



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO
E IMOBILIZAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND**

VALDIR MACIEL LOPES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações .**

**Orientadora:
Dra. Barbara Maria Rzycki**

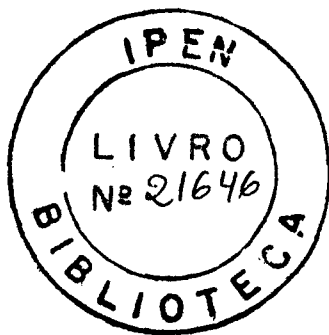
**São Paulo
1998**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO
E IMOBILIZAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND**

VALDIR MACIEL LOPES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear Aplicada.

Orientadora:

Dr^a Barbara Maria Rzycki

**SÃO PAULO
1998**

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Tecnológico da Marinha pelo apoio, fornecimento das instalações e equipamentos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente Prof.Dr.Cláudio Rodrigues, que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Barbara Maria Rzycki pela orientação, sugestões e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À MSc. Laura Satiko Endo, chefe do Departamento do Ciclo do Combustível Nuclear, por ter cedido materiais e as instalações dos Laboratórios de Caracterização de materiais imobilizados em cimento.

À química Vera Isiki, do Departamento do Ciclo do Combustível Nuclear, pelo apoio e empenho durante os ensaios para caracterização física dos produtos cimentícios.

Aos colegas MSc. Júlio Takehiro Marumo e MSc.José Cláudio Dellamano pelas valiosas discussões.

Aos colegas Eduardo Medeiros Jr. e Djair Robles Arine, químicos do C.E.A., pela colaboração nas análises químicas, construção do evaporador elétrico-solar e pelo incentivo. À Claudenice dos Santos Cavalcante pela ajuda na confecção de centenas de corpos de prova.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO E IMOBILIZAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND

Valdir Maciel Lopes

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de encontrar uma técnica apropriada para tratar e armazenar soluções de descontaminação que contêm ácido cítrico.

Muitas peças e equipamentos, fabricados com material plástico ou aço Maraging, usados nas unidades do Centro Experimental de Aramar, C.E.A., em Iperó, São Paulo, bem como no Centro Tecnológico da Marinha, C.T.M., localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Estado de São Paulo, podem ser contaminados com urânio e tório, e se não apresentarem danos em sua estrutura, podem ser reutilizados após uma descontaminação adequada.

No processo de descontaminação usa-se ácido cítrico que apresenta vantagens frente aos outros tipos de ácidos. É considerado ácido quimicamente fraco e possui propriedades quelantes que permitem remover com eficiência os íons contaminantes. Os volumes envolvidos nesta atividade podem chegar a 750 L/semana.

O C.E.A. e o C.T.M., baseados nesta pesquisa, podem adotar a filosofia da “Descarga Zero”, ou opcionalmente armazenar as soluções geradas, nas próprias unidades de descontaminação, ou tratar e descarregar no meio ambiente.

Para minimizar o espaço necessário para a armazenagem, são propostas as técnicas de evaporação das soluções e a descarboxilação do ácido cítrico. Os compostos resultantes da aplicação dessas técnicas, podem ser imobilizados em cimento Portland com certas adaptações.

Os aspectos legais e normativos, bem como as técnicas de redução de volume por evaporação, a destruição do ácido cítrico por descarboxilação e a imobilização em cimento Portland, são amplamente discutidos neste trabalho.

TREATMENT OF SOLUTIONS CONTAINING CITRIC ACID AND IMMOBILIZATION IN PORTLAND CEMENT

Valdir Maciel Lopes

ABSTRACT

This work was developed with the aim to find out an appropriate technique to treat or to store decontamination solutions which contain citric acid.

A lot of pieces and equipment, fabricated with plastic material or Maraging steel, used at the ARAMAR Experimental Centre, CEA. , in Iperó , São Paulo, as well at the Navy Technological Centre, CTM, at the Energetic and Nuclear Research Institute, São Paulo, at the São Paulo State, could be contaminated with uranium and thorium and if they were not structure damaged, they could be reused after an adequate decontamination.

Citric acid is largely used in the decontamination processes because it presents advantages over other acids . It is considered chemically weak but has an adequate chelating properties which efficiently remove the contaminants . In these processes the decontamination solution volumes can reach aprox. 750 L/week .

