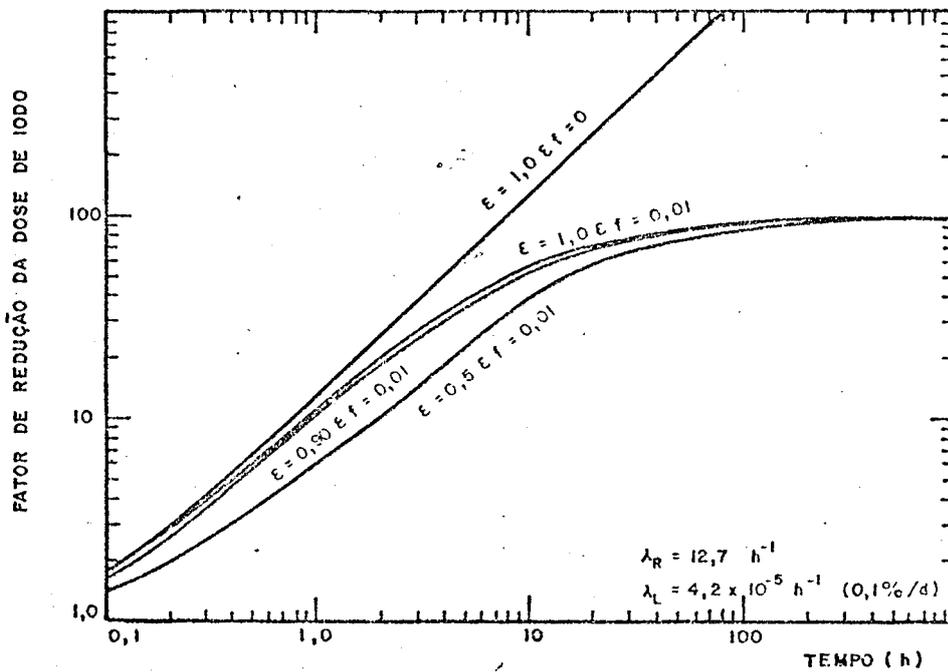


FIGURA 6.10

O EFEITO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA E DE FORMAS PENETRANTES
 NO COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE REMOÇÃO DO IODO
 DO TIPO RECIRCULAÇÃO [83]

portamento dos filtros de iodo, em casos de acidentes, WILHELM propõe que a eficiência de remoção total seja limitada pela eficiência de remoção esperada para a fração que ocorre como iódeto de metila.

Segundo ele, uma dificuldade que está associada ao uso de filtros em situações de acidentes é a possibilidade de queda de temperatura abaixo do ponto de condensação. Isto deve ocorrer porque os filtros de iodo de emergência estão normalmente à temperatura ambiente, e portanto, abaixo da temperatura do ponto de condensação da mistura ar-vapor.

CAPÍTULO VII

TESTES DE FILTROS DE IODO COM CARVÃO ATIVO

7.1 Introdução

A eficiência de remoção dos filtros de iodo é função do projeto, das condições de operação, da qualidade e da condição real do material adsorvente [4].

Em princípio, a eficiência de remoção de cada um dos diferentes tipos de carvão ativo deve ser verificada por meio de testes convenientes. Uma vez que leitos diferentes de carvão ativo de mesmo tipo, feitos pelo mesmo fabricante, podem apresentar grandes variações na eficiência de remoção, os leitos individuais do mesmo material também devem ser testados [84].

Segundo HILLARY⁸⁵ os testes de filtros de iodo no Reino Unido são uma combinação de testes "in-situ" com equipamentos de escala normal e testes de laboratório, para a verificação da eficiência de remoção dos materiais adsorventes (normalmente carvão ativo impregnado). Os testes "in-situ" com os equipamentos de escala normal fornecem informações sobre o comportamento mecânico do filtro e dados sobre a atuação do

material filtrante. Os testes de laboratório evidenciam as variações no comportamento do material filtrante com o tempo, estabelecendo o período apropriado para a sua troca por uma carga nova.

Os testes "in-situ" com iodo são feitos com cargas de compostos de ^{127}I (não radioativo) e uma menor quantidade de compostos idênticos ao anterior, mas contendo um dos isótopos radioativos do iodo (normalmente ^{131}I). A atividade do traçador pode ser determinada tomando-se amostras dos compostos misturados no ar ou gás de arraste nas correntes acima e abaixo do filtro de iodo, simultaneamente. Os amostradores podem ser filtros carregados com carvão ativo impregnado, de eficiência de remoção conhecida. A medida da atividade retida nos amostradores é feita através de sistemas de contagens da radiação gama emitida pelo iodo. Normalmente, a atividade do ^{131}I usada nos testes "in-situ" varia de 1 a 10 mCi, o que já envolve problemas de segurança radiológica [4, 8]. A Figura 7.1 ilustra a estrutura de um filtro de iodo com os componentes necessários à realização de testes "in-situ".

Segundo WILHELM⁴ a maioria dos testes de laboratório é feita com o iodeto de metila marcado com ^{131}I . Poucos laboratórios usam o iodo elementar. O ácido hipiodoso também tem sido limitado a muito poucos testes devido às incertezas quanto a sua importância e às dificuldades associadas com a sua preparação.

Os equipamentos de laboratório para testes de eficiência de remoção diferem normalmente nos projetos e nas partes componentes, mas sempre possibilitam a realização de testes em umidades altas do ar ou gás e em diferentes vazões [4].

Leitos diversos do mesmo tipo de material adsorvente de iodo, feitos pelo mesmo fabricante, podem apresentar comportamentos de remoção que variem muito dos fatores K teóricos esperados. Na opinião de WILHELM⁴ podem-se obter condições seguras de operação de filtros, sem a necessidade de testes adicionais, desde que os fatores K do material adsorvente de iodo sejam conhecidos para umidades relativas de 70% e 98 a 100%, temperatura de aproximadamente 30°C, velocidade superfi

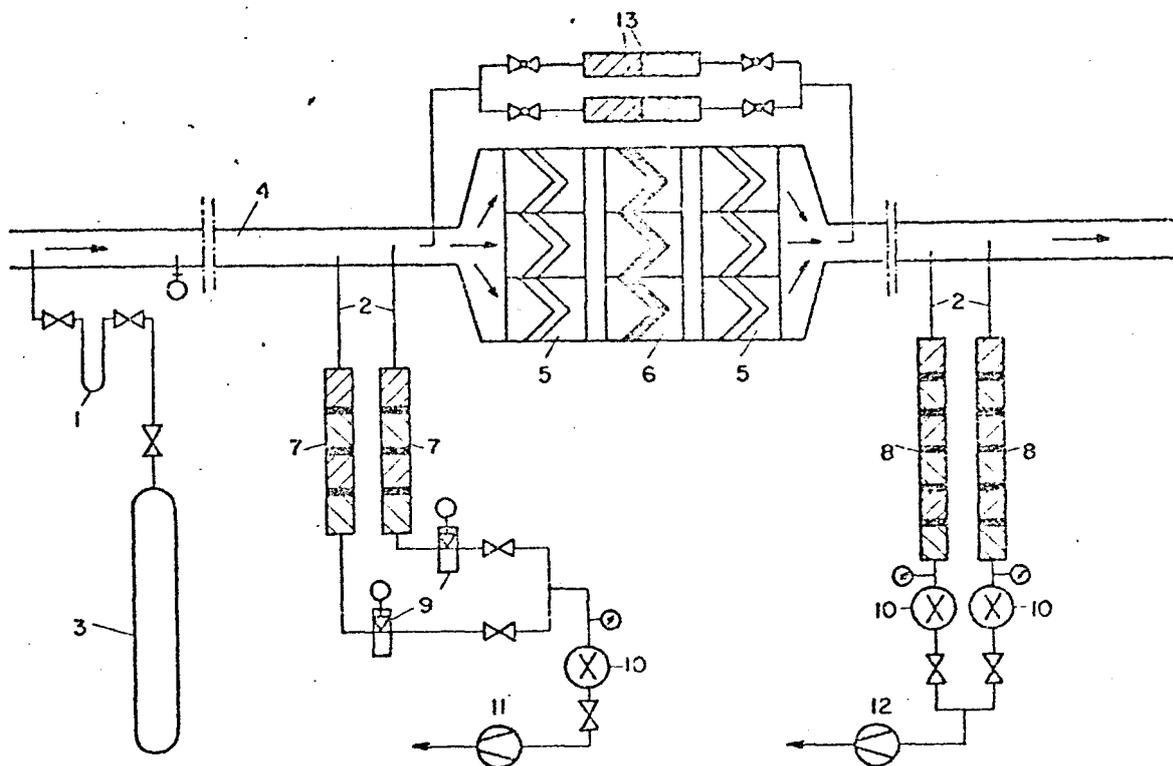


FIGURA 7.1

DISPOSIÇÃO DOS COMPONENTES DE UM FILTRO DE IODO PARA TESTES "IN-SITU" [4]

- 1 - RESERVATÓRIO CONTENDO IODETO DE METILA
- 2 - TUBOS DE AMOSTRAGEM
- 3 - CILINDRO OU BOMBA DE AR COMPRIMIDO
- 4 - TUSO DE VENTILAÇÃO
- 5 - FILTRO HEPA
- 6 - FILTROS DE CARVÃO ATIVO DO TIPO CELA
- 7 - AMOSTRADOR DE IODO PARA O AR NÃO-FILTRADO
- 8 - AMOSTRADOR DE IODO PARA O AR FILTRADO
- 9 - MEDIDOR DE VAZÃO
- 10 - MEDIDOR SECO PARA GAS
- 11 - BOMBA PARA A AMOSTRAGEM DO AR NÃO-FILTRADO
- 12 - EXAUSTOR PARA A AMOSTRAGEM DE AR FILTRADO
- 13 - FILTROS DE CONTROLE

cial do gás de aproximadamente 25 cm/s, e carga de iodeto de metila de aproximadamente 100µg/g de material adsorvente.

Os carvões mantidos em local seco à temperatura ambiente, fechados hermeticamente, provavelmente não necessitam de testes de eficiência de remoção em períodos menores que 1 ano. Devem ser testados antes de serem usados nos filtros, e em intervalos regulares quando os filtros de iodo estiverem em operação [4].

7.2 Testes em escala de laboratório

7.2.1 Recomendações quanto à qualificação das características do carvão ativo

O USAEC Regulatory Guide 1.52 [78] estabelece que os leitos de carvão originais ou substituídos devem ser qualificados quanto às suas propriedades físicas de acordo com os testes ali resumidos.

As medidas da distribuição de tamanho das partículas, área superficial, tamanho dos poros e sua distribuição, porosidade, dureza, conteúdo de impregnante, etc são realizadas principalmente pelos fabricantes de materiais adsorventes de iodo. Em alguns casos, pelos fabricantes de filtros [4].

7.2.2 Condições de teste do carvão ativo

As condições de teste devem refletir as de operação esperadas para o material adsorvente do filtro. Assim sendo, os testes devem ser realizados sob as condições de operação mais desfavoráveis. Além disso, são necessários testes padronizados para a comparação das eficiências de remoção de diferentes leitos e tipos de materiais adsorventes [4].

De acordo com WILHELM⁴ as condições mais desfavoráveis para a remoção do iodo por materiais adsorventes sólidos

ocorrem quando:

- (1) a vazão do ar de arraste for máxima, isto é, o tempo de residência for mínimo;
- (2) o material adsorvente contiver carga máxima de água antes de ser exposto ao iodo;
- (3) a umidade relativa do ar a ser filtrado for máxima;
- (4) a pressão do ar for máxima;
- (5) a carga de material filtrado for máxima;
- (6) a carga de radioatividade no filtro for máxima;
- (7) a taxa de dose for máxima; incluindo radiação externa;
- (8) o tempo de utilização do filtro for máximo;
- (9) a carga de poluentes do filtro for máxima;
- (10) a temperatura estiver na faixa entre a ambiente e 100°C, para a comparação do comportamento de remoção e
- (11) a temperatura estiver acima de 120°C, para efeito de dessorção (em carvão ativo impregnado).

Segundo ele, as condições de (1) a (5), (9) e (10) podem ser realizadas dentro de faixas amplas. As condições (6) e (7) aplicam-se apenas aos testes de custo elevado, especialmente aos testes de filtros de emergência. A condição (8) não pode ser simulada em leitos de teste, e depende muito da condição (9). O comportamento de dessorção para temperaturas elevadas (>120°C), mencionado em (11), deve ser investigado por um teste de qualificação. A duração do teste é função do tempo necessário para o acondicionamento prévio do material adsorvente, carregamento e arraste. De modo geral, não ultrapassa 24h em cada leito.

O USAEC Regulatory Guide 1.52 recomenda que a eficiência do carvão ativo usado nos filtros em operação nas centrais nucleares seja testada em laboratório através de amostras representativas expostas às mesmas condições de uso. As amostras não devem ter profundidade e nem diâmetro inferiores a 5,08 cm e devem ter as mesmas características do carvão em operação. Os testes de laboratório das amostras representativas devem ser feitos com a mesma direção do fluxo de ar dos

filtros de carvão em operação. O mesmo GUIDE indica o comportamento que o carvão ativo deve ter, em determinadas condições, para que sejam satisfeitas as exigências americanas quanto aos testes de laboratório. O carvão que não as satisfizer não deve ser usado nos filtros de iodo.

As condições usuais em que os testes de laboratório são realizados variam ligeiramente de um autor para outro e, em geral, estão nas seguintes faixas:

- carga de iodo elementar em carvão: 0,7 a 1,2 mg de I_2 /g de carvão [34, 59];
- carga de iodeto de metila em carvão: 0,1 a 2,0mg de $CH_3^{127}I$ /g de carvão + 9 μ Ci de $CH_3^{131}I$ /g de carvão [4, 13, 63];
- profundidade do leito: 2 a 12 cm [10, 13, 27, 34, 35, 41, 45, 46, 50, 63, 87];
- diâmetro do leito: 1,6 a 8 cm [4, 35, 39, 45, 50, 75, 87];
- velocidade superficial: 15 a 100 cm/s [18, 27, 35, 39, 40, 43, 45, 50, 59, 75];
- tempo de residência: 0,05 a 4s [10, 11, 33, 41, 45, 46, 50, 63, 87];
- temperatura: 20 a 110 $^{\circ}$ C [28, 35, 39, 40, 45, 50, 59, 63, 66, 75];
- umidade relativa: 20 a 100% [13, 27, 34, 40, 43, 45, 50, 59, 63, 66, 75, 87, 88];
- pressão do sistema: 1 a 4 atm [4, 27, 31, 34, 47, 57];
- tempo de pré-umidificação: 4 à 24h [4, 26, 50, 75];
- tempo de exposição do filtro ao I_2 ou ao CH_3I : 0,5 a 2,5h [4, 13, 27, 39, 40, 43, 50, 63, 75] e
- tempo de exposição do filtro ao fluxo de ar, após a injeção de I_2 ou de CH_3I : 0,5 a 4h [27, 39, 40, 43, 50, 75].

7.2.3 Filtros de controle

Os filtros de iodo em operação devem ser testados periodicamente quanto ao comportamento do material adsorvente ao longo do tempo. A retirada de amostras é feita com equipamentos especiais que são instalados nos filtros de iodo. As amostras são testadas em laboratório. Um dos processos empregados, que não implica em manuseio dos filtros em operação, consiste em se tomar amostras de carvão em filtros dispostos em paralelo com o sistema de filtração principal. Na RFA eles são chamados filtros de controle ou monitores.

O carvão ativo dos filtros de controle deve ser do mesmo lote do usado no filtro de iodo. Os filtros de controle são projetados de modo que a camada de carvão possa ser separada em, pelo menos, dois leitos consecutivos cujas eficiências de remoção possam ser medidas individualmente. A amostra de carvão a ser testada deve ser tomada de maneira uniforme ao longo da profundidade do leito e não deve retornar ao filtro de controle, porque ela pode não ser mais representativa do carvão ativo do filtro de iodo, devido ao seu condicionamento durante os testes de laboratório. Assim, o número de amostras disponíveis é fixada no início da operação do filtro de iodo, e não se pode garantir que o número de amostras planejadas seja suficiente para a monitoração do filtro durante toda a sua vida útil [4]. Esta solução é adotada preferencialmente nos Estados Unidos, onde as amostras representativas são testadas periodicamente em laboratório com o iodeto de metila e, em alguns casos, com o iodo elementar, enquanto os testes de fugas de filtros de iodo são feitos "in-situ" com Freon [78, 89].

Os filtros de controle são de pequeno diâmetro, contendo o leito de carvão com profundidade e densidade volumétrica iguais ao do filtro de iodo. O fluxo de ar nos filtros de iodo e de controle deve ser o mesmo [4, 88, 90]. Portanto, a forma geométrica dos filtros é um fator importante na determinação do fluxo.

Em 1976, STRAUSS e WINTER⁹⁰ estudaram especificamente a influência da geometria dos filtros de iodo e dos filtros de controle na confiabilidade dos resultados dos testes. Basearam-se em um filtro de leito profundo, com filtros de controle colocados em paralelo com ele.

Segundo eles, supondo-se que o filtro de iodo tenha uma seção transversal circular, de diâmetro \bar{D} e área A , conforme a Figura 7.2, então a queda de pressão Δp para o fluxo de ar \dot{v} pode ser escrita como

$$\Delta p = c \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \left(\frac{\dot{v}}{A} \right)^2, \quad (1)$$

onde

$$A = \frac{\pi \bar{D}^2}{4},$$

c representa o coeficiente de resistência e ρ é a densidade do ar.

Entretanto, na realidade, o filtro de iodo não é cilíndrico. Na parte superior há uma cúpula, por onde o carvão é depositado no filtro, e na parte inferior há uma tremonha para a remoção do carvão. A Figura 7.3 representa a seção transversal do filtro, considerada elíptica, devido à cúpula e à tremonha, onde

\bar{D} é o eixo menor,

$(\bar{D} + 2\delta\bar{D})$ é o eixo maior e

$$A = \frac{\pi}{4} \bar{D} (\bar{D} + 2\delta\bar{D}).$$

Neste caso, STRAUSS e WINTER propõem que a nova queda de pressão $\Delta p'$ seja expressa por

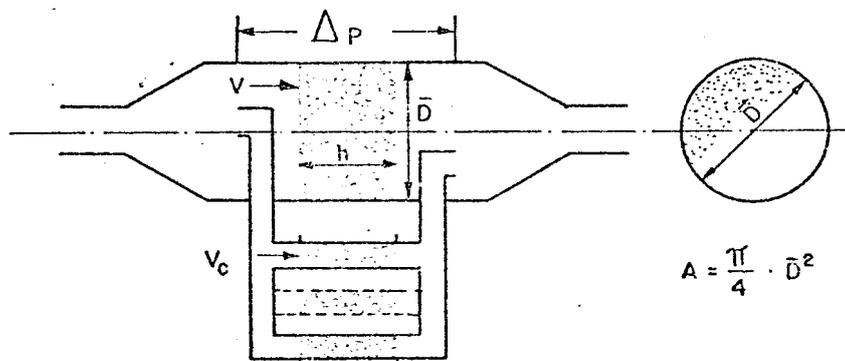


FIGURA 7.2

DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM FILTRO DE IODO DE SEÇÃO TRANSVERSAL CIRCULAR COM FILTROS DE CONTROLE [90]

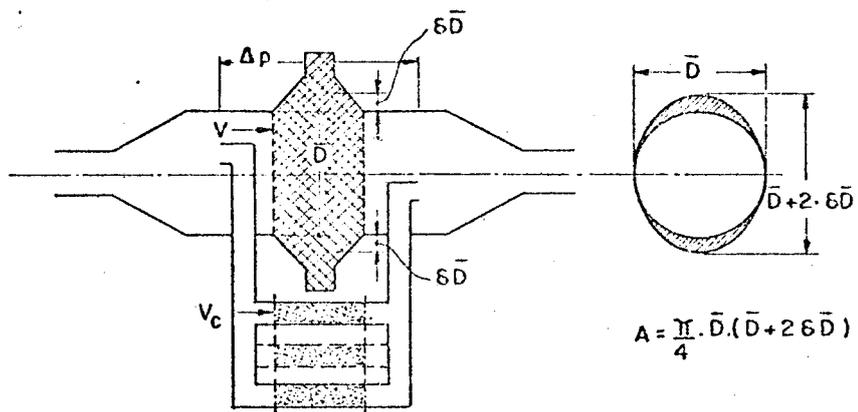


FIGURA 7.3

DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM FILTRO DE IODO DE SEÇÃO TRANSVERSAL ELÍPTICA COM FILTROS DE CONTROLE [90]

$$\Delta p' = \Delta p \left(\frac{1}{1 + 2\delta\bar{D}/\bar{D}} \right)^2 \approx \Delta p \left(1 - 4 \frac{\delta\bar{D}}{\bar{D}} \right), \quad (2)$$

(para $\frac{\delta\bar{D}}{\bar{D}} \ll 1$).

Esta queda de pressão indica a força que atua para dirigir o fluxo através dos filtros de controle.

A variação no fluxo causada por esta queda de pressão foi calculada com a fórmula de Fehling

$$\Delta p = \frac{c_{w.m.}}{\bar{a}_g \cdot x} \cdot \frac{1}{V_p^4} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2, \quad (3)$$

onde

Δp é a queda de pressão;

c_w é o coeficiente de resistência de um único grânulo de carvão;

\bar{a}_g é o diâmetro do grânulo de carvão;

m é o seu fator de forma;

x é a profundidade do leito;

V_p é o volume relativo de vazios;

ρ é a densidade do ar e

v é a velocidade do ar.

Adaptando-se à velocidade do ar através dos filtros de controle (indicados com o índice c) obtém-se

$$v_c = \sqrt{\frac{2 \bar{a}_g \cdot x}{\rho c_{w.m.}} \frac{V_p^4}{c}} \sqrt{\Delta p'} \quad (4)$$

A relação v_c/v é obtida com $\Delta p'$ de (2) e Δp de (3)

$$\frac{v_c}{v} = \sqrt{\frac{2 \bar{a}_g x}{\rho c_w m} \cdot \frac{V_{Pc}^4}{V_p^4}} \sqrt{\frac{\rho c_w m}{2 \bar{a}_g x} \cdot \frac{1}{V_p^4}} \sqrt{1 - 4 \frac{\delta \bar{D}}{\bar{D}}}$$

$$= \sqrt{\frac{V_{Pc}^4}{V_p^4}} \sqrt{1 - 4 \frac{\delta \bar{D}}{\bar{D}}} \approx \frac{V_{Pc}^2}{V_p^2} \left(1 - 2 \frac{\delta \bar{D}}{\bar{D}}\right), \quad (5)$$

(para $\delta \bar{D}/\bar{D} \ll 1$).

Ainda de acordo com Fehling (apud STRAUSS e WINTER), devido a influência das paredes, V_{Pc} e V_p devem ser corrigidos para

$$V_{Pc} = V_{P\infty} \left(1 + 8 \frac{\bar{a}_g}{\bar{D}_c}\right) \quad (6)$$

onde $V_{P\infty}$ representa o volume relativo de vazios em um recipiente de grandes dimensões, com densidade correspondente à máxima compactação e

$$V_p = V_{P\infty} \left(1 + \frac{\delta V_p}{V_p}\right) \quad (7)$$

que representa a relação entre o volume relativo de vazios com densidade correspondente à máxima compactação e o volume relativo de vazios com densidade correspondente à mínima compactação.

A fórmula (6) aplica-se aos filtros de controle, devido ao seu diâmetro pequeno; a fórmula (7) dá o volume relativo de vazios com as variações na densidade correspondente à

compactação do carvão. Portanto (7) deve-se aplicar principalmente ao filtro de iodo, porque a densidade correspondente à compactação do carvão nos filtros de controle pode ser mantida próxima da máxima possível, enquanto que no filtro de iodo ela varia de uma carga para a outra [90].

Substituindo-se (6) e (7) obtém-se

$$\frac{v_c}{v} = \frac{v_{p\infty}^2 \left(1 + 8 \frac{\bar{a}_g}{\bar{D}_c}\right)^2}{v_{p\infty}^2 \left(1 + \frac{\delta v_p}{v_p}\right)^2} \left(1 - 2 \frac{\delta \bar{D}}{\bar{D}}\right)$$

$$\approx \left(1 - 2 \frac{\delta v_p}{v_p}\right) \left(1 - 2 \frac{\delta \bar{D}}{\bar{D}}\right) \left(1 + 16 \frac{\bar{a}_g}{\bar{D}_c}\right),$$

(para $\delta v_p/v_p \ll 1$ e $\bar{a}_g/\bar{D}_c \ll 1$).

Segundo STRAUSS e WINTER, na prática, essas correções estão na faixa de

$$0 < \frac{\delta v_p}{v_p} < 0,2$$

(com densidade volumétrica variando em torno de 7%)

$$0 < \frac{\delta \bar{D}}{\bar{D}} < 0,16$$

(tomando-se a metade da altura da cúpula e da tremonha)

$$\frac{16 \bar{a}_g}{\bar{D}_c} \approx 0,3$$

(para o carvão com granulometria em torno de 1mm, e filtro de controle com diâmetro de 50 mm).

Com essas correções, a relação entre as velocidades do ar será de

$$0,5 < \frac{v_c}{v} < 1,3.$$

7.3. Testes "in-situ"

7.3.1 Introdução

O teste de filtros "in-situ" é o método mais seguro de se determinar o comportamento do sistema de filtração; entretanto, é essencial que os métodos e procedimentos usados na realização dos testes sejam válidos e confiáveis na obtenção de resultados necessários à instalação do sistema adequado. Os testes feitos sob condições diferentes daquelas normalmente presentes em um sistema de filtração, ou que empreguem métodos deficientes de coleta de amostras a serem analisadas, são de valor questionável e podem levar a conclusões errôneas.

Deve-se considerar que existem diferentes formas de iodo e que a capacidade de um sistema de filtração remover uma dessas formas nem sempre assegura a sua capacidade de remoção de uma outra. Portanto, os sistemas devem ser testados com a forma mais representativa, considerando-se a sua maior penetração e quantidade.

Se o sistema de filtração deve ter uma capacidade definida então é imperativo que ele seja testado "in-situ" para garanti-la. Além disso, devem ser realizados testes "in-situ" periódicos para determinar se o sistema de filtração mantém ou não a sua capacidade.

Os testes de filtros de iodo "in-situ" são os preferidos na Europa [4, 36, 85, 87, 88] e, em geral, usam o iodo de metila e/ou o iodo elementar como agentes de teste.

7.3.2 Agentes de teste

Os testes "in-situ" destinam-se a fornecer informações a respeito da eficiência de remoção real do material adsorvente de iodo e das fugas do filtro. Para que isto seja possível o agente de teste deve satisfazer as seguintes condições [4]:

(1) Ser detectável, mesmo em pequenas quantidades, por meio de técnicas quantitativas simples, bastante sensíveis e de fácil reprodutibilidade.

(2) a eficiência de remoção do filtro de iodo não deve ser prejudicada por ele.

(3) Ser de fácil coleta para medidas imediatas por meio de dispositivos simples, porque os sistemas de filtração para vazões volumétricas altas, na maior parte dos casos, são operáveis somente com concentrações muito baixas do agente de teste.

(4) Ser praticamente todo retido pelos filtros de iodo em operação por longos períodos e, ainda, permitir a sua detecção quando houver fugas. As alterações do material filtrante com consequente dessorção do iodo devem ser reconhecidas sem quaisquer outros testes adicionais.

(5) Ser capaz de fornecer informações quanto à situação real do material adsorvente; se este estiver gasto, o agente de teste deve indicá-lo durante o teste "in-situ".

(6) Comportar-se física e quimicamente como a espécie de iodo que determina a penetração do filtro de iodo.

(7) Ter baixo ponto de ebulição para evaporar facilmente e, também, não deve condensar durante o teste. Deve ser pouco adsorvido nas superfícies de materiais estruturais dos filtros de iodo, incluindo os filtros para a remoção de aerossóis e os tubos de ventilação.

(8) Não deve contaminar os materiais usados na coleta de amostras nem atuar como impregnante do carvão ativo do filtro de iodo.

(9) Seu manuseio não deve envolver técnicas de alto custo e ele próprio deve ser barato.

(10) Não deve causar a contaminação de pessoal nem do interior da central.

Os agentes de teste mais usados são o iodo elementar e o iodeto de metila marcados com o iodo radioativo, o iodo elementar inativo e diversos tipos de Freons [4]. Nenhum destes agentes de teste preenche todos os requisitos exigidos, mas o iodeto de metila marcado com o ^{131}I tem demonstrado ser o melhor [4, 85, 87, 91]. Segundo WILHELM⁴ ele preenche todas as condições já citadas, exceto a (9).

As quantidades de iodeto de metila marcado com o ^{131}I necessárias ao teste "in-situ" são pequenas, da ordem de mg e, portanto, a sua pressão de vapor parcial à temperatura ambiente é suficiente para uma rápida e completa evaporação, embora o seu ponto de ebulição à pressão atmosférica seja de 42,3°C. Entretanto, o custo envolvido no seu preparo e manuseio é considerável. Por outro lado, se forem tomadas as precauções necessárias e usadas técnicas de medida altamente sensíveis, a condição (10) pode ser satisfeita sem quaisquer limitações [4]. WILHELM cita, por exemplo, o uso de um detector de estado sólido que possibilitou o aumento da sensibilidade de detecção de ^{131}I e a redução na atividade do agente de teste, ambos por um fator maior que 10.

Com relação à contaminação potencial do meio ambiente, causada pela liberação de agentes de teste marcados radioativamente, o uso do iodeto de metila, ao invés do iodo elementar, oferece a vantagem de causar doses de ingestão de ordem de grandeza bem menor [22].

O iodo elementar inativo não pode ser usado em sistemas de filtração onde o carvão ativo for impregnado com o iodo ou sais de iodo, por razões óbvias.

Quanto ao Freon, WILHELM considera que a condição (1) é satisfeita apenas parcialmente; sobre a condição (2) não se tem um conhecimento preciso; (3) a (6) não são satisfeitas totalmente; (7) é satisfeita parcialmente; (8) a (10) são sa

tisfeitas plenamente.

O teste de Freon deve ser visto unicamente como um teste de fuga [4, 78, 89]; não conduz a qualquer informação a respeito da eficiência de remoção real do carvão ativo no filtro de iodo. Sua vantagem particular reside no fato de que o agente de teste não é radioativo e não requer medidas de precauções excessivas [89]. Os agentes de teste usados são o tetracloro diflúor etano (Freon-112) ou o tricloro monoflúor metano (Freon-11). O Freon-112 funde a 26°C e entra em ebulição a 92,8°C. É retido razoavelmente bem pelo carvão ativo, a não ser que este contenha água acima de 30% do seu peso. O Freon-11 tem ponto de ebulição em 23,8°C. Pode ser usado para testar filtros com leito de 2,5 cm de profundidade, contendo carvão ativo novo carregado com até 12% do seu peso em água [92].

Como já foi dito, nos Estados Unidos, os testes de fuga dos filtros de iodo são feitos com Freon. Em princípio, este teste difere do teste com o iodeto de metila quanto ao mecanismo de retenção. O Freon é retido no carvão ativo somente por adsorção e penetra em suas camadas após um tempo que é função das propriedades do Freon utilizado, da condição do carvão ativo e da vazão do ar [89]. O $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ fica ligado ao impregnante do carvão ativo por meio de troca isotópica ou por formação de compostos [27].

Não há uma técnica simples para a detecção da quantidade de Freon acumulada no amostrador de um filtro de iodo e, portanto, a sua concentração de entrada no filtro deve ser suficientemente alta para possibilitar uma medida direta das concentrações antes e após a passagem pelo filtro. Por outro lado, a dessorção de Freon é um processo que pode levar semanas e complicar a execução dos testes "in-situ" por causa de seu acúmulo no filtro [4].

Na Tabela 7.1 são comparadas as vantagens e desvantagens dos agentes de teste mais comuns, segundo HILLARY⁸⁵.

7.3.3 Testes "in-situ" com iodeto de metila marcado com iodo radioativo

TABELA 7.1

CARACTERÍSTICAS DE AGENTES DE TESTE DE FILTROS DE IODO "IN-SITU" [85]

Agente de teste	Vantagens	Desvantagens
$CH_3^{127}I$	Menos tóxico do que o iodo radioativo. É representativo da situação real. É relativamente estável comparado ao iodo elementar.	Fica restrito aos testes de fugas quando o mecanismo de remoção for por troca isotópica.
$^{127}I_2$	Semelhante ao $CH_3^{127}I$, mas mais reativo.	Por ser mais fácil de ser removido pelo carvão ativo pode dar resultados mais ótimas.
Freon	Não é tóxico. Não é adsorvido permanentemente no carvão do filtro.	É limitado aos testes de fugas. São necessários testes à parte para comprovar a existência de efeitos prejudiciais ao material adsorvente. Não é representativo da situação real.
$CH_3^{131}I$	É representativo do composto de iodo radioativo a ser removido pelo filtro. É relativamente estável. É de fácil uso, mesmo sob pressão (muito volátil). Proporciona testes completos do sistema (fuga e remoção). É sensível para testes em escala normal. Aplica-se aos testes de situações de emergência.	É radioativo (mas pode ser usado em pequenas concentrações para comprovar a eficiência mínima do filtro).
$CH_3^{132}I$	Menos tóxico do que o $CH_3^{131}I$ (meia-vida mais curta).	Contém algum $^{131}I_2$. Devido à meia-vida curta, deve ser preparado próximo ao local de teste. Fornece poucos dados sobre o comportamento do adsorvente em períodos de operação mais longos.

Como já foi dito, os testes "in-situ" de filtros de iodo com o iodeto de metila marcado com iodo radioativo baseiam-se em medidas da concentração do agente de teste na entrada e na saída do filtro de iodo. São colocadas pequenas quantidades do agente de teste no ar de entrada do filtro de iodo e as amostras de ar são tomadas simultaneamente em amostradores contendo carvão ativo impregnado, instalados na entrada e na saída do filtro. Em seguida, são feitas as medidas da radioatividade retida nos amostradores.

As Figuras 7.4 e 7.5 ilustram os esquemas das montagens empregadas por DEVELL et alii⁸⁷ e por HILLARY⁸⁵, respectivamente, nos testes "in-situ" com o iodeto de metila. As amostras de ar são tomadas na entrada e na saída do filtro, para a indicação posterior da remoção obtida. Normalmente, o iodeto de metila é sintetizado no local do teste ao instante da injeção. A quantidade de iodeto de metila usada em cada teste é de 1 mg, marcado com quantidades da ordem de mCi de ^{131}I . Antes da liberação de iodeto de metila os amostradores são testados quanto ao seu "background", para assegurar a não interferência de qualquer atividade adicional com os resultados. Em seguida, o fluxo nos amostradores é ajustado e o iodeto de metila é liberado. Após a liberação de todo o iodeto de metila os amostradores são retirados para a avaliação do seu comportamento. A determinação do conteúdo de ^{131}I em cada amostra é feita por meio de técnicas convencionais de espectrometria gamma e os valores encontrados são comparados para avaliar o comportamento do filtro de iodo [85].

MESSORE et alii⁸⁶, em 1973, testaram a avaliação de filtros de iodo "in-situ" em centrais nucleares italianas. Descreveram os equipamentos e instrumentações necessárias à sua realização. Os testes na central nuclear "Latina" foram feitos com iodeto de metila.