The CEA and the CTM, based on this research, can adopt the Zero Discharge philosophy, or optionally store the generated solutions, in own decontamination units, or treat and discharge in the environment.

To minimise the necessary storage space, evaporation and citric acid destruction by descarboxilation techniques are proposed. The resulting products

from these techniques can be immobilised in Portland cement with some adaptation.

Legal and regulatory aspects as well the evaporation volume reduction technique, citric acid destruction by decarboxilation and the immobilisation in Portland cement, are widely discussed in this work.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 A filosofia da conservação do meio ambiente.....	3
1.3 Como descontaminar	3
1.4 Rejeitos radioativos, efluentes ou apenas resíduos radioativos	4
1.5 Tratamento das soluções de descontaminação.....	6
1.6 Otimizando espaços e solucionando problemas.....	7
1.7 Objetivo do presente trabalho	10
2. ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS PARA PROTEÇÃO DO MEIO AMBIENTE	
2.1 Considerações gerais.....	12
2.2 Disposições legais.....	13
2.3 Limites estabelecidos pela CETESB para emissão de efluentes.....	18
2.4 Limites estabelecidos pelo CONAMA para emissão de efluentes	19
2.5 Análise das soluções de descontaminação frente aos limites federais e estaduais de emissão de poluentes.....	24
3. O EVAPORADOR ELÉTRICO/SOLAR	
3.1 Construção do evaporador.....	26
3.1.1 Detalhes técnicos	28
3.1.2 Classificação técnica.....	30
3.1.3 Detalhes operacionais	31
3.2 Vantagens e desvantagens do evaporador	
3.2.1 Vantagens.....	33
3.2.2 Desvantagens.....	34
4. CIMENTO PORTLAND - MATRIZ DE IMOBILIZAÇÃO	
4.1 Origens.....	35
4.2 Composição química do cimento Portland.....	36
4.3 Composição química do cimento Portland CP II F-32.....	38
4.4 Pasta de cimento e a relação água-cimento.....	39

4.5 Hidratação do cimento.....	41
4.6 Pega.....	43
4.7 Tempo de pega.....	44
4.8 Aditivos aceleradores e retardadores de pega.....	45
4.8.1 Origens.....	45
4.8.2 Características mais evidentes.....	46
4.8.3 Mecanismos envolvidos.....	47
4.9 Porosidade.....	48
4.10 Trabalhabilidade.....	49
4.11 Cura.....	50
4.12 Resistência mecânica.....	51
5. PROCESSOS DE DESCARBOXILAÇÃO	
5.1 Propostas de tratamento para soluções de descontaminação.....	52
5.2 Como ocorrem as reações de descarboxilação.....	53
5.3 Método de Dumas.....	55
5.4 Como foi aplicado o método de Dumas no presente trabalho	56
5.5 Variações do método de Dumas.....	57
6. METODOLOGIA	
6.1 Características da solução de descontaminação.....	59
6.1.1 Análise por ativação	60
6.1.2 Potenciometria.....	60
6.1.3 Absorção atômica.....	61
6.1.4 Demanda biológica de oxigênio(DBO).....	62
6.2 Soluções de descontaminação - ‘simuladas’ e ‘reais’.....	63
6.3 Reagentes	63
6.3.1 Ácido cítrico.....	64
6.3.2 Cal.....	65
6.3.3 Hidróxido de sódio.....	65
6.3.4 Cal sodada.....	65
6.3.5 Água.....	66
6.3.6 Aceleradores de pega e retardadores de pega.....	66
6.4 Pasta de cimento Portland como matriz de imobilização.....	67
6.5 Equipamentos e componentes.....	68
6.5.1 Sistema de ultra-som.....	68
6.5.2 Aparelho de Vicat.....	68
6.5.3 Balanças.....	69
6.5.4 Moldes.....	70
6.5.5 Prensa hidráulica.....	70