No mesmo ano, STEAD⁹¹ tratou do mesmo método de teste "in-situ" utilizado por HILLARY, desenvolvido pela United Kingdom Atomic Energy Authority (UKAEA), de Windscale. Os testes são feitos com uma amostra de iodeto de metila marcada com ^{131}I , que é injetada no circuito antes do filtro. As amostras a

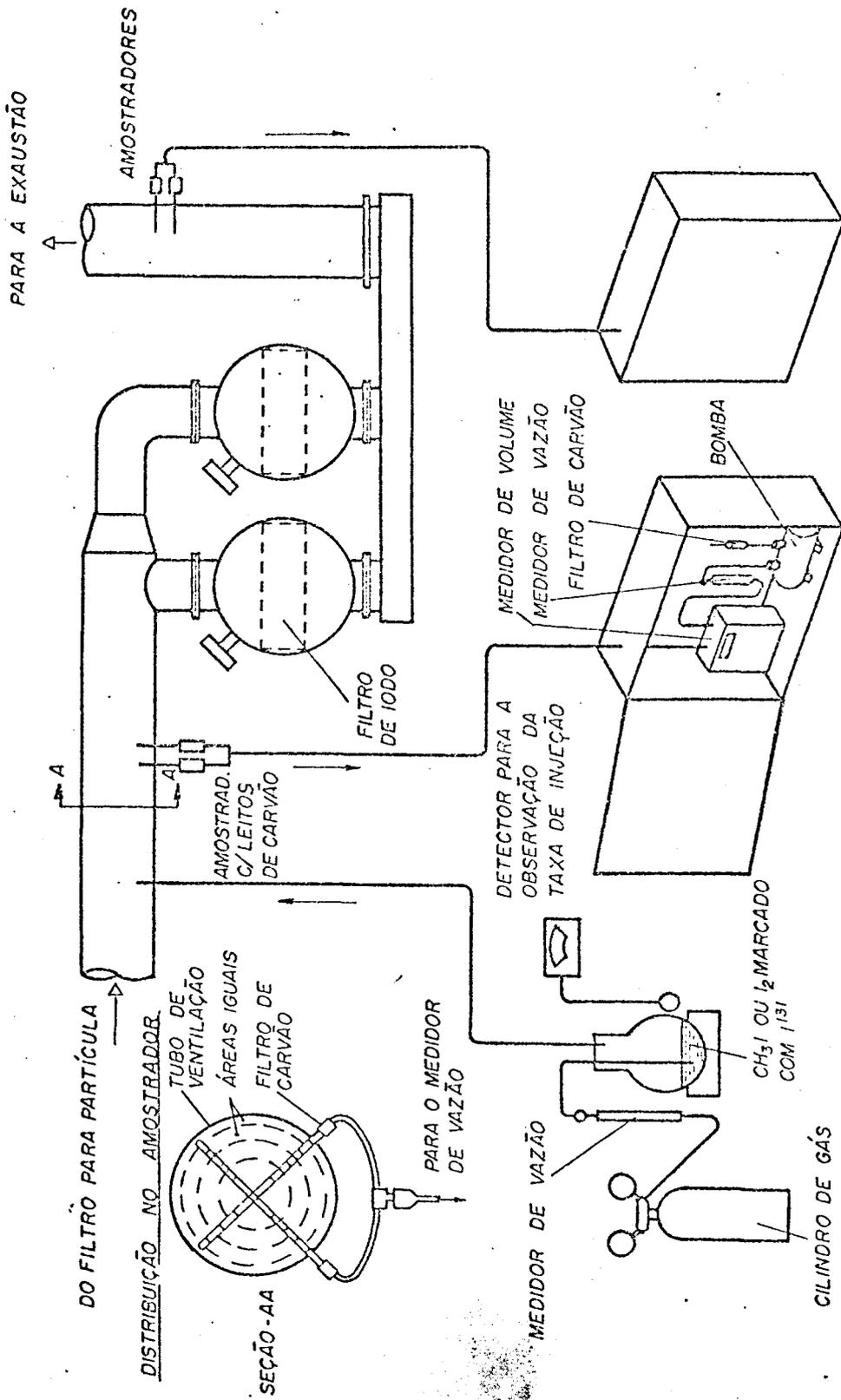


FIGURA 7.4

FILTROS DE IODO COM EQUIPAMENTOS DE TESTE "IN-SITU" [87]

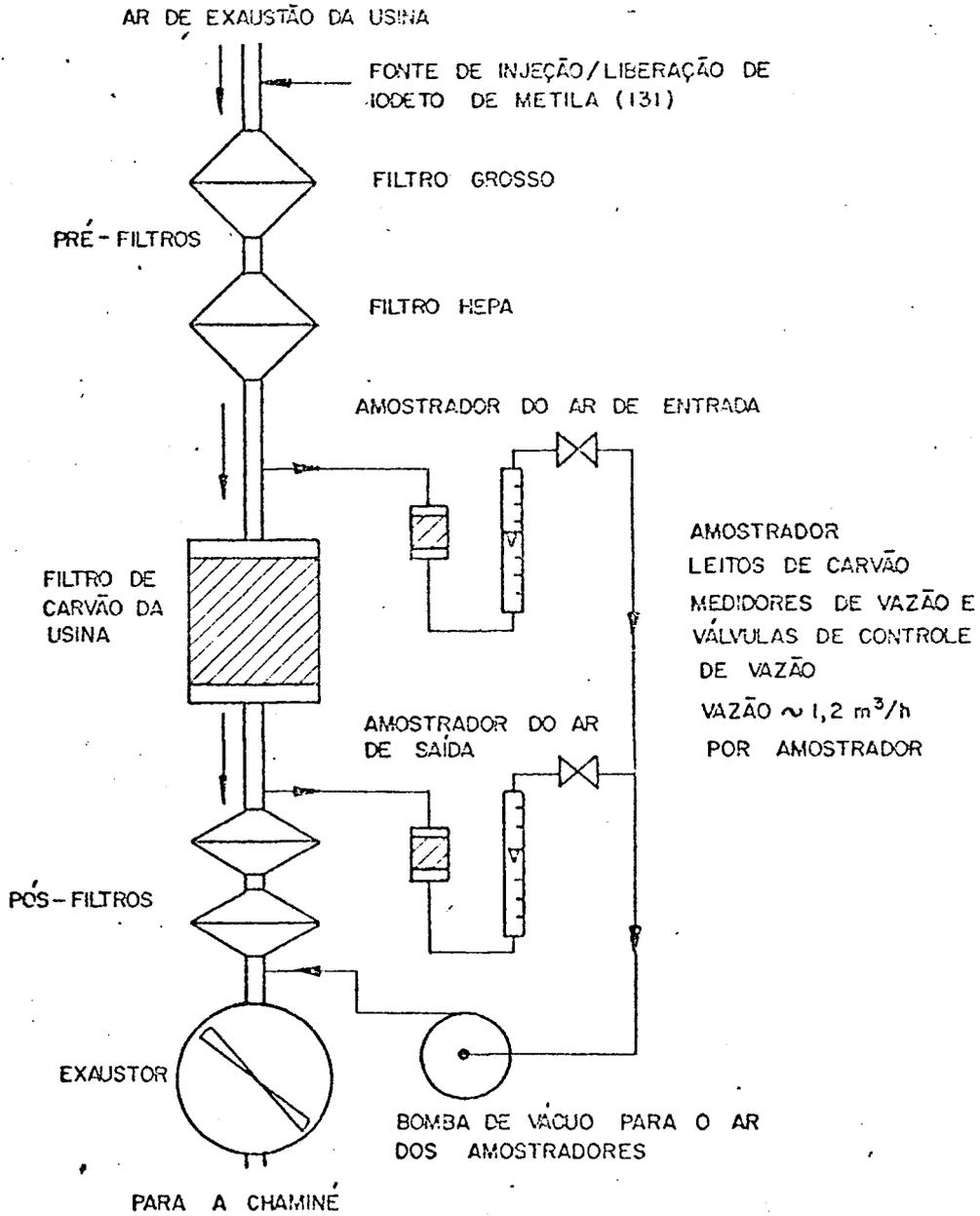


FIGURA 7.5

DISPOSIÇÃO DOS COMPONENTES DE UMA INSTALAÇÃO TÍPICA PARA TESTES "IN-SITU" DE FILTROS DE IODO [85]

serem analisadas são tomadas continuamente antes e depois do filtro por amostradores contendo carvão ativo impregnado de alta eficiência (de pequena granulometria). A vazão nos amostradores e no filtro de iodo é mantida a mesma.

Cada teste é feito, normalmente, em três etapas:

- um teste preliminar, sem uso do agente de teste, para a inspeção da vazão, do equipamento de injeção, etc.;
- um teste usando iodeto de metila marcado com a proximadamente $100\mu\text{Ci}$ de ^{131}I , para uma estimativa preliminar da eficiência do filtro de iodo e
- o teste definitivo, usando iodeto de metila marcado com aproximadamente 100 mCi de ^{131}I .

A quantidade total de iodeto de metila usada em cada teste é de 1 mg.

Em 1976, DECKERS et alii⁸⁸ publicaram os resultados de testes "in-situ" de filtros de iodo instalados em duas centrais nucleares PWR da Bélgica, realizados durante os anos de 1974 a 1976.

O método de teste usado foi desenvolvido pelo Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), francês. O ^{131}I , na forma de iodo elementar ou de iodeto de metila, é injetado na tubulação do sistema de ventilação na entrada do filtro de iodo; o fator de descontaminação é calculado a partir das amostras do agente de teste coletadas nas correntes acima e abaixo do filtro.

Antes de cada teste os amostradores são colocados em operação durante 6h, no mínimo, para assegurar o seu equilíbrio higrométrico com o ar. A injeção de iodo é de 30min, pelo menos. A quantidade de ^{131}I a ser usada é função da vazão, da eficiência máxima esperada e da sensibilidade do sistema de contagem.

7.3.4 Testes "in-situ" com Freon

Em 1966, MUHLBAIER⁸⁹ publicou um trabalho sobre a

utilização de Freon nos testes de filtros de iodo "in-situ". As técnicas de testes com Freon foram desenvolvidas para medidas de fugas nos filtros. Na realização do teste é produzido uma concentração de Freon tão constante quanto possível no ar de entrada do filtro. As concentrações que ficam nas correntes de ar na entrada e na saída do filtro são medidas por meio de cromatografia gasosa e detectores de captura eletrônica, ou com detectores de halogênios [4]. A penetração é determinada a partir da razão entre as concentrações de Freon antes e depois do filtro de iodo extrapoladas para o início do teste. A penetração é uma medida da extensão da fuga mecânica [89].

O Freon é retido no carvão apenas por adsorção e, conseqüentemente, sofre dessorção com o tempo. A dessorção muito rápida do Freon deve ser evitada porque causa dificuldades para se determinar se a sua penetração no leito de carvão foi causada por dessorção ou por fugas. Portanto, é necessário tomar pelo menos três amostras consecutivas do ar depois do filtro em intervalos os mais curtos possíveis, imediatamente após o início da injeção do Freon. A taxa de fuga no início da injeção é determinada pela extrapolação das concentrações medidas nos diferentes tempos até t_0 . Deste modo, a fração de Freon que passa através do filtro de iodo como resultado de fuga mecânica pode ser separada, pelo cálculo, da fração de Freon que sofre dessorção do carvão ativo, ao tempo em que a amostra é coletada [4, 89].

A Figura 7.6 mostra alguns exemplos de curvas de eficiência de adsorção do "Freon-112" ($\text{CCL}_2\text{F}-\text{CCL}_2\text{F}$). A e B representam as curvas de eficiência que são aceitáveis para um leito de carvão com aproximadamente 0,01% de fuga, como pode ser visto pela extrapolação das curvas até o tempo zero. A curva B fica abaixo da curva A porque as condições do teste são mais severas, causando uma dessorção mais rápida do "Freon-112". Entretanto, o teste é satisfatório porque a curva pode ser extrapolada com segurança até o tempo zero. A curva C representa um teste inaceitável porque o "Freon-112" sofre uma dessorção muito rápida, não permitindo que a extrapolação seja confiável [89].

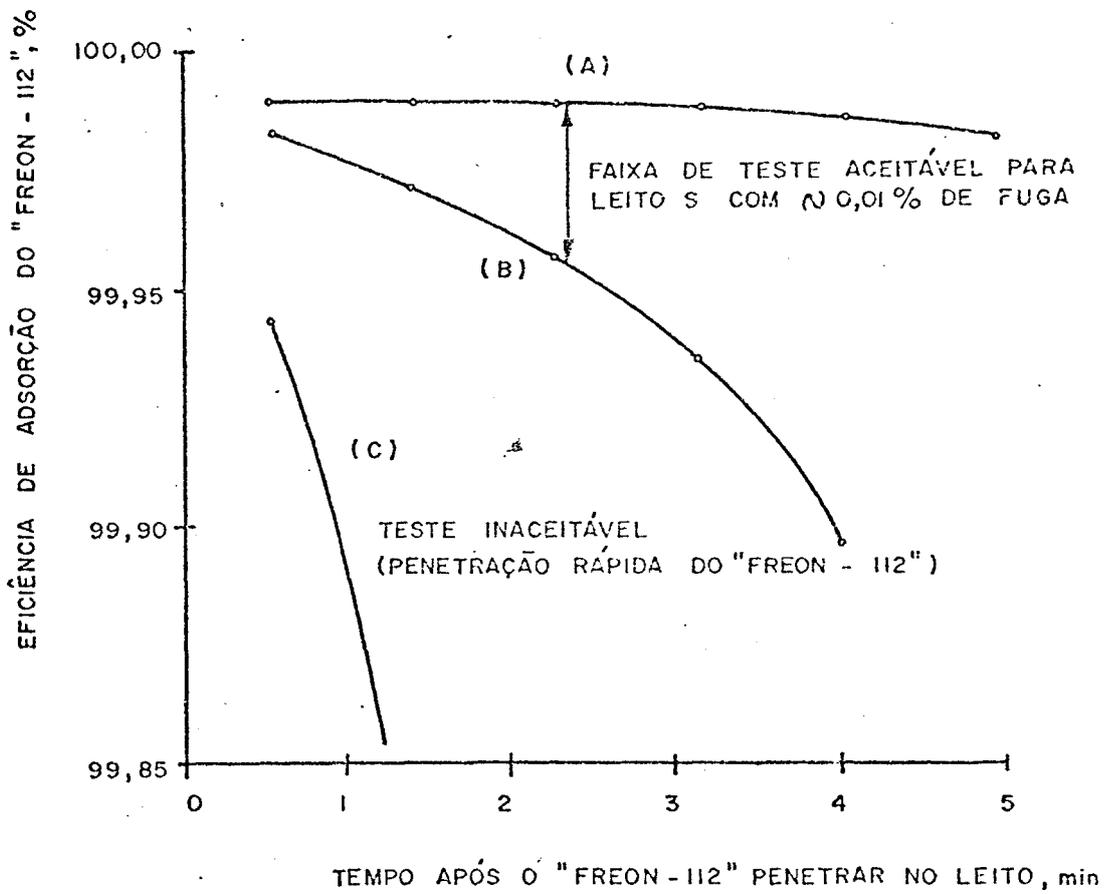


FIGURA 7.6

TESTES ACEITÁVEL E INACEITÁVEL COM "FREON-112" [89]

MUHLBAIER relatou que os seus testes indicaram uma redução gradual na eficiência de adsorção do "Freon-112" com o uso do carvão. Acha que este efeito é causado pela perda de sítios de adsorção, que são ocupados com as impurezas contidas no ar. Por causa disto, sugere que o carvão seja testado em ar com umidades baixas para compensar a perda nos sítios ativos.

O cromatógrafo a gás com um detector de captura eletrônica possibilita sensibilidades de detecção extremamente altas para haletos de alquila. Para o "Freon-11" (CCl_3F) e o "Freon-112" foram encontrados 0,0003 e 0,001 ppm, respectivamente [86]. Durante o teste as amostras do afluente e do efluente devem ser tomadas do sistema de filtração, em intervalos de 1 min, e injetados no cromatógrafo a gás. A quantidade máxima de Freon detectada após a separação na coluna do cromatógrafo, é indicada por um registrador. A integral da área do gráfico registrado dá a quantidade de Freon na amostra e, desta, é calculada a concentração no fluxo de gás [4].

As concentrações de Freon na entrada e na saída do filtro de iodo podem apresentar diferenças que variem de 100 até >10.000. Portanto, a concentração de Freons na entrada do filtro deve ser suficientemente alta. A amostragem de ar tomada antes do filtro deve ser diluída anteriormente às medidas, devido à pouca sensibilidade e insuficiente linearidade do detector de captura eletrônica na região de concentrações elevadas, podendo tornar-se uma fonte de erro adicional. Usando-se equipamentos de medidas, tais como detectores de halogênios, as concentrações de Freon podem ser determinadas de modo contínuo, o que elimina a maior desvantagem dos cromatógrafos a gás. Entretanto, a sua sensibilidade de detecção é muito menor [4].

O "Freon-11" contido em um cilindro pressurizado pode ser introduzido no ar de entrada do filtro por meio de uma válvula de agulha, enquanto é feito um leve aquecimento. Assim, é fácil alcançar uma concentração uniforme no ar de entrada do filtro. O "Freon-112" deve ser aquecido muito mais fortemente e uma parte pode condensar na linha de alimentação

do tubo de ventilação [86].

Como o tempo de retenção de Freon adsorvido no carvão ativo é função do carregamento prévio do carvão com água, com solventes e com outras substâncias, o teste de fuga de Freon é recomendado somente para os filtros de iodo com carvões ativos novos e tempos de residência mais longos. Os filtros de iodo com materiais adsorventes inorgânicos não podem ser testados com Freon [4].

CAPÍTULO VIII

PARTE EXPERIMENTAL

8.1 Introdução

A parte experimental compreende o projeto, a construção e a operação de um equipamento para testes de eficiência de materiais filtrantes de iodo, em escala de laboratório. Neste equipamento a temperatura do ar, a umidade do ar, a pressão e a vazão são controladas. O material filtrante é o carvão ativo granulado não impregnado e o agente de teste é o iodo elementar inativo, $^{127}\text{I}_2$.

A medida da eficiência do carvão na remoção do iodo é feita com a determinação das quantidades de iodo retido em dois filtros de teste, idênticos, dispostos em série, através da relação:

$$E(\%) = \left(1 - \frac{c_2}{c_1} \right) \cdot 100,$$

onde

$E(\%)$ é a eficiência de remoção, em percentagem,
 C_1 é a quantidade de iodo retido no primeiro filtro e
 C_2 é a quantidade de iodo retido no segundo filtro.

As condições experimentais e as dimensões dos filtros são concordantes com as usualmente empregadas em testes de laboratório por diversos autores (v. 7.2.2).

8.2 Descrição do equipamento

O equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo, em escala de laboratório, consiste de unidades para suprimento de iodo, para aquecimento do ar e para umidificação do ar. Fazem parte deste equipamento um sistema de redução e controle de pressão, um sistema de controle de fluxo e sistemas controladores de temperatura e de umidade. Uma parte da tubulação é de ferro galvanizado e a outra, compreendendo a linha de injeção de iodo e dois suportes de filtros de teste, é de aço inoxidável. O equipamento é isolado termicamente com lã de vidro. É mostrado, com o isolamento térmico, na Figura 8.1. O seu diagrama esquemático é apresentado na Figura 8.2.

Na entrada da linha principal a pressão do ar que sai de um compressor é reduzida e controlada através do sistema de redução e controle de pressão, constituído de válvula de redução e controle de pressão, válvulas globo e filtros para partículas, óleo e umidade.

O fluxo de ar é medido por um rotâmetro, instalado na parte final do circuito, e regulado pelo sistema de redução e controle de pressão e por uma válvula de agulha colocada na saída do rotâmetro.

O pré-aquecimento do ar é mantido constante, a uma determinada potência, por meio de uma resistência elétrica ligada a um Variac. O controle da temperatura é feito por

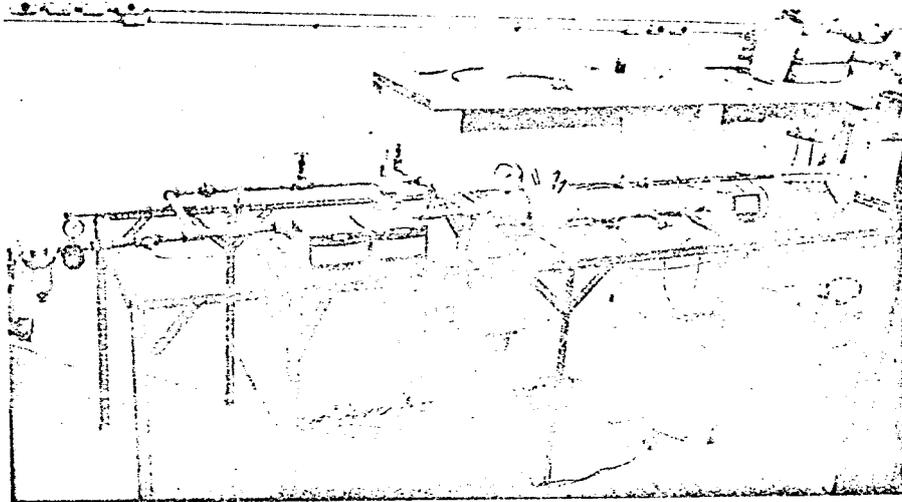
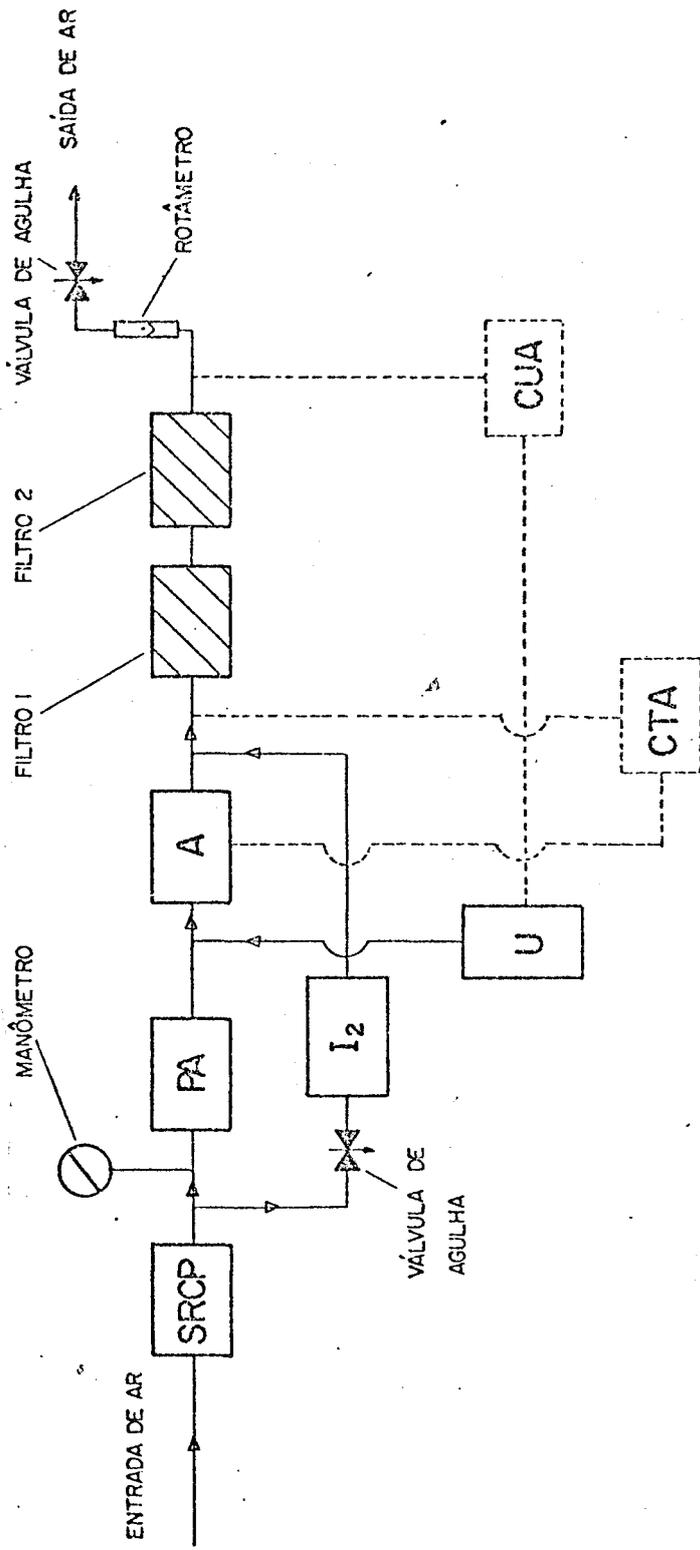


FIGURA 8.1

EQUIPAMENTO DE TESTES DE MATERIAIS FILTRANTES DE IODO EM
ESCALA DE LABORATÓRIO



LEGENDA : SRCP = Sistema de redução e controle de pressão

PA = Pré-aquecimento

U = Umidificador

A = Aquecimento

CTA = Controle da temperatura do ar

CUA = Controle da umidade do ar

FIGURA 8.2 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO EQUIPAMENTO DE TESTES DE MATERIAIS FILTRANTES DE IODO EM ESCALA DE LABORATÓRIO

um sensor de temperatura (termistor de diodo) instalado junto ao primeiro filtro, por um indicador-controlador de temperatura, por um Variac e por uma resistência elétrica colocada entre o pré-aquecimento e o primeiro filtro.

A umidificação do ar é feita em um sistema composto por um tubo de ferro galvanizado, contendo um par de resistências elétricas ligadas a um Variac, a uma potência constante. No mesmo tubo, outras duas resistências são controladas. O controle é feito através de um sensor de umidade (sensor de LiCl), instalado próximo à saída do segundo filtro, ligado a um controlador do fluxo de vapor; o controlador é ligado a um Variac, e este, ao par de resistências de controle. A associação de resistências, em cada par, pode ser em série ou em paralelo, conforme o fluxo de vapor desejado. Um sensor de temperatura (bulbo de resistência de Pt-100 Ω a 0°C) é instalado ao lado do sensor de umidade e ligado a outro indicador de temperatura, para possibilitar a medida da temperatura do ar junto ao sensor de umidade. As resistências aquecem 2 l de água, aproximadamente, dentro do tubo.

O volume de água no tubo é mantido por um sistema consistindo de um sensor de nível ligado a um controlador que opera uma bomba dosadora.

O iodo elementar, em forma de cristais, é pesado e colocado na linha paralela ao circuito principal, em um recipiente de aço inoxidável, entre duas válvulas de agulha, também de aço inoxidável e, então, arrastado para a corrente de ar da linha principal, na direção dos filtros de teste.

Na Figura 8.3 é mostrado um filtro de teste e o suporte do filtro. Os detalhes e dimensões do suporte do filtro estão nas Figuras 8.4 e 8.5. A Figura 8.6 é o desenho de conjunto (suporte e filtro de teste). O diâmetro do filtro de teste é de 1,9 cm. A profundidade do leito é de 7 cm.

Alguns instrumentos, como o indicador-controlador de temperatura e o sensor de umidade (especialmente construído por indisponibilidade de modelo comercial), foram calibrados e testados antes de serem instalados no equipamento.

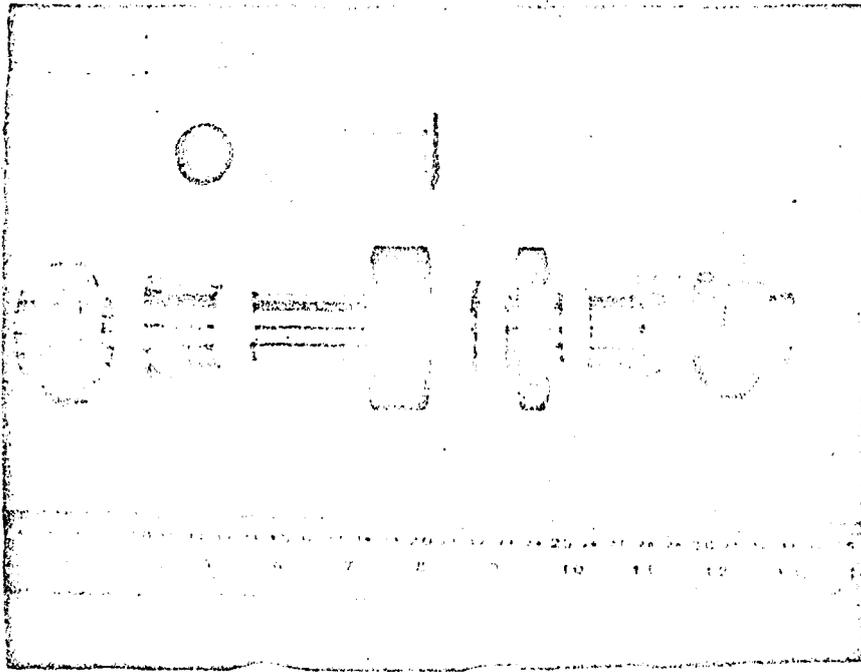
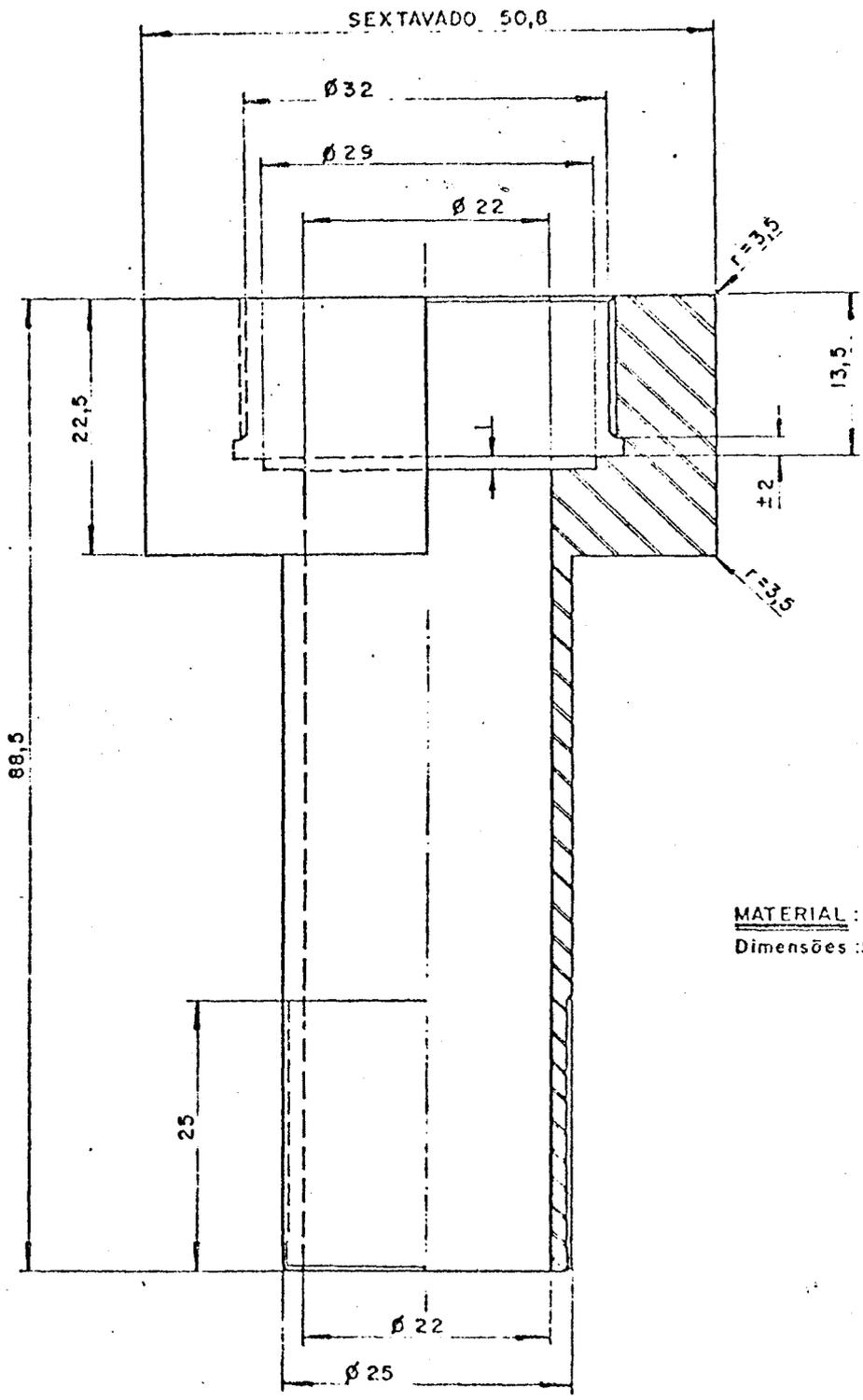


FIGURA 8.3

FILTRO E SUPORTE DO FILTRO DO EQUIPAMENTO DE TESTES DE MATERIAIS FILTRANTES DE IODO EM ESCALA DE LABORATÓRIO



MATERIAL : AÇO INOX.
 Dimensões :SEXT.2"x100

FIGURA 8.4

DETALHES E DIMENSÕES DO SUPORTE DO FILTRO DE TESTES DE
 MATERIAIS FILTRANTES DE IODO EM ESCALA DE LABORATÓRIO
 (PEÇA DE ROSCA INTERNA)

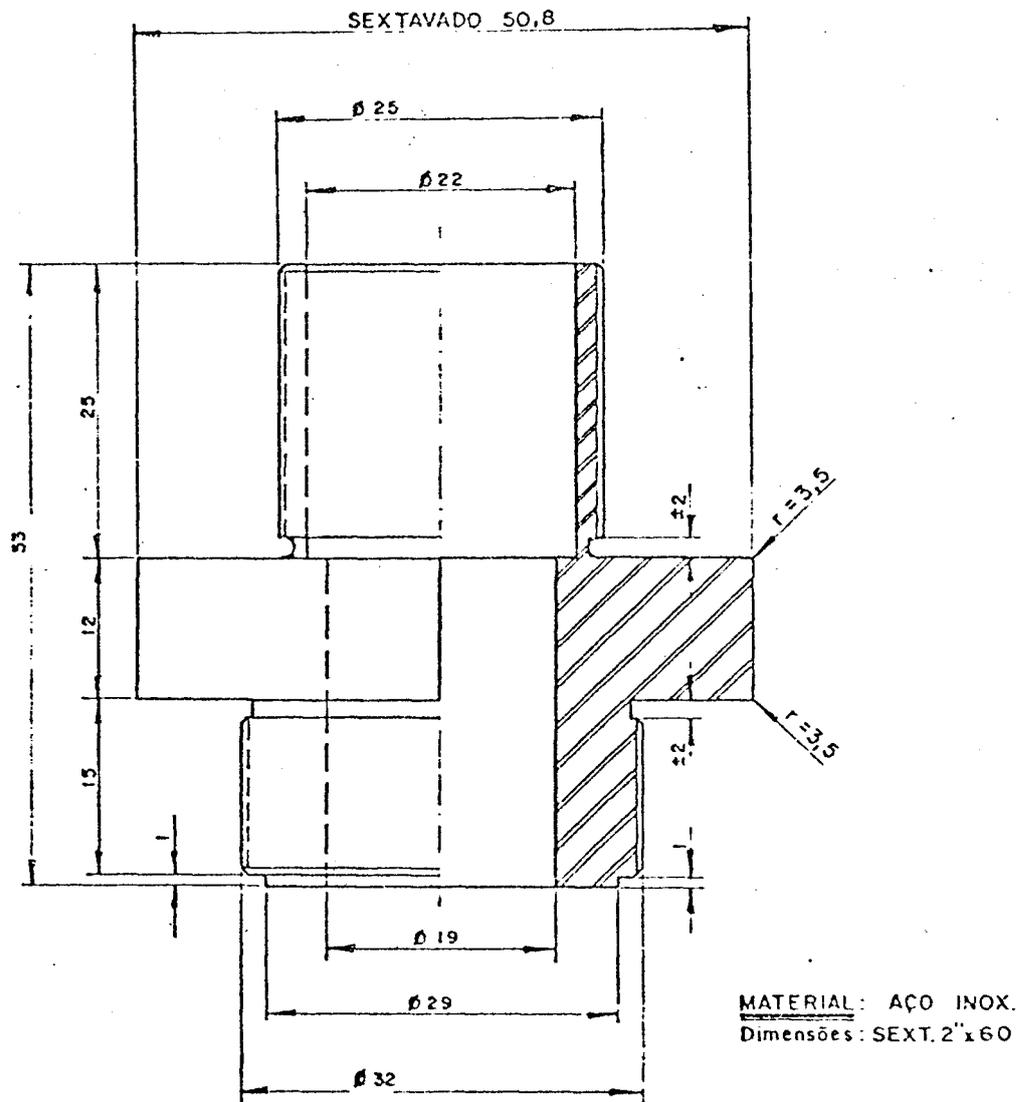


FIGURA 8.5

DETALHES E DIMENSÕES DO SUPORTE DO FILTRO DO EQUIPAMENTO
DE TESTES DE MATERIAIS FILTRANTES DE IODO EM ESCALA DE
LABORATÓRIO (PEÇA DE ROSCA EXTERNA)

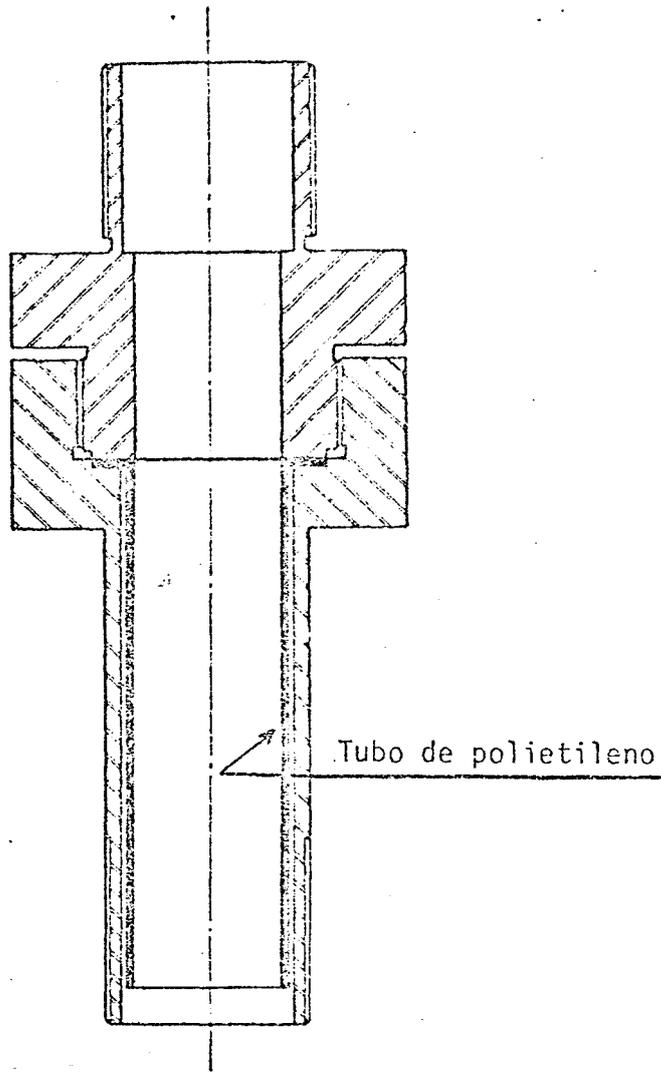
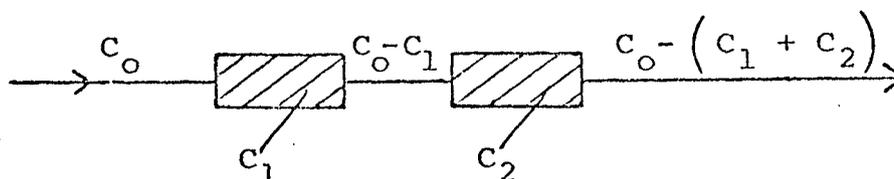


FIGURA 8.6

DESENHO DE CONJUNTO (SUPORTE E FILTRO DE TESTE)

8.3 Medidas

Para um sistema com dois filtros, idênticos, em série, como na representação abaixo,



sob as mesmas condições experimentais (umidade relativa, temperatura, etc), a eficiência de remoção do filtro 1 (E_1) é igual à eficiência de remoção do filtro 2 (E_2).