6.5.6	Placa aquecedora e aquecedor/agitador.....	70
6.5.7	Potenciômetro.....	71
6.5.8	Espectrofotômetro de absorção atômica.....	71
6.5.9	Capeador de topos de corpos de prova.....	72
6.5.10	Embalagens para o produto final.....	72
6.5.11	Estufa.....	72
6.6	Composição das diferentes misturas com cimento.....	74
6.6.1	Imobilização de lamas de evaporação.....	74
6.6.2	Imobilização de soluções ácidas.....	74
6.6.3	Imobilização de soluções descarboxiladas.....	74
6.6.4	Imobilização de soluções balanceadas.....	75
6.7	Análise das propriedades do cimento solidificado	76
6.7.1	Tempo de pega.....	76
6.7.2	Cura.....	76
6.7.3	Integridade.....	77
6.7.4	Resistência mecânica à compressão axial.....	77
6.7.5	Porosidade.....	78
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	
7.1	Primeira opção de tratamento - Emissão	79
7.2	Segunda opção de tratamento - Evaporação	80
7.3	Terceira opção de tratamento - Imobilização em cimento....	81
7.3.1	Imobilização das soluções de descontaminação	81
7.3.2	Imobilização das lamas.....	83
7.3.3	Imobilização das soluções descarboxiladas.....	84
7.3.4	Imobilização das soluções balanceadas	85
7.4	Características físicas das pastas solidificadas.....	85
7.4.1	Tempo de Pega.....	85
7.4.2	Integridade.....	86
7.4.3	Resistência mecânica.....	87
7.4.4	Porosidade.....	87
8.	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

DEFINIÇÕES E ABREVIATURAS

Neste trabalho são usadas as definições e abreviaturas seguintes:

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Atividade específica - relação entre a atividade de um determinado elemento radioativo ou a atividade total de todos os elementos radioativos presentes em uma solução e o volume total ou massa desta solução, sendo esta relação expressa em Bequerel por metro cúbico, (Bq/m^3) ou Bequerel por quilograma (Bq/kg).

C.E.A. - Centro Experimental ARAMAR.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente.

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear.

Composto quelante - ou **queli**, vocábulo usado em química que significa elemento, ou composto químico que tem a propriedade de *pinçar* outro elemento químico.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente.

Contaminação Radioativa - presença indesejável de elementos radioativos em qualquer material, meio ou local.

Corpo-de-prova - ou **amostra**, é uma determinada quantidade representativa de material, na fase sólida ou líquida, usado em algum teste específico, que reflete uma propriedade intrínseca do mesmo.

CTM - Centro Tecnológico da Marinha .

Descarga Zero - Conjunto de medidas adotadas a fim de permitir que uma ou mais correntes de efluentes químicos ou radioativos, após o seu tratamento, possam ser reutilizadas como água industrial, ou armazenadas no local onde foram geradas ou então, se liberadas ao meio ambiente, não provoquem nenhuma alteração nas características do corpo receptor, ou qualquer impacto negativo ao meio ambiente, conforme está estabelecido nas Normas Ambientais. Nesta definição estão subentendidos os resíduos sólidos gerados nos processos de tratamento.

Descontaminação - Remoção dos contaminantes com o objetivo de reduzir os níveis de radioatividade até valores estabelecidos por normas vigentes no país.

Evaporador - equipamento que possibilita a redução do volume de soluções aquosas.

Instalação Nuclear - instalação na qual é produzido material nuclear, é processado, reprocessado, utilizado, manuseado ou estocado em quantidades relevantes, a juízo da CNEN. As instalações nucleares são: reator nuclear; fábrica, ou usina, para a produção ou tratamento de materiais nucleares, integrante do Ciclo do Combustível Nuclear; usina de reprocessamento de combustível nuclear irradiado; usina que utilize combustível nuclear para

produção de energia térmica, ou elétrica, para fins industriais; depósito de materiais nucleares, não incluindo o local de armazenagem temporária usada durante o transporte.

Instalação radiativa - instalação onde se produzem, processam, manuseiam, utilizam, transportam ou se armazenam fontes de radiação, excetuando-se as instalações nucleares e os veículos transportadores de fontes de radiação.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Material radioativo - material cujos componentes podem ser constituídos de um ou mais emissores de radiação, eletromagnética ou partículas direta ou indiretamente ionizantes.

Proteção Radiológica - aplicação de medidas associadas à proteção dos seres vivos contra os efeitos danosos da radiação ionizante como limitação da exposição externa da radiação, limitação de incorporações de radionuclídeos no corpo humano e também profilaxia das lesões corporais resultantes de uma exposição accidental ou programada.

Radionuclídeo - Nuclídeo radioativo.