Como

$$E_1 = \frac{c_1}{c_o} \quad (1)$$

e

$$E_2 = \frac{c_2}{c_o - c_1} \quad (2)$$

e, ainda,

$$E_1 = E_2,$$

então

$$c_o = \frac{c_1^2}{c_1 - c_2}. \quad (3)$$

Substituindo (3) em (1) ou em (2), obtêm-se

$$E (\%) = \left(1 - \frac{c_2}{c_1} \right) \cdot 100. \quad (4)$$

Como, ainda,

$$E = 1 - D \quad (5)$$

e

$$D = \frac{1}{FD} \quad (6)$$

tem-se

$$D = \frac{C_2}{C_1} \quad (7)$$

e

$$FD = \frac{C_1}{C_2} \quad (8)$$

Ou

$$K = \frac{\log_{10} \left(\frac{C_1}{C_2} \right)}{t} \quad (9)$$

C_0 é a quantidade de iodo no ar de arraste, na entrada do primeiro filtro,

C_1 é a quantidade de iodo retido no primeiro filtro,

C_2 é a quantidade de iodo retido no segundo filtro,

t é o tempo de residência,

$E(\%)$ é a eficiência de remoção, em percentagem,

D é a penetração,

FD é o fator de descontaminação e

K é o índice de comportamento.

C_1 e C_2 são determinadas com o método de ativação neutrônica; as demais variáveis, como descrito acima.

A Tabela 8.1 apresenta os resultados dos testes realizados com o carvão GC (carvão nacional, obtido da casca de côco, de 8 x 16 mesh), em umidade relativa do ar variável e em temperatura e velocidade superficial do ar fixas. Cada teste teve 4h de pré-umidificação e 2h de arraste de $^{127}\text{I}_2$.

A Tabela 8.2 mostra os resultados dos testes feitos com o mesmo carvão, mantendo-se constantes a umidade relativa e a velocidade superficial do ar e variando-se a temperatura. O condicionamento do carvão é de 4h e o arraste de $^{127}\text{I}_2$ é de 2h.

Os resultados dos testes em umidade relativa e temperatura do ar constantes, variando-se a velocidade superficial do ar, usando o mesmo carvão, estão na Tabela 8.3. O carvão foi condicionado durante 4h e o $^{127}\text{I}_2$ arrastado por 2h.

8.4 Análise dos resultados

Na Figura 8.7 estão locados os pontos dos fatores K contra a umidade relativa do ar; o gráfico é uma linha reta de declividade negativa, indicando que a capacidade de o carvão ativo remover iodo elementar cai com o aumento da umidade relativa do ar.

A Figura 8.8 mostra a variação do fator K do carvão ativo GC com a temperatura do ar. É uma linha reta de declividade negativa, indicando, como no caso anterior, a redução na capacidade de remoção do iodo elementar pelo carvão à medida que a temperatura do ar aumenta.

O aumento na velocidade superficial do ar também reduziu a capacidade de remoção do carvão ativo GC para o iodo elementar, conforme está ilustrado em gráfico semilogarítmico na Figura 8.9.

Pode-se considerar que, em geral, os resultados experimentais foram coerentes com os esperados. Comparando-os, por exemplo, aos obtidos por MURATA e KAMIYA⁴⁵ (v. 4.2.1.2 a

TABELA 8.1

COMPORTAMENTO DO CARVÃO GC NA REMOÇÃO DO IODO ELEMENTAR
COM VARIÇÃO DE UMIDADE RELATIVA DO AR

Pressão do sistema: \approx 1 atm

Temperatura do ar: 60°C

Velocidade superficial: 78 cm/s

Tempo de residência: 0,09s

Peso de carvão por leito: 10g

Umidade relativa (%)	C ₁ (mg)	C ₂ (mg)	C ₀ (mg)	E (%)	D (%)	FD	K
\approx 10	24	0,21	24	99	0,88	110	23
30	39	0,43	39	99	1,1	91	23
40	29	1,0	30	97	3,4	29	17
50	14,0	0,34	14	98	2,4	41	18
60	20	0,09	20	99,5	0,45	222	26
70	0,49	0,11	0,63	78	22	4,5	7,2
80	26	5,0	32	81	19	5,2	8,0

TABELA 8.2

COMPORTAMENTO DO CARVÃO GC NA REMOÇÃO DO IODO ELEMENTAR
COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DO AR

Pressão do sistema: \approx 1 atm

Umidade relativa do ar: 40%

Velocidade superficial do ar: 80 cm/s

Tempo de residência: 0,045s

Peso do carvão por leito: 4,4g

Temperatura do ar (°C)	C ₁ (mg)	C ₂ (mg)	C ₀ (mg)	E (%)	D (%)	FD	K
30	1,9	0,10	2,0	95	5,3	19	28
40	4,0	0,53	4,6	87	13	7,5	19
50	1,7	0,06	1,76	96	3,5	28	32
60	0,52	0,14	0,71	73	27	3,7	13
70	1,60	0,18	1,8	89	11	8,9	21
80	1,30	0,51	2,14	61	39	2,6	9

TABELA 8.3

COMPORTAMENTO DO CARVÃO GC NA REMOÇÃO DO IODO ELEMENTAR
COM VARIAÇÃO DE VELOCIDADE SUPERFICIAL DO AR/
/TEMPO DE RESIDÊNCIA

Pressão do sistema: \approx 1 atm

Umidade relativa do ar: \approx 10%

Temperatura do ar: 50°C

Peso do carvão por leito : 4,4g

Tempo de residência (s)	Velocidade superficial do ar (cm/s)	C ₁ (mg)	C ₂ (mg)	C ₀ (mg)	E(%)	D(%)	FD	K
0,18	20	1,50	0,090	1,60	94	6,0	17	7
0,12	29	1,40	0,090	1,50	94	6,4	16	10
0,090	39	1,8	0,13	1,94	93	7,2	14	13
0,070	49	1,54	0,13	1,68	92	8,4	12	15
0,060	59	1,60	0,14	1,75	91	8,8	11	17
0,050	69	1,00	0,42	1,72	58	42	2,4	8
0,045	78	1,70	0,17	1,89	90	10	10	22
0,040	88	1,70	0,17	1,89	90	10	10	25
0,036	98	1,40	0,3	1,78	79	21	4,7	19

CONDIÇÕES DO TESTE

- Precondicionamento : 4 h
- Injeção de I₂ : 2 h
- Temperatura do ar : 60 °C
- Velocidade superficial : 78 cm/s
- Tempo de residência : 0,09 s
- Pressão do sistema : ≈ 1 atm
- Peso do carvão por leito : 10 g

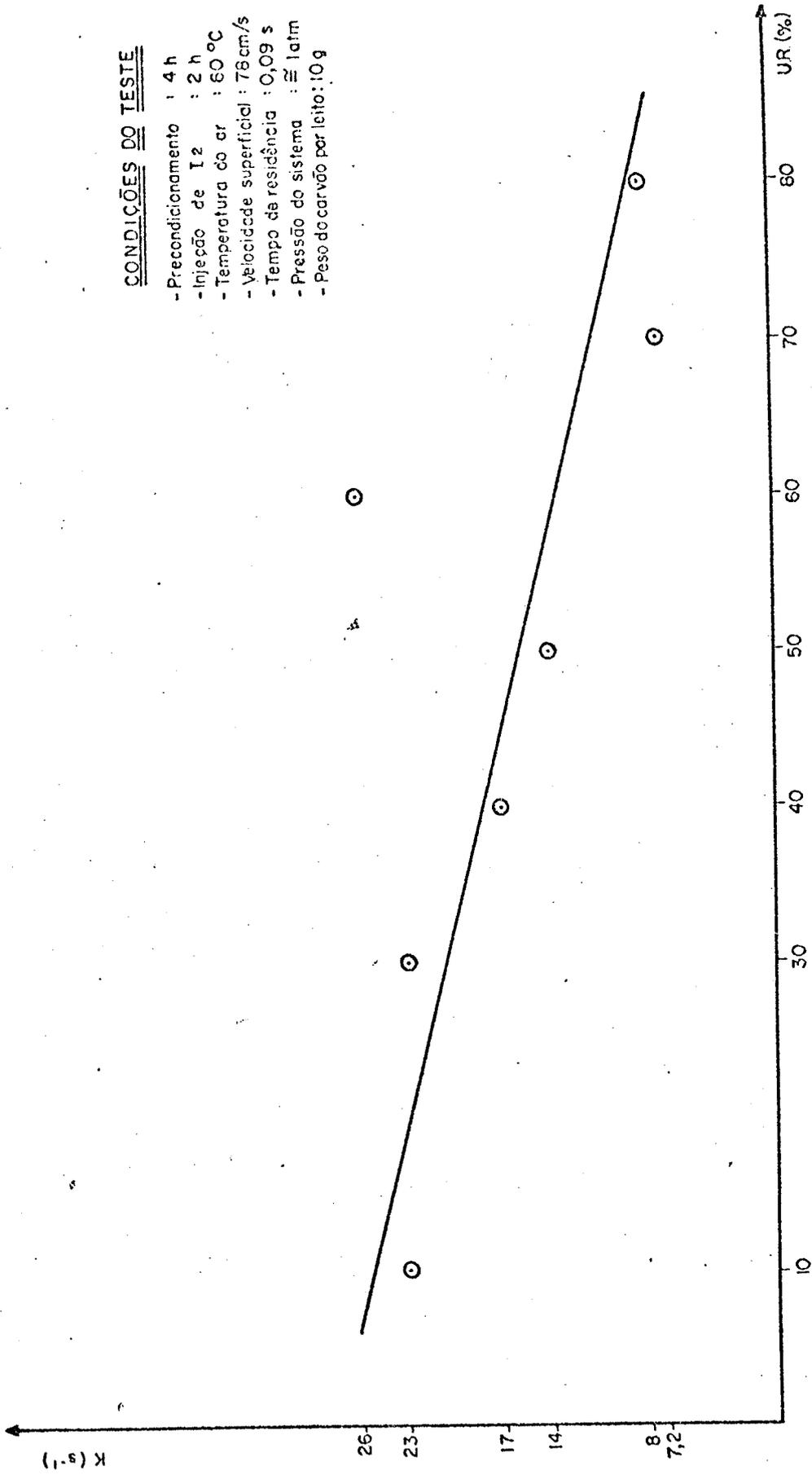


FIGURA 8.7

COMPORTAMENTO DO CARVÃO CC NA REMOÇÃO DO IODO ELEMENTAR COM VARIAÇÃO DE UNIDADE RELATIVA DO AR

CONDIÇÕES DO TESTE

- Precondicionamento : 4 h
- Injeção de I₂ : 2 h
- Umidade relativa : \approx 40 %
- Velocidade superficial : 80 cm/s
- Tempo de residência : 0,045 s
- Pressão do sistema : \approx 1 atm
- Peso do carvão por leito : 4,4 g

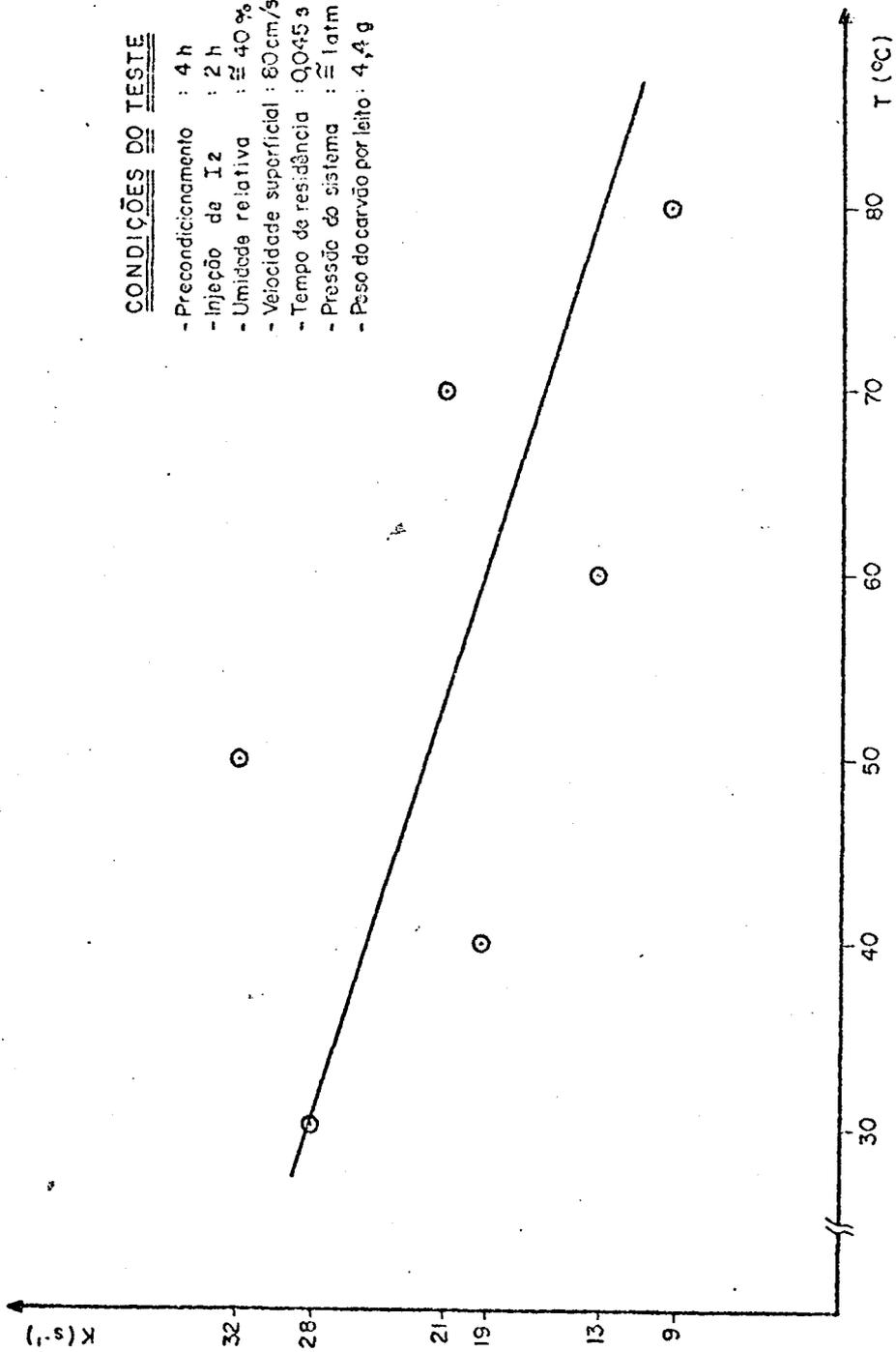


FIGURA 8.8

COMPORTAMENTO DO CARVÃO GC NA REMOÇÃO DO IODO ELEMENTAR COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DO AR

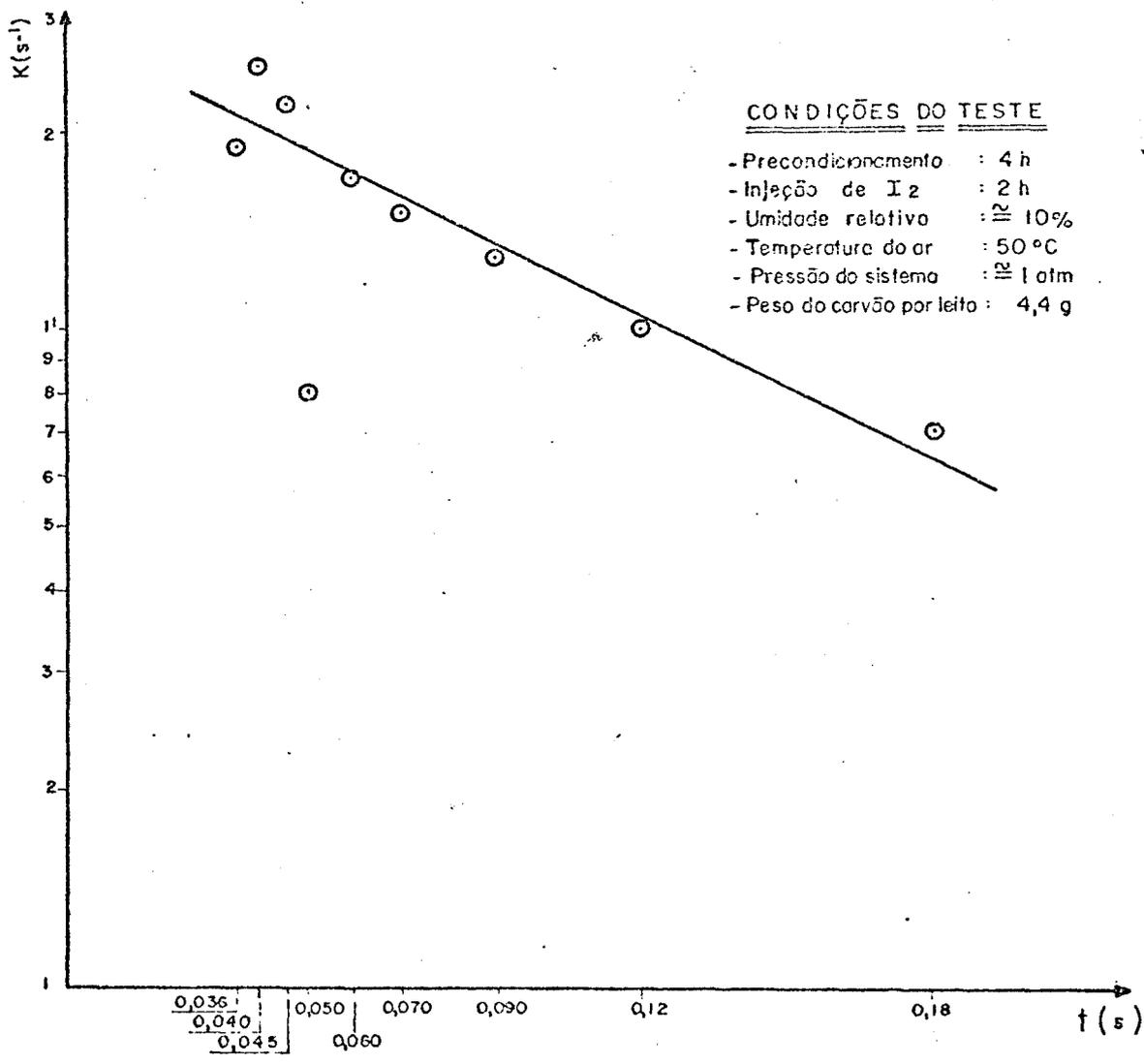


FIGURA 8.9

COMPORTAMENTO DO CARVÃO GC NA REMOÇÃO DO IODO ELEMENTAR
 COM VARIAÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA DO AR/VELOCIDADE
 SUPERFICIAL DO AR

4.2.1.4) nota-se que a velocidade superficial teve efeito se melhante ao encontrado por eles. O carvão GC mostrou uma variação mais acentuada com a umidade relativa do que o carvão estudado por MURATA e KAMIYA na remoção do iodo elementar. ADAMS et alii³⁴ (v. 4.2.1.4) encontraram eficiências acima de 99,9% em umidade relativa de 98% e temperatura ambiente; com 100% de umidade relativa, com condensação de água no leito, seus carvões apresentaram perda de eficiência, porém ainda com bons resultados. Há que se considerar, entretanto, que os carvões testados por ADAMS et alii, além de conhecidos, continham impregnantes que, conforme já foi dito, melhoram significativamente a sua capacidade de remoção dos compostos de iodo, enquanto o carvão GC não continha impregnantes, sendo apenas um tipo de carvão nacional escolhido ao acaso para os testes.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES

São muitos os esforços para se conter as liberações do iodo radioativo na atmosfera dentro dos limites de segurança. A diversidade de formas do iodo nestas liberações dificulta a sua remoção tanto nas centrais nucleares como nas usinas de reprocessamento. O filtro de iodo com carvão ativo impregnado é o meio de remoção do iodo radioativo mais usado em centrais nucleares PWR. O carvão ativo é bastante eficaz para o iodo elementar, e impregnado com iodeto de potássio ou trietilenodiamina torna-se também eficaz para o iodeto de metila.

Muitas variáveis influenciam na eficiência de remoção do iodo pelo carvão. A umidade relativa, a temperatura e a velocidade superficial do ar de arraste são particularmente importantes; as características físicas do carvão, o impregnante e a relação entre as quantidades de iodo retido e carvão também o são.

O estudo de seu comportamento em condições diversas é de suma importância para que possa ser usado corretamente em condições normais de operação da instalação e em a

cidentes, em que podem ocorrer temperaturas e umidades mais elevadas, assim como maiores doses de radiação, provocando a dessorção do iodo e até mesmo a ignição do leite.

Os adsorventes inorgânicos impregnados com prata apresentaram o problema de custos elevados. Em geral, em unidades altas, também se mostraram pouco eficientes na remoção do iodeto de metila.

Os filtros de iodo do tipo recipiente de leite profundo sem juntas de vedação e do tipo cela são os mais usados; o filtro do tipo parede também é bastante comum. Estes filtros, junto com o material filtrante, são testados "in-situ"; o carvão ativo é, ainda, testado periodicamente em laboratório. Nos testes em laboratório geralmente se emprega iodeto de metila marcado com o ^{131}I como agente de teste. Os testes "in-situ" na Europa são feitos preferencialmente com o iodeto de metila marcado com o ^{131}I enquanto que os americanos utilizam o Freon.

Nos capítulos 2 a 7 foi dada uma visão geral dos problemas envolvendo o comportamento do iodo e as técnicas empregadas na sua remoção, recorrendo-se, para isto, à literatura específica disponível.

Os capítulos 2 e 3 referem-se ao aspecto radiológico da liberação dos isótopos mais importantes do iodo, em suas diferentes formas, no meio ambiente. São dignos de nota os trabalhos sobre as fontes de liberação de iodo em PWRs, sobre a avaliação da distribuição das taxas de ^{131}I liberado em função do sistema de filtração empregado, sobre a identificação do iodeto de metila e sobre o caminho crítico do iodo elementar e do iodeto de metila. Nestes trabalhos ficou clara a importância do sistema de ventilação do edifício auxiliar como fonte potencial de liberação contínua de iodo em PWRs e dos filtros de iodo como meios eficazes de redução das atividades liberadas na atmosfera; a importância do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ na incorporação através da inalação e do $^{131}\text{I}_2$ na incorporação via ingestão ficou igualmente bem demonstrada.

No capítulo 4 foi feita uma ampla revisão bibliográfica sobre o carvão ativo como material adsorvente de io

do. Descreveram-se os dois principais métodos de impregnação do carvão e comparou-se o comportamento do carvão na remoção das formas mais abundantes, em função das condições de operação mais relevantes. No mesmo capítulo o carvão é comparado com outros adsorventes.

Na parte relativa aos problemas do carvão ativo (capítulo 5) foram revistos os principais trabalhos sobre envelhecimento e envenenamento do carvão, sobre a influência de diversas variáveis na ignição do carvão e sobre a dessorção do iodo retido, incluindo estudos mais recentes sobre os efeitos das radiações na transformação do iodo adsorvido para formas mais penetrantes. Ficou bem definida a necessidade de proteção dos filtros de iodo contra solventes orgânicos, entre outros, especialmente em centrais com pintura muito recente. A ignição do carvão é seguramente sua principal desvantagem, porém, em centrais nucleares, somente em casos de acidentes deve ser assim considerada. Em situações de acidentes é também significativa a dessorção do iodo provocada pela formação de compostos penetrantes devido à radiação, que pode atingir 10^7 rad/h; nesta taxa de dose foi comprovada dessorção a níveis significativos em laboratório.

Os capítulos 6 e 7 foram dedicados às descrições dos tipos de filtros de iodo mais comuns, de suas partes componentes e dos testes em laboratório e "in-situ". Comentaram-se as recomendações para o projeto dos sistemas de filtração, abordando as considerações de segurança, e o comportamento destes sistemas em centrais nucleares PWR, em condições normais e de acidentes. Compararam-se, também, os agentes de testes usuais.

No capítulo 8 dedicou-se à descrição do projeto de um equipamento de testes de materiais filtrantes de iodo, em escala de laboratório, à descrição das condições de realização dos testes com um tipo de carvão nacional e à análise dos resultados obtidos.

Procurou-se executar todo esse equipamento com material de fácil aquisição, p.ex., tubos e conexões galvanizados, de aço inox, lã de vidro (isolamento térmico), e instru

mentos comerciais de fabricação nacional, como controladores, sensores, indicadores, resistências de aquecimento, Variacs, rotâmetros, manômetros, válvulas, etc.

O equipamento prestou-se bem a realização de testes com pressão, vazão, temperatura e umidade do ar controladas. A temperatura do ar não ultrapassou a variação de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ em torno do valor de controle. A vazão foi controlada dentro de cerca de 3% e a pressão barométrica dentro de aproximadamente 5%. A umidade relativa do ar foi controlada na faixa de $\pm 3\%$ em torno do valor de controle. Alguns pontos nas Figuras 8.7, 8.8 e 8.9 se deslocaram muito do valor médio indicando a existência de erros grosseiros em suas determinações. Não se fez maior esforço, entretanto, para a identificação desses erros, porque considerou-se que esse não era o objetivo do trabalho. Porém, foi possível a análise da influência das variáveis temperatura, velocidade superficial e umidade relativa do ar no comportamento do carvão GC na remoção do iodo elementar. Ficou claro que, dentro de uma larga faixa, carvões de diferentes tipos poderiam ser comparados através de gráficos característicos obtidos com testes semelhantes aos descritos no capítulo 8.

Não se fez uma estimativa de custos dos equipamentos e materiais necessários aos testes em laboratório e "in-situ" porque se propôs analisar unicamente os problemas técnicos inerentes aos testes de filtros de iodo em centrais nucleares PWR.

APÊNDICE 1

Definições e conceitos

1. Agente de teste

É o material, de características físicas e/ou químicas semelhantes aos compostos de iodo radioativo, usado nos testes, em laboratório ou "in-situ", para a determinação do comportamento (eficiência de remoção, penetração, envelhecimento, etc) do meio filtrante (carvão ativo ou equivalente) do filtro de iodo.

2. Ar de arraste

É o ar (ou gás) que transporta o agente de teste.

3. Eficiência de remoção (E)

É a razão entre a quantidade de material retido

no filtro e a quantidade de material contido no ar de arraste na entrada do filtro.

Para um sistema com dois filtros idênticos, dispostos em série, a eficiência de remoção pode ser determinada através de

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100,$$

onde

$E(\%)$ é a eficiência de remoção percentual do leito de carvão,

C_2 é a quantidade de iodo retido no segundo filtro e

C_1 é a quantidade de iodo retido no filtro principal.

4. Envelhecimento

É a perda, com o tempo, de eficiência de remoção do iodo pelo material filtrante.

5. Envelhecimento dinâmico [65]

É o envelhecimento do material filtrante, quando exposto ao fluxo contínuo de ar.

Pode ser calculado pela expressão:

$$\log_{10} K' = \log_{10} K_0 - 0,3 \times 10^{-8} N,$$

onde

N é o número de BVC ("bed volume changes"),

$$BVC = \frac{\text{Volume total de gás (ou ar) que passa pelo leito}}{\text{Volume geométrico ocupado pelos grânulos de carvão}},$$

K' é o índice de comportamento, após N BVC e

K_0 é o índice de comportamento inicial.

6. Envelhecimento estático [65]

É o envelhecimento do material filtrante, quando mantido em um recipiente não exposto ao fluxo de ar.

Pode ser calculado de acordo com

$$\log_{10} K'' = \log_{10} K_0 - 1,3 \times 10^{-3} \tau,$$

onde

K'' é o índice de comportamento, após τ semanas de envelhecimento,

K_0 é o índice de comportamento do carvão ativo no vo. e

τ é a idade do carvão, em semanas.

7. Fator de descontaminação (FD)

É a razão entre a concentração de iodo no ar de entrada no filtro e a concentração de iodo no ar que sai do filtro.

8. Fuga [4]

É a perda de eficiência de remoção. Inclui a for

mação de caminhos preferenciais no leito de carvão, afundamento da camada de carvão e falhas de vedação.

9. Índice de comportamento (Fator K)

A redução na concentração de iodo elementar, de iodeto de metila e de outros compostos de iodo no leito de material adsorvente de um filtro de iodo pode ser expressa, em uma primeira aproximação, sob a hipótese de adsorção e quimissorção irreversíveis, por uma equação simples da forma

$$\frac{dc'}{dx} = -\alpha c',$$

que leva à exponencial

$$c' = c_0 e^{-\alpha x},$$

onde

c' é a concentração de iodo na corrente de ar que sai do filtro,

c_0 é a concentração de iodo na corrente de ar que entra no filtro,

x é a profundidade do leito filtrante e

α é uma constante de proporcionalidade.

Como

$$t = \frac{V}{\dot{v}},$$

onde

t é o tempo de residência do ar de arraste no leito,

V é o volume geométrico ocupado pelo material filtrante e

\dot{v} é a vazão volumétrica do ar de arraste, à temperatura e pressão do leito,

e

$$v = \frac{\dot{v}}{A},$$

onde

v é a velocidade superficial do ar de arraste no leito filtrante e

A é a área do filtro,

então

$$v = \frac{V}{tA} = \frac{x}{t},$$

ou

$$x = vt.$$

Na prática, é conveniente substituir a profundidade x do leito pelo tempo de residência t correspondente. Assim obtém-se

$$C' = C_0 e^{-\beta t},$$

onde

$$\beta = \alpha v.$$

Ainda,

$$\frac{C_0}{C'} = e^{\beta t} = FD,$$

$$\beta = \frac{\ln FD}{t},$$

$$K = \frac{\log_{10} FD}{t}.$$

K é uma constante (fator K ou índice de comportamento) que é função do composto de iodo a ser removido, das dimensões do leito, do tipo e condições do material filtrante e das condições experimentais tais como velocidade, umidade relativa e temperatura do ar de arraste a ser filtrado.

10. Penetração (D)

É a razão entre a quantidade de material que passa pelo filtro e a quantidade de material presente no ar de arraste na entrada do filtro.

Para um sistema com dois filtros idênticos, dispostos em série, a penetração pode ser determinada através de

$$D (\%) = \frac{C_2}{C_1} \cdot 100,$$

onde

D(%) é a penetração percentual do leito de

carvão,

C_2 é a quantidade de iodo retido no segundo filtro e

C_1 é a quantidade de iodo retido no filtro principal.

Portanto,

$$D = (1 - E) \cdot 100\%,$$

ou

$$D = \frac{1}{FD} .$$

11. Temperatura de ignição [67]

É o ponto onde há um súbito aumento da curva temperatura versus tempo do ciclo térmico. É a temperatura mais baixa para que uma substância sofra ignição no ar sem a adição de uma fagulha ou de chama.

12. Tempo de arraste

É o tempo que o ar de arraste fica em movimento durante o teste do leito filtrante.

13. Tempo de residência (t)

É o quociente do volume geométrico ocupado pelo material filtrante e a vazão volumétrica do ar de arraste a ser filtrado; isto é, é o tempo de permanência (em segundos) do ar de arraste no leito filtrante.

14. Velocidade superficial (v)

É a medida da vazão volumétrica dividida pela área do filtro.

APÊNDICE 2

Modelos matemáticos de adsorção

1. Introdução

Em qualquer sistema heterogêneo, consistindo de átomos, moléculas ou íons, a interação entre as fases começa com interação química e/ou física na interface. Normalmente uma molécula em movimento colidindo com a superfície em uma direção qualquer retorna da superfície elasticamente, com ângulo de reflexão igual ao de incidência, ou permanece na superfície durante um certo tempo e volta em uma direção sem relação com a outra. Geralmente acontece a última alternativa, com o tempo de permanência da molécula, átomo ou íon na superfície dependente da natureza da superfície e da molécula, da temperatura da superfície e da energia cinética da molécula.

A interação na interface envolvendo a transferência da molécula de uma fase para outra é a sorção da molécula por aquela fase. O tipo de interação entre fases de um sistema heterogêneo depende das propriedades e composição dos componentes do sistema. Do ponto de vista das substâncias a

serem sorvidas podem ocorrer dois tipos de sorção: adsorção e absorção. Na adsorção as moléculas ou átomos sorvidos concentram-se somente na interface, enquanto que na absorção as moléculas ou átomos se distribuem no seio das fases interagentes.

A adsorção de átomos ou de moléculas na fase gasosa em um sólido é um processo espontâneo, e como tal é acompanhado de decréscimo na energia livre do sistema. O processo envolve perda de graus de liberdade. Portanto, também há diminuição na entropia e a adsorção é sempre exotérmica.

As forças que causam a adsorção são de mesma natureza das que causam a coesão em sólidos e líquidos, e que são responsáveis pelo desvio dos gases reais das leis dos gases ideais: as intermoleculares ou de Van der Waals, e as forças químicas envolvendo a transferência de elétrons entre o sólido e o gás.

Em outras palavras, existe uma adsorção física ou uma quimissorção. A adsorção física é caracterizada por forças heteropolares ou homopolares, com adsorvido e adsorvente (superfície onde ocorre a adsorção) conservando suas estruturas individuais. Se ocorrer transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvido e o adsorvente, ou se as moléculas adsorvidas se quebrarem em átomos ou em radicais, formando novas ligações, o processo será de quimissorção.

Langmuir (1916) considera como independente a adsorção de moléculas em sítios adsorventes. No equilíbrio, para uma certa pressão, a fração θ do número total de sítios teria moléculas adsorvidas, enquanto a fração $(1-\theta)$ seria de sítios vazios. O equilíbrio implica em taxas iguais de adsorção e dessorção, com adsorção proporcional a θ e dessorção proporcional a $(1-\theta)$ e à pressão p do gás. A isoterma de adsorção de Langmuir resulta, após a resolução de θ em função de p , na equação

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}, \quad (1)$$

com b representando uma constante que depende da temperatura mas não da superfície recoberta.

Outro tratamento dinâmico da adsorção, diferente do modelo de Langmuir, foi apresentado por de Boer em 1953 [93]. Neste novo modelo o número de moléculas concentradas na interface (adsorvidas no sólido), em algum instante qualquer, depende do número de moléculas que alcançam a superfície e do tempo de permanência destas moléculas na superfície. Se n moléculas colidem com uma área da superfície por unidade de tempo, e permanecem ali durante um tempo médio, τ_a , então σ moléculas estão presentes por unidade de área da superfície, onde

$$\sigma = n\tau_a \quad (2)$$

Usando cm^2 como unidade de superfície e s como unidade de tempo, n será o número de moléculas que colidem com $1 \text{ cm}^2/s$. Consequentemente, σ é o número de moléculas adsorvidas por cm^2 de superfície [93, 94].

Com as equações de Maxwell e Boyle-Gay Lussac obtêm-se:

$$n = 3,52 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}}, \quad (3)$$

onde

p é a pressão do adsorvido, em mm de Hg;

M é o peso molecular do adsorvido e

T é a temperatura absoluta, em K.

n é, comumente, 10^{24} moléculas/($\text{cm}^2 \cdot s$), à temperatura e pressão ambiente. Comparando-se este resultado com o número de moléculas ocupando cada cm^2 da superfície, sob condições de equilíbrio, conclui-se que o processo de adsorção é pratica-

mente instantâneo [93, 94].

O tempo de adsorção, τ_a , pode ser determinado a partir da equação de Frenkel [93, 94],

$$\tau_a = \tau'_a \exp \frac{Q'}{RT}, \quad (4)$$

onde

τ'_a é o tempo médio de oscilação das moléculas no estado adsorvido (específico para vibrações perpendiculares à superfície);

Q' é o calor de adsorção (a quantidade de calor liberado quando 1 mol de moléculas são adsorvidas);

R é a constante do gás ideal, por mol, e

T é a temperatura absoluta.

Estimativas experimentais para Q' são $8 \cdot 10^4$ J/mol, para adsorção física, e $6 \cdot 10^5$ J/mol, para quimissorção. τ'_a é aproximadamente 10^{-13} s, à temperatura ambiente [93].

O valor de $n\tau_a$, da ordem de moles/cm², à temperatura e pressão ambiente, indica que para um gás puro, nestas condições, a superfície do adsorvente estaria completamente coberta pelo adsorvido [93].

Enquanto a adsorção é quase instantânea, a difusão de moléculas através de capilares (poros) leva algum tempo, sendo uma das etapas controladoras da velocidade na adsorção [93, 94].

Uma relação entre σ , o número de moléculas adsorvidas, por cm² em uma determinada pressão e temperatura, e o tempo t_a necessário para completar o processo da adsorção é [94]:

$$\sigma_t = \left(1 - e^{-\gamma t_a} \right), \quad (5)$$

onde

σ_t é o valor de σ no tempo t_a (valor de σ no equilíbrio) e

γ é uma constante inversamente proporcional ao quadrado da distância que a molécula percorre (sic), e proporcional à constante de difusão, K_d .

$$K_d = K'_d e^{-E_a/RT}, \quad (6)$$

onde

K'_d é uma constante e

E_a é a energia de ativação.

A molécula pode proceder de três modos diferentes dentro do poro. Ela pode colidir com a parede do capilar e retornar imediatamente, de acordo com a lei do cosseno, colidir novamente, etc; neste caso não há energia de ativação. Outra maneira seria a molécula colidir com a parede, permanecer ali durante um tempo t' , reevaporar, colidir novamente, etc; a energia de ativação será, então, igual ao calor de adsorção. A molécula também pode migrar ao longo do capilar em um tempo t' suficientemente grande, ou ela pode executar movimentos de saltos; a energia de ativação é dada, neste caso, pelas flutuações no calor de adsorção, $\Delta Q'$ [94].

2. Discussões de modelos teóricos

O processo de adsorção pode ser descrito pela solução de duas equações diferenciais parciais simultâneas [95, 96]:

- a equação de balanço de massa e
- a equação de taxa de transferência de massa. É prática geral escrever estas equações em termos de um conjunto de variáveis adimensionais.