LISTA DE TABELAS

	Página
I. Contaminantes presentes na solução de descontaminação e valores limites para descarga, determinados pela CNEN ⁽²⁾	24
II. Contaminantes presentes na solução de descontaminação e valores limites para descarga, determinados por órgãos federais e estaduais	25
III. Principais compostos do clínquer conforme a notação de Bogue e as quantidades freqüentemente encontradas no cimento Portland nacional	38
IV. Composição básica do cimento Portland CP II F - 32	39
V. Contaminantes presentes na solução de descontaminação	59
VI. Quantidades de água e de cimento para preparação de corpos-de-prova padrões	68
VII. Misturas de pasta de cimento e solução descarboxilada balanceada com solução de ácido cítrico	75
VIII. Teor de sais nas soluções descarboxiladas (sSD), nas soluções ácidas (sSA), nas soluções balanceadas (sSB) e a relação entre (sSB) e cimento	76
IX. Teor de ácido cítrico em cada composição testada	81
X. Influência dos retardadores no tempo de pega de pastas de cimento Portland	82
XI. Tempos de pega em corpos-de-prova onde se imobilizou soluções balanceadas	86
XII. Resistência mecânica de corpos-de-prova de pastas de cimento onde se incorporou soluções balanceadas	87

XIII. Valores da massa de corpos-de-prova para determinação da absorção de água, densidade específica e porosidade .	88
XIV. Valores médios da absorção de água , densidade e porosidade em corpos-de-prova testemunhos e com solução balanceada	88

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Esquema do evaporador elétrico/solar para reduzir o volume de líquidos com ácido cítrico, gerados em processos de descontaminação de peças e equipamentos	27
2. Representação dos constituintes básicos na formação da pasta de cimento Portland	41
3. Esquema da evolução do grau de hidratação dos compostos do cimento Portland comum	43
4. Esquema da evolução da resistência mecânica dos compostos do cimento Portland comum	43
5. Aparelho de Vicat	69
6. Prensa hidráulica	70
7. Capeamento de corpos-de-prova cilíndricos	73
8. Corpos-de-prova relação A/C = 0,6 com a solução balanceada SB3	86

1 INTRODUÇÃO

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” - Art.225 Cap.IV, Constituição da República.

1.1 Considerações gerais

O Ciclo do Combustível Nuclear envolve uma seqüência de etapas que têm início na mineração, extração, enriquecimento, fabricação do elemento combustível, queima do combustível em reatores, reprocessamento do combustível queimado e, finalmente, tratamento e deposição de rejeitos radioativos em repositórios especiais.

Em todas as áreas do Ciclo do Combustível são usados diversos tipos de equipamentos, peças ou ferramentas que, muitas vezes, necessitam de manutenção, seja por motivo de desgaste mecânico, ou por causa de contaminação radioativa. Se os níveis de radiação excederem os limites estabelecidos nas normas de Proteção Radiológica, o fato pode chegar a impedir o trabalho dos operadores. Portanto a manutenção pode resultar na simples troca do equipamento, ou tratamento especial para a remoção dos contaminantes radioativos.

O processo que consiste da limpeza, na qual é eliminada a contaminação radioativa fixada nas superfícies, é conhecido como “descontaminação”.

O Centro Tecnológico da Marinha - São Paulo (C.T.M. - SP), em convênio com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), localizados no Estado de São Paulo, têm desenvolvido muitos estudos, ligados às várias etapas do Ciclo do Combustível Nuclear. A experiência resultante está sendo aplicada numa instalação experimental de demonstração, de porte industrial, situada no interior do estado, em Iperó, próximo de Sorocaba, São Paulo, denominada Centro Experimental ARAMAR (C.E.A.). Atualmente já existem várias unidades nucleares instaladas e outras convencionais, também de porte industrial, que lhes dão suporte.

Tanto o C.T.M. como o C.E.A. têm setores como as usinas de processamento de hexafluoreto de urânio (UF_6), manutenção de equipamentos (bombas de vácuo, válvulas, tubulações, sensores de pressão) e laboratórios de espectrometria de massa e infravermelho. Para dar suporte a todos eles são mantidos laboratórios de descontaminação. Após o processo de eliminação da contaminação radioativa, as peças e equipamentos voltam para as unidades de origem, onde são reutilizados.

O volume de líquidos provenientes das operações de descontaminação, por exemplo em uma das unidades do C.T.M. - IPEN, pode chegar a 3.000L/mês. Estes líquidos não são recuperáveis e a questão então passa a ser: o que fazer com eles? Pode-se despejá-los no meio ambiente?

O C.E.A. em função de suas atividades, tem estudado com muito cuidado as questões ambientais e a de opinião pública. Por tratar-se de um ponto nevrálgico, toda e qualquer emissão de materiais ao meio ambiente, precisa ser bem fundamentada e basear-se em leis e normas existentes no país.

1.2 *A filosofia da conservação do meio ambiente*

Atualmente muitas instalações, sejam as da indústria convencional ou aquelas pertencentes à área nuclear, adotam o conceito de “**Descarga Zero**” para proteger o meio ambiente. A adoção deste conceito, embora encareça as operações dessas instalações, estrategicamente dá preferência a manter certos tipos de efluentes líquidos armazenados em suas unidades. Porém, em situações legalmente controladas, poderiam ser feitas emissões de efluentes e resíduos industriais no meio ambiente. Diante deste quadro conclui-se que a Descarga Zero, em certas situações, é uma solução cara mas necessária.

O conceito de Descarga Zero, no presente estudo, é um conjunto de medidas adotadas com relação às soluções de descontaminação geradas, que permitem que as mesmas sejam tratadas e mantidas na instalação, ou então, se existir a possibilidade de liberá-las ao meio ambiente, não provoquem alterações no corpo receptor, conforme as Normas Ambientais.

Este trabalho permite que futuramente o C.E.A. possa decidir sobre qual medida a ser adotada; se a filosofia da Descarga Zero ou a emissão para o meio ambiente dos líquidos da descontaminação gerados em suas dependências. E é sob estes dois enfoques que este estudo foi desenvolvido, isto é, dar suporte técnico para qualquer uma das duas decisões.

1.3 *Como descontaminar ?*

Caso seja possível recuperar o material contaminado pela técnica da descontaminação, pode-se adotar várias formas de fazê-lo. A mais comum é a descontaminação por via úmida, em que é usado o ataque com compostos químicos; na situação de limpeza por via seca, é feito o desgaste da superfície por métodos físicos (por exemplo lixas), ou pode-se associar as duas formas.

Quando usada a via úmida, procura-se analisar o tipo de íon contaminante e a profundidade da contaminação. Geralmente faz-se a imersão total da peça em soluções químicas, concentradas ou diluídas, que carregam os íons contaminantes e permitem preservar a peça, para que não haja nenhum comprometimento quanto à sua reutilização.

A descontaminação de muitas peças e equipamentos, fabricados em materiais metálicos e plásticos, provenientes de diversos setores da área nuclear, pode ser feita com ácido cítrico ($C_6O_7H_8$). Este ácido é classificado como ácido fraco mas tem qualidades muito apreciadas na área nuclear, justamente por ser um ótimo quelante para certos tipos de contaminantes químicos.

Existem outros compostos químicos que podem ser usados no processo da descontaminação. O ácido cítrico foi escolhido porque não causa corrosão por pontos nos aços tipo Maraging⁽¹⁾, cuja aplicação na área nuclear é muito comum.

Os aços tipo Maraging são ligas de ferro (Fe), martensíticas, com 18% , em massa, de níquel (Ni), e que têm como elementos principais na liga: cobalto (Co) (8,5 a 9,5%, em massa), molibdênio (Mo) (4,6 a 5,2%, em massa) e titânio (Ti) (0,5 a 0,8%, em massa), e um teor máximo de carbono (C) de 0,03% , em massa, e que endurecem com o envelhecimento. A presença simultânea de Co e Mo causa aumento da resistência mecânica e da tenacidade deste tipo de aço⁽¹⁾.

O processo químico de descontaminação por via úmida, dependendo das dimensões dos materiais a serem descontaminados, quantidade e frequência, pode gerar volumes apreciáveis de líquidos contendo os íons radioativos e os íons do material estrutural de que é feito o equipamento, a peça ou ferramenta. Estes líquidos precisam ser tratados de forma a não ocupar os espaços úteis nas instalações de descontaminação.

A descontaminação nas instalações do CEA e do CTM -IPEN é feita por via úmida em tanques especiais, usando-se o banho de imersão em solução de ácido cítrico, com auxílio de transdutores de imersão (cabeças de ultrassom). Após um determinado tempo de uso, geralmente um mês, as soluções são trocadas, dando origem ao líquido contaminado objeto deste estudo.