A equação de balanço de massa, que estabelece que

o material perdido pelo fluido é ganho pelo sólido, é [95, 96]:

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_{JZ} = \left[\frac{\partial C}{\partial (JZ)}\right]_J, \quad (7)$$

onde

U é a concentração na fase gasosa do material a ser removido;

C é a concentração na fase sólida do material a ser removido;

J é o número de unidades de transferência e

Z é o parâmetro de penetração.

$$J = \frac{GV'}{\dot{v}},$$

onde

G é o coeficiente de transferência de massa;

\dot{v} é a vazão volumétrica e

V' é o volume do leito.

$$Z = \frac{C_o (V_a - V'V_p)}{C_x \rho_B V'},$$

onde

C_o é a concentração do material no ar na entrada do leito;

V_a é o volume do fluido no leito;

V_p é a razão de espaços vazios e volume total do leito;

C_x é a quantidade máxima de material adsorvido (no equilíbrio) no sólido, e

ρ_B é a densidade volumétrica da fase sólida.

A equação de taxa de transferência de massa depende do mecanismo de transferência escolhido como modelo. Por exemplo, se for um modelo baseado em cinética de segunda ordem, a equação de taxa de transferência de massa será

$$\left[\frac{\partial C}{\partial (JZ)} \right]_J = U(1 - C) - qC(1 - U), \quad (8)$$

onde

q é o fator de separação para adsorção ou parâmetro de equilíbrio. Adotando-se a isoterma de adsorção de Langmuir o fator de separação torna-se constante,

$$q = \frac{1}{1 + bC_0},$$

onde

b é a constante de equilíbrio de Langmuir.

Há quatro tipos gerais de comportamento de equilíbrio que estão associados com diferentes valores de q :

- irreversível ($q = 0$)
- favorável ($0 < q < 1$)
- linear ($q = 1$)
- desfavorável ($q > 1$).

O modelo teórico de adsorção proposto por BELLAMY⁹³, em 1973, é descrito em termos das equações de balanço de massa e de taxa de transferência de massa. Baseia-se na renovação de sítios ativos na superfície do carvão, sendo o mecanismo de adsorção do iodo no carvão feito em duas etapas. Na primeira, uma molécula difunde para um sítio de adsorção ativo (não ocupado) e é adsorvida. O sítio torna-se imediatamente inativo, e incapaz de outra adsorção, até ser reativado. O processo de renovação (ou reativação) é a segun

da etapa, ocorrendo a difusão superficial da molécula adsorvida através de um capilar para dentro de um sítio de adsorção secundário, liberando o sítio primário para nova adsorção. O tratamento matemático deste modelo supõe constante o tempo médio de regeneração, isto é, entre a adsorção e a liberação da molécula do sítio ativo primário.

$$G U(x) \frac{V(x)}{V_m} A_t dx = \frac{V_m - V(x)}{\tau_m} dx, \quad (9)$$

supondo desprezível a concentração de iodo na interface gás-sólido comparada à concentração de iodo no ar para algum x ,

onde

G é o coeficiente de transferência de massa total do gás ao sólido;

$U(x)$ é a concentração de iodo no ar, à profundidade de x do leito adsorvente;

$V(x)$ é o número de sítios de adsorção vazios por unidade de comprimento do leito;

V_m é o número total de sítios de adsorção por unidade de comprimento do leito;

A_t é a área disponível para a transferência do gás ao sólido e

τ_m é o tempo médio de regeneração.

O balanço de massa das moléculas adsorvidas em dx fornece [93]

$$A_f v \frac{d U(x)}{dx} dx + G U(x) \frac{V(x)}{V_m} A_t dx = 0, \quad (10)$$

onde

A_f é a área disponível para o fluxo do gás e

v é a velocidade superficial do gás.

Combinando-se as equações (9) e (10) obtém-se:

$$\ln \frac{U(x)}{U(0)} + \frac{U(x) - U(0)}{r} = -sx \quad (11)$$

onde

$$r = \frac{V_m}{G A_t \tau_m}$$

e

$$s = \frac{G A_t}{A_f v}$$

BELLAMY observa que para carvão ativo de alta eficiência $U(x) \ll U(0)$ e, neste caso,

$$\ln \frac{U(x)}{U(0)} = \frac{U(0)}{r} - sx.$$

Mas

$$\frac{U(x)}{U(0)} = D \text{ (penetração)}$$

e

$$D = 1 - E,$$

E sendo a eficiência de remoção.

Ou

$$\ln D = \ln (1 - E).$$

Portanto

$$\ln (1 - E) = \frac{U(0)}{r} - sx. \quad (12)$$

BELLAMY esperava uma série de linhas retas, nos gráficos de $\ln (1 - E)$ contra $U(0)$, todas com declividade $1/r$, para diferentes profundidades x do leito, e deslocadas de sx , como o indica a equação (12). Porém, tais gráficos com x de 1,3 cm, 2,5 cm e 5 cm, embora fossem retas de declividades aproximadamente constantes, não estavam deslocadas pelo incremento sx esperado, significando que o modelo de reativação de sítios adsorventes não é inteiramente compatível com o fenômeno real.

Estudando a quantidade teórica de adsorvente para a remoção do iodo sem ocorrência de saturação do leito KOVACH⁹⁷ criou, em 1977, um modelo baseado na formação da frente de onda de adsorção (ou faixa de concentração). Uma vez formada, esta faixa de concentração se move ao longo da profundidade do leito adsorvente, a uma taxa constante, se o material sendo adsorvido for não radioativo. Quando a adsorção for de gases radioativos o movimento do gradiente de concentração se desacelerará ao longo do leito adsorvente, devido ao decaimento radioativo, tornando-se eventualmente estacionário. O processo é controlado pela difusão entre os grânulos do carvão no fluxo laminar e pela difusão através de poros no fluxo turbulento.

A molécula radioativa, ao decair, ejeta um núcleo de recuo na fase gasosa ou no corpo do adsorvente sólido. O sítio ativo ficará livre, podendo adsorver outra molécula contendo o isótopo radioativo não decaído, se os fragmentos da molécula original e o isótopo filho não interferirem [97].

O processo se simplifica quando o produto de decaimento fica fracamente adsorvido; é o que ocorre na adsorção de isótopos de halogênios (I^- ou I_2). Os produtos de decaimento (Kr, Xe e outros gases nobres) não sofrem quimissorção totalmente e são adsorvidos apenas fracamente por forças de Van der Waals. Portanto, supõe-se a liberação de um sítio de adsorção a cada decaimento do isótopo de iodo [97].

No tempo zero a superfície do adsorvente não contém iodo radioativo, e o iodo da corrente gasosa passa através da seção de entrada à concentração C_0 e à velocidade v' do ar. A velocidade superficial do ar é sempre muito maior do que a velocidade da frente de onda de adsorção; portanto, a concentração de iodo diminuirá exponencialmente ao longo da profundidade do leito adsorvente. Então, inicialmente, o conteúdo em iodo radioativo das primeiras porções do ar de saída será desprezivelmente baixo, mesmo para profundidades do leito relativamente pequenas. Mantendo-se a passagem de iodo no leito, sua seção de entrada será preenchida gradualmente com o iodo, resultando na formação da frente de onda de adsorção; atrás desta frente o adsorvente fica em equilíbrio com a concentração de iodo de entrada e adiante dela há uma queda aguda para a concentração zero. À medida que a frente se move para diante, devido à liberação parcial da superfície adsorvente, em consequência do decaimento em uma molécula fracamente adsorvida, a velocidade da frente (em contraste ao seu movimento no caso de moléculas não radioativas) será continuamente mais lenta até parar completamente, para alguma profundidade L do leito adsorvente [97].

O valor de L depende da constante de decaimento λ do isótopo, da geometria do leito, da vazão, da eficiência de remoção do adsorvente, da temperatura e umidade relativa do ar, da concentração de entrada C_0 e das formas de iodo presentes. Quando a frente de onda alcança esta seção L , obtém-se um sistema de estado estacionário [97].

A concentração do gás radioativo por unidade de volume do leito adsorvente para um determinado tempo t' e para uma certa profundidade do leito x' é $U(x', t')$. A concentração correspondente do gás radioativo adsorvido por unidade de volume do meio adsorvente é denotado por $C(x', t')$. A quantidade máxima do componente radioativo do gás adsorvido (no equilíbrio) por unidade de volume do adsorvente é C_x . A equação do balanço de massa na fase gasosa será [97]:

$$\frac{\partial U}{\partial t'} = u \frac{\partial U}{\partial x'} - F g(U) [C_x - C], \quad (13)$$

e na fase adsorvida:

$$\frac{\partial C}{\partial t'} = F g(U) [C_x - C] - \lambda C, \quad (14)$$

onde

$$F g(U) [C_x - C]$$

caracteriza a taxa de adsorção, isto é, a quantidade de gás radioativo adsorvido por unidade de tempo, por unidade de volume do adsorvente nos sítios ativos disponíveis $(C_x - C)$. F é o recíproco do tempo necessário para a adsorção do iodo pelo adsorvente. O valor de λC denota a taxa de decaimento do iodo adsorvido por unidade de tempo, por unidade de volume do adsorvente e u é a velocidade da frente de onda de adsorção.

$$u = u_0 \exp(-\lambda t'),$$

onde

$$u_0 = v C_0 / C_x,$$

e

v é a velocidade superficial do ar.

Para baixas concentrações $g(U)$ pode ser descrita pela equação (1), caracterizando a pouca dependência da taxa de adsorção com a concentração até a quase completa adsorção do gás radioativo [97].

Outro modelo analítico, muito interessante, proposto por JONAS e REHRMANN^{98,99} e JONAS et alii¹⁰⁰, aborda a adsorção em carvão de um modo diferente. Deriva da equação de Wheeler e Robell [apud JONAS e REHRMANN^{98,99}], fundamenta

da no balanço de massa através da equação da continuidade.

Wheeler e Robell (1969) estudando o envenenamento de leitos catalíticos por gases mostraram que para o caso de envenenamento não seletivo a concentração do gás na saída do leito, após a saturação, C_s , pode ser expressa como

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_o}\right) = \frac{k_v x}{v} \left(\frac{t_s}{\rho_B W_s x / C_o v} \right)^{-1}, \quad (17)$$

onde

k_v é a constante de taxa de pseudo primeira ordem, em min^{-1} ;

t_s é o tempo de saturação, em min, e

W_s é a capacidade de saturação cinética, em g/g.

A equação (17) foi modificada por JONAS e REHRMANN^{98,99}, em 1972, para

$$t_s = \frac{W_s}{C_o \dot{v}} \left[W - \frac{\rho_B \dot{v}}{k_v} \ln\left(\frac{C_o}{C_s}\right) \right], \quad (18)$$

onde

\dot{v} é a vazão volumétrica do gás, em cm^3/min , e

W é a massa do leito adsorvente, em g.

Segundo JONAS et alii¹⁰⁰ (1977), a equação (18) pode ser usada para descrever a cinética de adsorção do gás no carvão, considerando-se estado estacionário, atribuindo a t_s o tempo de saturação, o valor zero. Portanto

$$0 = \frac{W_s}{C_o \dot{v}} \left[W - \frac{\rho_B \dot{v} \ln(C_o/C_s)}{k_v} \right].$$

Para ter solução não trivial

$$\frac{W_s}{C_o \dot{v}} \neq 0,$$

necessariamente. Logo

$$W = \frac{\rho_B \dot{v} \ln (C_o/C')}{k_v} \quad (19)$$

onde C_s , a concentração do gás na saída do leito saturado ($C_s \approx C_o$) passa a ser C' , a concentração do gás na saída do leito com alta eficiência ($C' \ll C_o$), uma vez que o tempo de saturação é sempre nulo.

A equação (19) pode ser colocada na forma exponencial

$$\frac{C'}{C_o} = \exp (-k_v W / \rho_B \dot{v}).$$

Nota-se que

$$\begin{aligned} \rho_B &= \frac{W}{V} = \frac{W}{xA} = \frac{W}{x \left(\frac{\dot{v}}{v} \right)} = \frac{v}{x} \cdot \frac{W}{\dot{v}} = \\ &= \frac{l}{t} \cdot \frac{W}{\dot{v}}, \end{aligned} \quad (20)$$

onde

V é o volume geométrico ocupado pelo material filtrante;

A é a área superficial do filtro e

t é o tempo de residência do gás no leito.

Substituindo a equação (20) na equação (19) na forma exponencial obtém-se

$$\frac{c'}{c_0} = \exp(-k_v t), \quad (21)$$

que é a mesma equação empregada neste trabalho na determinação da expressão para o fator K (v. Apêndice 1, item 9).

Recentemente (1980) FULLER e KELLY¹⁰¹ estudaram a adsorção e a difusão de gases em sólidos porosos, através de isotermas obtidas da resposta transiente de um leito de composição uniforme (sem gradiente de concentração) a uma perturbação na concentração do gás na entrada do leito, inicialmente em estado estacionário.

Para a análise das isotermas criaram um modelo matemático baseado nas seguintes hipóteses:

- a composição do gás no leito é uniforme;
- a adsorção é isotérmica;
- variações na vazão não alteram a composição do gás de entrada;
- há equilíbrio adsorção-dessorção;
- a resistência à transferência de massa é desprezível e
- o transporte de massa pela difusão nos microporos é desprezível em relação à difusão através de macroporos (abordagem diferente da proposta por BELLAMY⁹³, que supõe constante o tempo médio de regeneração).

O modelo matemático surgiu das equações de balanço de massa do material a ser removido, presente na fase gasosa, dentro do leito, e nos poros do adsorvente, e das hipóteses formuladas.

3. Discussões de correlações empíricas

O processo da filtração do iodo em carvão é complexo, envolvendo problemas de transporte, difusão, adsorção, equilíbrio, estequiometria, etc, tornando sua solução analítica rigorosa extremamente difícil, o que faz das correlações empíricas métodos também atrativos de análise do fenômeno.

A tese de doutoramento de BELLAMY⁹³ apresenta três modelos empíricos; o primeiro modelo é a correlação de Gamson e Hougen, que emprega uma relação empírica obtida por Dole e Klotz para o coeficiente de transferência de massa, G . O segundo modelo é da teoria de Colburn, baseado no fator de transferência, j_D , onde o fator j para transferência de massa, é adimensional. A terceira correlação decorre do modelo de reativação da superfície, do próprio BELLAMY, já discutido no item 2 deste Apêndice.

A expressão empírica para G , em moles/cm².s, obtida por Gamson e Hougen, é:

$$G = 1,82\eta (R_e)^{-0,51} \cdot (S_c)^{-2/3}, \quad (22)$$

onde

η é a velocidade mássica, em moles/(cm².s);

$$R_e = \frac{a_g \eta}{\mu}$$

é o número de Reynolds modificado,

onde

a_g é o diâmetro da partícula no leito e

μ é a viscosidade do gás.

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D_v} \text{ é o número de Schmidt,}$$

onde

ρ é a densidade do gás e

D_v é a difusividade do material a ser removido na camada gasosa.

A expressão empírica para j_D , obtida por Colburn, é:

$$j_D = \frac{(S_c)^{2/3} G}{\rho v}, \quad (23)$$

onde

v é a velocidade superficial do gás.

As equações (22) e (23) foram associadas à equação (24), desenvolvida por BELLAMY para a adaptação de G e j ao caso específico da adsorção do iodo radioativo em carvão ativo,

$$\frac{c'}{c_0} = \exp \left[- \frac{G a x}{\rho v} \right], \quad (24)$$

onde

c' é a concentração de iodo no ar na saída do filtro;

c_0 é a concentração de iodo no ar na entrada do filtro;

x é a profundidade do leito e

$$a = A \rho_B,$$

onde

A é a área superficial do leito e
 ρ_B é a densidade volumétrica do leito.

A substituição de (22) em (24) levou a

$$\ln \left(\frac{C_o}{C'} \right) = 1,82 \text{ ax } (R_e)^{-0,51} (S_c)^{-2/3}, \quad (25)$$

e a substituição de (24) em (23) resultou em

$$j_D = \left[\frac{\ln(C_o/C')}{A \rho_B x} \right] (S_c)^{2/3}. \quad (26)$$

Os gráficos do lado esquerdo em função do lado di-
 reito da equação (25) e de $j_D \times R_e$, conforme relata BELLAMY,
 não aprovaram as correlações de Gamson e Hougen e de
 Colburn, comprovando, segundo ele, que a adsorção de iodo em
 carvão ativo não é simplesmente um processo de difusão da fa-
 se gasosa.

A terceira correlação, obtida do modelo de reati-
 vação dos sítios de adsorção do carvão é

$$\ln(1-E) = \psi^{0,5} \frac{U(0)}{r} - (sx)^{0,5}, \quad (27)$$

onde

$$\psi = \frac{\phi(u.r.)}{\phi(25\%)}$$

$\phi(u.r.)$ é o conteúdo de umidade do carvão para a
 umidade relativa em estudo e

$\phi(25\%)$ é o conteúdo de umidade do carvão para a u-
 midade relativa padrão de 25%.

Segundo BELLAMY o erro experimental estimado no

segundo termo é de $\pm 10\%$ e em $(1-E)$ é de $\pm 0,03\%$ quando E é grande e $\pm 0,35\%$ quando E é pequeno. Esta correlação é empregada na previsão da eficiência de remoção do $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ pelo carvão, em determinadas condições experimentais.

B I B L I O G R A F I A

- [1] CHESNE, A. et alii. Progres realises dans les domaines interessant de traitement des effluentes gazeux des usines de retraitement. 1977. p. 85-99. (IAEA-SM-207/33)
- [2] DALY, J.C. et alii. Iodine-129 levels in milk and water near a nuclear fuel reprocessing plant. Health Physics, Northern Ireland, 26(4): 333-42, Apr., 1974.
- [3] STAPLES, L.P. et alii. Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolite. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.363-79.
- [4] WILHELM, J.G. Iodine filters in Nuclear Power Stations. Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1977. 151p. (KFK-2449)

- [5] PANEL ON THE CONTROL OF IODINE IN THE NUCLEAR INDUSTRY, Vienna, 1970. Report... Vienna, IAEA, 1973. 99p. (Technical Reports Series, 148)
- [6] THOMASSON, N. Use of air cleaning systems at nuclear power stations to meet lowest practicable limits. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. v. 2, p.787-802.
- [7] UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington. Interim licensing policy on as low as practicable for gaseous radioiodine releases from lighth-water-cooled nuclear power reactors. Washington, USAEC, 1974. (Regulatory Guide 1.42, Revision 1)
- [8] YARBRO, O.O. et alii. Retention of gaseous isotopes. 1977. p.681-93 (IAEA-CN-36/408)
- [9] BELVIN, E.A. et alii. Derivation of gaseous release limits for the Browns Ferry Nuclear Plant. In: MIDYEAR TOPICAL SYMPOSIUM ON HEALTH PHYSICS ASPECTS OF NUCLEAR FACILITY SITING, 5, Idaho Falls. Idaho, 3-6 Nov. 1970. Health physics of nuclear facility siting. s.l., Health Physics Society, 1971. v.2, p.385-408.
- [10] UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, Washington. Design, testing, and maintenance criteria for normal ventilation exhaust system air filtration and adsorption units of lighth-water-cooled nuclear power plants. Washington, USNRC, 1978. (Regulatory Guide, 1.140)

- [11] KHAN, A.A. et alii. Development of combined absolute and activated charcoal filters and glove box activated charcoal filter. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1975. 39p. (BARC-817).
- [12] PARSLY, L.F. Chemical and physical properties of methyl iodide and its occurrence under reactor accident conditions (a summary and annotated bibliography). Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Dec., 1971. 117p. (CONTRACT W-7405-eng.26)
- [13] ADAMS, R.E. & ACKLEY, R.D. Removal of radioiodine from gases. Nuclear Safety, Washington, 9 (5): 373-82, sept.-oct., 1968.
- [14] MEGAW, W.J. & MAY, F.G. The behavior of iodine released in reactor containers. Reactor Science and Technology (Journal of Nuclear Energy Parts A/B). Northern Ireland, 16: 427-36, 1962.
- [15] CARTAN, F.O. et alii. Evidence for the existence of hypoiodous acid as a volatile iodine species produced in water-air mixtures. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 10, New York, 1968. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1968. 388p., p. 342-49.
- [16] GOLDEN, D.M. et alii. The Thermochemistry of the gas phase equilibrium $I_2 + CH_4 \rightleftharpoons CH_3I + HI$ and the heat of formation of the methyl radical. Journal of American Chemical Society. 87 (18): 4053-57, 1965.