1.4 Rejeitos radioativos, efluentes ou apenas resíduos industriais?

Os líquidos da descontaminação precisam ser corretamente classificados conquanto não são materiais nucleares, mas materiais gerados dentro de uma instalação nuclear.

Serão considerados rejeitos radioativos se a concentração dos elementos radioativos presentes for igual ou superior aos limites estabelecidos por normas nacionais para a eliminação ao meio ambiente. Neste caso devem ser tratados e mantidos isolados na biosfera.

Os rejeitos radioativos são materiais definidos na norma experimental da CNEN, NE-6.05⁽²⁾, como: “Qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção, especificados na Norma CNEN-NE-6.02 - Licenciamento de Instalações Radiativas, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista” Esta definição abrange somente os rejeitos gerados em instalações radiativas e não aqueles gerados em instalações nucleares.

A norma experimental da CNEN, NE - 1.04 Licenciamento de Instalações Nucleares⁽³⁾, cita que em *operações normais*, os materiais gerados que não são aproveitáveis, são considerados rejeitos radioativos se excedem os limites de isenção dispostos em normas da CNEN. Por isso permite-se adotar, para efeitos do presente estudo, uma definição que abrange os dois tipos de instalação: “Rejeito radioativo é qualquer material que contenha radionuclídeos

cuja reutilização seja imprópria ou não prevista, proveniente de uma instalação radioativa ou nuclear, cujos níveis de atividade estejam acima dos limites de isenção estabelecidos na norma experimental da CNEN, NE - 6.05”.

Os líquidos da descontaminação serão considerados efluentes se os limites de isenção para radionuclídeos, estabelecidos pela norma CNEN-NE-6.05, não forem ultrapassados.

Serão considerados resíduos, recicláveis ou não, se não apresentarem traços de elementos radioativos. Neste caso a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, define os resíduos como⁽⁴⁾: “Resíduos, nos estados sólidos ou semi-sólidos, são materiais resultantes de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”. Não contêm elementos radioativos mas podem ter elementos químicos ou certos limitantes biológicos, que tornem inviável o seu lançamento em esgotos ou lixo municipal, porque os mesmos podem ameaçar a biota e os cursos de água.

Portanto, qualquer material originário de alguma atividade humana, sólido, líquido ou gás, cujo uso não seja possível ou desejável, quando é classificado como efluente ou resíduo, precisa ser tratado adequadamente. Neste caso particular, a restrição quanto à possível deposição no meio ambiente, das soluções de descontaminação aqui tratadas, pode ser limitada por outras normas, não ligadas à área nuclear, mas às do meio ambiente.

As soluções de descontaminação, geradas no CEA e CTM -IPEN, objeto deste estudo, são classificadas como efluentes como será discutido no decorrer do trabalho.

1.5 Tratamento das soluções de descontaminação

O tratamento das soluções de descontaminação, tem por objetivo a

redução de volume e a otimização do produto final resultante.

Para reduzir o volume desses líquidos escolheu-se a forma mais simples que é a da evaporação^(5,6). As lamas resultantes deste processo contêm ácido cítrico concentrado e alguns íons arrastados durante o processo de descontaminação. Constatou-se que alguns desses íons são nocivos ao meio ambiente como consta das normas que limitam a sua descarga no meio ambiente. Neste caso específico, a limitação para permitir um eventual descarte por via de esgotos, deve obedecer as normas do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA⁽⁷⁾.

1.6 Otimizando espaços e solucionando problemas

Se for tomada a decisão de seguir o conceito de Descarga Zero, e manter armazenados os efluentes tratados na unidade geradora, é necessário otimizar o espaço físico disponível, isto é, produzir o menor número de embalados com a maior carga de efluente por unidade.

Existem duas formas de armazenagem: apenas encapsular as lamas da evaporação ou imobilizar as soluções em cimento Portland. Se for adotado o encapsulamento das lamas, os recipientes devem ser confeccionados em material especial e durável. Esta solução é cara. Se for adotada a imobilização em cimento, é necessário estender o tratamento e adequar quimicamente as soluções para compatibilizá-las com a matriz. É uma solução mais econômica.

No decorrer do trabalho desenvolvido, surgiram alguns problemas de ordem técnica e cada um transformou-se num desafio. Este fato permitiu ampliar o estudo através de alternativas diferentes, para as quais foram encontradas soluções interessantes e que são propostas e discutidas no presente trabalho.

O Capítulo 2 é dedicado aos aspectos legais e normativos existentes no Brasil, quanto às responsabilidades institucionais, competências políticas, competência da Comissão Nacional de Energia Nuclear e as disposições legais que nortearam o trabalho desenvolvido, nos diversos aspectos e soluções.

No Capítulo 3 discute-se os parâmetros de fabricação e de operação de um evaporador elétrico/solar, que pode ser construído de forma simples, rápida e barata, e que atende a demanda das instalações de descontaminação do CEA e do CMT -IPEN. O evaporador em questão pode ser usado em qualquer tipo de instalação industrial convencional.

O Capítulo 4 apresenta, de forma sintética, a origem, a composição química, as propriedades físico-químicas e as aplicações do cimento Portland como matriz para a imobilização de soluções contendo ácido cítrico, geradas nos processos de descontaminação.

O cimento Portland é a matriz de imobilização mais barata encontrada no mercado e os custos que envolvem o processo de solidificação também são muito baixos⁽⁸⁾. Porém, o ácido cítrico, neste tipo de matriz, é um retardador de pega. Portanto, qualquer quantidade de ácido cítrico na mistura cimento e água, acima de 1%, em massa, inviabiliza o processo de pega.

Diante deste quadro, foram feitos inúmeros testes que envolveram os diversos processos. O processo de acondicionamento das lamas neutralizadas, em recipientes duráveis, exige estudos de durabilidade do invólucro. Nos outros casos, isto é, imobilização em cimento, de lamas ou de líquidos gerados na descontaminação, foi necessário averiguar qual seria o procedimento mais adequado. Neste caso são apresentadas as melhores opções técnicas encontradas.

Após inúmeras tentativas, foi proposta a destruição química da molécula de ácido cítrico que impede a pega do cimento. Isto foi feito através de um processo conhecido por “descarboxilação”. O Capítulo 5 é dedicado às

reações químicas deste processo e à técnica conhecida como Lei de Dumas, aplicada especificamente às soluções que contêm carboxilatos. A adoção desta técnica permite misturar soluções descarboxiladas com cimento e obter um monolito com características que, tecnicamente, atendem as prescrições dos órgãos normativos.

O Capítulo 6 é dedicado à metodologia e descreve os materiais e equipamentos usados no presente trabalho e os métodos de análise aplicados nos processos de evaporação e de imobilização em cimento Portland.

Após adotar a descarboxilação como forma de contornar o problema da pega do cimento, teve-se a impressão que o fato comprometeria a alternativa do uso do evaporador para redução de volume das soluções de descontaminação. No entanto esta suposição foi rejeitada, porque ficou provado que é possível integrar as duas técnicas, a da redução de volume por evaporação e a da descarboxilação das soluções.

Neste Capítulo analisa-se também diferentes composições propostas neste estudo, com a finalidade de obter a melhor mistura com o cimento Portland CP II-F 32.

O Capítulo 7 mostra os resultados alcançados e a discussão de cada caso.

O Capítulo 8 traz as conclusões em forma de propostas de tratamento das soluções de descontaminação que contêm ácido cítrico geradas no C.E.A. Neste Capítulo aborda-se também as propostas para desenvolvimento de trabalhos futuros quanto a imobilização de efluentes líquidos.

1.7 *Objetivo deste trabalho*

Este trabalho tem por objetivo, encontrar a melhor forma de tratar adequadamente grandes volumes de soluções contendo ácido cítrico, geradas durante a descontaminação de peças e equipamentos, usados nas instalações industriais do C.E.A. e C.T.M. - IPEN, para posterior reutilização.