- [17] KIRCHER, J.F. & BARNES, R.H. Methyl iodide formation under postulated nuclear reactor accident conditions. In: SYMPOSIUM ON OPERATING AND DEVELOPMENTAL EXPERIENCE IN THE TREATMENT OF AIRBORNE RADIOACTIVE WASTES. New York, 1968. Proceedings... Vienna, IAEA, 1968. 818p., p.137-61.
- [18] KELLER, J.H. et alii. An evaluation of materials and techniques used for monitoring airborne radioiodine species. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. 899p., p. 322-30.
- [19] BROWNING, Jr., W.E. Removal of radioiodine from gases. Nuclear Safety, Washington, 6 (3): 272-79, Spring, 1965.
- [20] HALLER, W.A. & PERKINS, R.W. Organic iodine - 131 compounds released from a nuclear fuel chemical processing plant. Health Physics, Oxford, 13 (7): 733-38, July, 1967.
- [21] UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, Washington. Assumptions used for evaluating the potential radiological consequences of a loss of coolant accident for pressurized water reactors. Washington, USAEC, 1974. (Regulatory Guide 1.4, Revision 2)
- [22] BUNCH, D.F. The comparative environmental hazards from a release of methyl iodide or elemental iodine. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 9, Boston, Mass., 1966. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1967. v.2, p.1169-74.

- [23] BRYANT, Pamela M. Data for assessment concerning controlled and accidental releases of ^{131}I and ^{137}Cs to atmosphere. Health Physics, Oxford, 17 (1): 51-7, July, 1969.
- [24] ———. Derivation of working limits for continuous release rates of ^{129}I to atmosphere. Health Physics, Oxford, 19(5): 611-16, nov., 1970.
- [25] MORGAN, A. et alii. Studies on the retention and metabolism of inhaled methyl iodine - II. Health Physics, Oxford, 13 (10): 1067-74, oct., 1967.
- [26] WILHELM, J.G. Behavior of iodine sorption materials. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING. Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.2, p.77-100.
- [27] ADAMS, R.E. et alii. Removal of radioactive methyl iodide from steam-air systems. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan., 1967. 24p. (ORNL-4040)
- [28] FURTADO, V.C. et alii. Measurement of low levels of iodine-131 in reactor atmospheres. Nuclear Applications & Technology, s.l., 9: 268-73, Aug., 1970.
- [29] ADAMS, R.E. et alii. Removal of radioactive methyl iodide from moist air systems. In: COTTRELL, W.B. et alii. Nuclear safety program annual progress report for period ending December 31, 1966. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1967. p. 127-40. (ORNL-4071)

- [30] CORNELISSENS, E.G.P. et alii. Adsorption of gaseous methyl iodide by active carbons. In: SYMPOSIUM ON THE CONTAINMENT AND SITING OF NUCLEAR POWER PLANTS, Vienna, 1967. Proceedings... Vienna, IAEA, 1967. 818p., p. 647-54.
- [31] ADAMS, R.E. et alii. Application of impregnated charcoals for removing radioiodine from flowing air at high relative humidity. In: SYMPOSIUM ON OPERATING AND DEVELOPMENTAL EXPERIENCE IN THE TREATMENT OF AIRBORNE RADIOACTIVE WASTES. New York, 1968. Proceedings... Vienna, IAEA, 1968. 818p., p. 387-402.
- [32] KITANI, S. et alii. Removal of methyl iodide by impregnated charcoals from flowing air under humid condition. Journal of Nuclear Science and Technology, Tokyo, 9(4): 197-202, Apr., 1972.
- [33] COLLINS, D.A. et alii. The development of impregnated charcoals for trapping methyl iodide at high humidity. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 9, Boston, Mass., 1966. Proceedings... (s.n.t.), 1967. v.1, p. 159-98.
- [34] ADAMS, R.E. et alii. Trapping of radioactive iodine and methyl iodide by iodized charcoal. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge, Tenn. Nuclear safety program annual progress report for period ending December 31, 1967. Oak Ridge, Tenn., 1968. p. 99-114 (ORNL-4228)
- [35] FERRELI, E. et alii. Efficienza del carbone attivo per la rimozione dello ioduro di metile ad alta umidità. Roma, Comitato Nazionale Energia Nucleare. 1969. 44p. (RT/PROT (69)12)

- [36] VAN DER LUGT, G. & SCHOLTEN, L.C. Methodes used at KEMA for measuring iodine adsorption on charcoals and experiences with charcoal filters installed at a nuclear power plant. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING. Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, p.315-27.
- [37] EVANS, A.G. Effect of service aging on iodine retention of activated charcoals. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.251-64.
- [38] PENCE, D.T. et alii. A study of the adsorption properties of metal zeolites for airborne iodine species. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 11, Richland, Wash., 1970. Proceedings... (s.n.t.) , 1970. v.2, p.581-97.
- [39] PRIGGE, G.H. Application of activated carbon in reactor containment. Aiken, South Carolina, Savannah River Laboratory. 1962. 56p. (DP-778)
- [40] LUDWICK, J.D. The iodine collection efficiency of activated charcoal from Hanford Reactor Confinement Systems: methyl iodide retention by activated charcoal. Richland, Wash., Battelle Memorial Institute, 1969, 26p. (BNWL-1046)
- [41] STOUTE, J.R.D. and GROEN, G.C.H. Experiences with charcoal filter systems installed in several buildings at the R.C.N. site. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING, Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, p.503-09.

- [42] ADAMS, R.E. & BROWNING, W.W. Removal of radioiodine from air streams by activated charcoal. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory. 1960. 11p. (ORNL-2872)
- [43] ACKLEY, R.D. et alii. Removal of radioiodine by solid sorbents. In: COTTRELL, W.B. Nuclear safety research and development program bimonthly report for November-December 1967. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1968. p.39-42. (ORNL-TM-2095)
- [44] DOUGLAS, K.C. et alii. Effect of iodine concentration on the efficiency of activated charcoal adsorbents. Health Physics, Northern Ireland, 19: 223-33, Aug., 1970.
- [45] MURATA, T. & KAMIYA, K. Removal of iodine and methyl iodide by a full-sized charcoal filter. In: SYMPOSIUM ON OPERATING AND DEVELOPMENTAL EXPERIENCE IN THE TREATMENT OF AIRBORNE RADIOACTIVE WASTES, New York, 1968. Proceedings... Vienna, IAEA, 1968. 818p, p.451-63.
- [46] PARKER, G.W. et alii. Retention of methyl iodide by impregnated carbons under ambient conditions. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 9, Boston, Mass., 1966. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1967. v.1, p.199-229.
- [47] CONNECTICUT YANKEE ATOMIC POWER COMPANY, Boston. Connecticut yankee charcoal filter tests. Boston, Mass., 1966. (CYAP-101)
- [48] BILLARD, F. Solution adoptee en France pour l'epuration des radioiodes. In: SYMPOSIUM ON CONTAINMENT AND SITING OF NUCLEAR POWER PLANTS. Vienna, Apr., 1967. Proceedings... Vienna, 1967. p. 681-98.

- [49] KHAN, A.A. et alii. Studies on removal of methyl iodide by activated charcoal. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1975. 17p. (BARC-796)
- [50] DEITZ, V.R. & BLACHLY, C.H. New charcoal impregnants for trapping methyl iodide. I. salts of the iodine oxyacids with iodide or iodine and hexamethylene tetraamine. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.294-309.
- [51] EVANS, A.G. New charcoal impregnants for trapping methyl iodide. Part II. Applications to a variety of base charcoals. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.310-21.
- [52] DEUBER, H. Abluftfilterung an Reaktoren; Entwicklung von diskriminierenden Jodsammlern. In: GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG, Karlsruhe. Projekt Nucleare Sicherheit; Halbjahresbericht 1975/2. /Nuclear safety project; semiannual report 1975/2. Karlsruhe, 1976. p. 126-38. (KFK-2262)
- [53] DEUBER, H. et alii. Entwicklung von Filtern und Abgassystemen/Development of filters and off-gas systems/In: GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG. Karlsruhe. Projekt Nucleare Sicherheit; 1. Halbjahresbericht 1974/Nuclear safety project ; first semiannual report 1974/Karlsruhe, 1974. p. 70-90. (KFK-2050)

- [54] MAECK, W.J. et alii. A highly efficient inorganic adsorber for airborne iodine species. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 10, New York, 1968. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1968. 388p., p. 185-203.
- [55] WILHELM, J.G. Trapping of fission product iodine with silver impregnated molecular sieves. Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1969. 20p. (KFK-1065)
- [56] DONNER, Ch. & TAMBERG, T. Investigations on the preparation and testing of some inorganic iodine filter materials. Kerntechnik, München, 14 (1): 22-9. Jan., 1972.
- [57] WILHELM, J.G. et alii. Testing of iodine filter systems under normal and post-accident conditions. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. v.1, p. 434-43.
- [58] PENCE, D.T. et alii. Developments in the removal of airborne iodine species with metal-substituted zeolites. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. v.1, p.417-32.
- [59] EVANS, A.G. Effect of intense gamma radiation on radioiodine retention by activated carbon. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. v.1, p. 401-14.

- [60] MAECK, W.J. et alii. Inorganic adsorbers samplers to differentiate inorganic and organic iodide species. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 10, New York, 1968. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1968. 388p., p.354-61.
- [61] WILHELM, J.G. & SCHUETTELKOPF, H. An inorganic adsorber material for off-gas cleaning in fuel reprocessing plants. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. v.2, p.540-50.
- [62] WILHELM, J.G. & SCHUETTELKOPF, H. Inorganic adsorber materials for trapping fission product iodine. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 11, Richland, Wash., 1970. Proceedings... (s.n.t.) v.1, p.568-78.
- [63] SCHUETTELKOPF, H. & WILHELM, J. Development of fission iodine adsorbers on an inorganic basis. In: WILHELM et alii. Iodine filter program. Richland, Battelle Northwest, 1974. p. 1- 23. (BNWL-TR-114) (Do original KFK-1565)
- [64] THOMPSON, G.H. & KELLEY, J.A. Evaluation of methods for retention of radioiodine during processing of irradiated ^{237}Np . Aiken, Savannah River Laboratory, 1975. 32p. (DP-1373)
- [65] TAYLOR, L.R. & TAYLOR, R. The ageing of impregnated charcoals. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING. Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung. 1974. v.1, p.121-48.

- [66] KOVACH, J.L. The evaluation of the ignition temperature of activated charcoals in air, steam, oxygen and oxides of nitrogen. In: SYMPOSIUM ON OPERATING AND DEVELOPMENTAL EXPERIENCE IN THE TREATMENT OF AIRBORNE RADIOACTIVE WASTES, New York, 1968. Proceedings... Vienna, IAEA, 1968. 818p. p.439-46.
- [67] MILHAM, R.C. High temperature adsorbents for iodine. Progress report: January 1965 - September 1966. 70p. (DP-1075)
- [68] MILHAM, R.C. High temperature properties of activated carbon. Part I. Desorption of iodine. Part II. Standard method for ignition temperature measurement. In: SYMPOSIUM ON OPERATING AND DEVELOPMENTAL EXPERIENCE IN THE TREATMENT OF AIRBORNE RADIOACTIVE WASTES, New York, 1968. Proceedings... Vienna, IAEA, 1968. 818 p. p.417-37.
- [69] MILHAM, R.C. High temperature carbon for iodine adsorption. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 9, Boston, Mass., 1966. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1967. v.1, p.250-65.
- [70] EVANS, A.G. Effect of alkali metal content of carbon on retention of iodine at high temperatures. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 13, San Francisco, Calif., 1974. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1975. v.2, p.743-57.
- [71] KOVACH, J.L. & GREEN, J.E. Evaluation of the ignition temperature of activated charcoals in dry air. Nuclear Safety, Washington, 8(1): 41-6, Fall, 1966.

- [72] LORENZ, R.A. et alii. The behavior of highly radioactive iodine on charcoal in moist air. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.323-51.
- [73] BITTER, K. et alii. Abluftfilterung an Reaktoren; Alterung und Vergiftung von Jod Sorptionsmaterialien/Exhaust air filtering at reactors/ In: GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG, Karlsruhe. Projekt Nukleare Sicherheit; Halbjahresbericht 1975/2./ Nuclear safety project; semiannual report 1975/2. Karlsruhe, 1976. p.123-26 (KFK-2262)
- [74] FURRER, J. et alii. Ageing and poisoning of iodine filters in nuclear power plants. Kerntechnik, München, 18(7): 313-17, July, 1976.
- [75] HUNT, J.R. et alii. Iodine removal adsorbent histories, aging and regeneration. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.287-93.
- [76] TANG, I.N. & CASTLEMAN, A.W. Radiation induced decomposition of methyl iodide in air (isotope and radiation techniques). Trans. Amer. Nucl. Soc., s.l., 11 (1): 76-7, June, 1968.
- [77] GARDER, K. & VAGSLID, T. Development of monitoring filter for iodine. In: SEMINAR ON THE MONITORING OF RADIOACTIVE EFFLUENTS. Karlsruhe, 14, may 1974. Proceedings... Paris, OECD, NEA, 1974. p.283-92. (AED-Conf 74-157-013)

- [78] UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington. Design, testing, and maintenance criteria for atmosphere cleanup system air filtration and adsorption units of light-water-cooled nuclear power plants, Washington, USAEC, 1973. (RG-1.52)
- [79] STIEHL, H.H. et alii. Air filtration plants of wall-type for separation of fission iodine in nuclear reactors. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.381-87.
- [80] BARNEBEY, H.L. High efficiency gasketless adsorber. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 12, Oak Ridge, Tenn., 1972. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1973. v.2, p.828-46.
- [81] EDWARDS, J.E. & HICKEY, T.N. Economic comparison of an improved nuclear filter system considering space, operation, testing and maintenance costs. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 13, San Francisco, Calif., 1974. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1975. v.2, p.985-1002.
- [82] OHLMEYER, M. & BENZEL, M. Erhöhte Sicherheit und Einsparung von Filtermaterial mit Mehrweg Sorptionsfiltern. Kerntechnik, s.l., 20(2): 86-93, Jahrgang, 1978.
- [83] NITTI, D.A. A study of containment sprays and charcoal filters for the removal of iodine following a PWR loss of coolant accident. In: SYMPOSIUM ON OPERATING AND DEVELOPMENTAL EXPERIENCE IN THE TREATMENT OF AIRBORNE RADIOACTIVE WASTES. New York, 1968. Proceedings... Vienna, IAEA, 1968. 818p. p.573-85.

- [84] WILHELM, J.G. & GERLACH, K. Ergebnisse und Erfahrungen aus der Untersuchung von Jodfiltern. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING. Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, p.465-81.
- [85] HILLARY, J.J. Iodine sorption plant test procedures in the United Kingdom. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING. Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, p.237-57.
- [86] MESSORE, G. et alii. Testing methods for iodine filters of nuclear plants. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING, Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, p.271-313.
- [87] DEVELL, L. et alii. Iodine filter testing in Sweden. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING, Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, p. 329-51.
- [88] DECKERS, B. et alii. Operating experience with the testing of iodine adsorbers on the air clean up systems of the belgian PWR power plants. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.432-46.
- [89] MUHLBAIER, D.R. In-place nondestructive leak test for iodine adsorbers. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 9, Boston, Mass., 1966. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1967. v.2, p. 1071-91.

- [90] STRAUSS, H.J. & WINTER, K. Remarks on testing the reliability of iodine adsorption in ion-exchanging charcoal-filters with respect to solvent loadings. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.353-60.
- [91] STEAD, M. Experience in testing iodine sorption plants associated with CEGB gas cooled reactors. In: SEMINAR ON IODINE FILTER TESTING. Karlsruhe, 1973. Proceedings... Karlsruhe, Gesellschaft für Kernforschung, 1973. v.1, 391-404.
- [92] KEVIN, L.S. & KOVACH, J.L. The evaluation of field test equipment for halide and DOP testing. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 13, San Francisco, Calif., 1974. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1975. v.2, p.901-08.
- [93] BELLAMY, R.R. The adsorption of elemental iodine and methyl iodide on activated charcoal from flowing air streams at low inlet concentrations. Ann Arbor, University Microfilms, 1973. (Tese de Ph.D. apresentada a Ohio State University).
- [94] KOVACH, J.L. Adsorbents; review and projection. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 10, New York, 1968. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1968. 388p., p.149-66.
- [95] ACKERMAN, F.J. & GRENS, J.Z. Mechanism that affect the adsorption of methyl iodide on charcoal under humid conditions. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 9, Boston, Mass., 1966. Proceedings... Boston, Mass., Harvard University, 1967. v.1, p. 230-49.

- [96] HIESTER, Nevin K.; VERMEULEN, Theodore; KLEIN, Gerhard. Adsorption and ion exchange. In: PERRY, J.H. Chemical Engineers' Handbook. New York, McGraw-Hill, 1963. p.16-1/16-40.
- [97] KOVACH, J.L. Gas clean-up system for vented containment. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.2, p.749-59.
- [98] JONAS, L.A. & REHRMANN, J.A. The kinetics of adsorption of organo-phosphorus vapors from air mixtures by activated carbons. Carbon, Great Britain, 10: 657-63. 1972.
- [99] JONAS, L.A. & REHRMANN, J.A. Predictive equations in gas adsorption kinetics. Carbon, Great Britain, 11: 59-64. 1973.
- [100] JONAS, L.A. et alii. Dependence of gas penetration of charcoal beds on residence time and linear velocity. In: AEC AIR CLEANING CONFERENCE, 14, Sun Valley, Idaho, 1976. Proceedings... Springfield, Va., National Technical Information Service, 1977. v.1, p.233-48.
- [101] FULLER, M. & KELLY, J.F. An evaluation of a method for investigating sorption and diffusion in porous solids. Ind. Eng. Chem. Fundam., s.l., 19: 11-17, 1980.