Para tanto foram desenvolvidas algumas metas que fazem parte do trabalho:

1. Análise dos aspectos legais e normativos de proteção do meio ambiente quanto ao possível descarte das soluções de descontaminação em sistemas de esgoto. Esta análise é realizada em função dos elementos químicos, radioativos ou não. Após a análise das leis e normas, classificar as soluções geradas em processos de descontaminação no C.E.A. e C.T.M.;

2. Plano e construção de um sistema de evaporação, com o intuito de reduzir os volumes das soluções de descontaminação e reduzir custos através da economia de energia na utilização desta técnica;

3. Avaliar a possibilidade de imobilização dos efluentes gerados em cimento Portland. Neste caso as diretrizes principais envolvem: as características químicas das soluções geradas, alguns parâmetros de operação do evaporador para redução de volume dessas soluções, os problemas de armazenagem das lamas e a imobilização direta das soluções de descontaminação em cimento Portland, antes e após o processo químico da descarboxilação proposto.

4. Estudo da química da descarboxilação do ácido cítrico, aplicação da lei de Dumas e avaliação da proposta de variação em uma das linhas do processo químico, com o intuito de reduzir os custos do tratamento;

5. Caracterização dos produtos finais obtidos em processos de imobilização em cimento Portland CP II - F 32.

De acordo com os resultados alcançados é possível, com maior ênfase, propor a adoção do conceito de Desgarga Zero, que poderá ser adotado pelo C.E.A.. Este trabalho sugere também a transferência de uma tecnologia economicamente viável, da área nuclear para instalações industriais convencionais do País, dando o exemplo de integração e de conservação do meio ambiente. Nas situações em que os teores dos elementos, que compõem as soluções de descontaminação, sejam suficientemente baixos de modo que seja possível emití-los para o meio ambiente, que se proceda de forma a atender as leis e normas vigentes no País e proteger o homem e a biota.

2 ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS

2.1 *Considerações gerais*

Os critérios de proteção do meio ambiente têm sido cada vez mais consolidados em vários países do mundo. No Brasil, especificamente, esses critérios têm sido estudados com afincamento cada vez maior.

Os limites para a eliminação de efluentes ou resíduos industriais no meio ambiente, bem como vários elementos químicos entre os quais os radionuclídeos, são estabelecidos por leis e normas estaduais e federais, algumas ainda em situação experimental.

Desde que diversos países do mundo iniciaram o enfoque da defesa do meio ambiente as responsabilidades institucionais passaram a ser parecidas, por causa das semelhanças em suas constituições.

A sociedade é representada pelo Poder Público, órgãos, entidades e fundações instituídas pelo Poder Público e os operadores. Todos têm responsabilidades e cada uma das representações, afetas aos problemas do meio ambiente ligados à área nuclear, possui as linhas seguintes:

- *Poder Público* : estabelece e implementa normas, cria instituições regulamentadoras, define responsabilidades do gerador de rejeitos radioativos e do operador das instalações radiativas e nucleares, além de prover recursos financeiros na área;

- *Órgãos, entidades e fundações* : estabelecem, deliberam, assessoram, executam e aplicam as normas legais exigindo seu cumprimento, implementam processos de licenciamento e alteram o estado de eventuais modificações;

- *Operadores* : cumprem as exigências legais, trabalham com segurança e definem, no caso de rejeitos radioativos, as formas de tratamento e deposição definitiva.

No Brasil muitos valores adotados, foram assimilados de órgãos normativos de outros países, por falta de pesquisas que permitissem encontrar e adequar os limites requeridos, à realidade de cada região brasileira, quanto aos fatores geográficos, climáticos, agrícolas, pecuários, alimentares etc. Além destes fatores, os limites devem estar de acordo com as recomendações técnicas dos Ensaios de Impacto Ambiental (EIA), e Relatórios de Impacto no Meio Ambiente (RIMA), para empreendimentos que envolvam risco de emissões líquidas, gasosas ou de materiais sólidos, seus efeitos no homem, na flora e na fauna. As leis e as normas devem ser mais restritas ainda, quando nessas emissões existirem elementos radioativos e/ou compostos como elementos químicos que entram no ciclo alimentar da biota ambiental.

No contexto deste trabalho é importante analisar a legislação vigente no País quanto à emissão de líquidos contendo urânio, tório e elementos como F, Fe, Cu, e Ni e algumas características químicas e biológicas importantes.

2.2 Disposições legais

Na Constituição Federal de 1988⁽⁹⁾ no Título III da “Da Organização do Estado”, e no Capítulo II - “Da União” encontram-se:

Art. 21 - “Compete à União : XXII - “explorar serviços e instalações nucleares de qualquer natureza e exercer monopólio estatal sobre a pesquisa, a lavra, o enriquecimento e reprocessamento, a industrialização e o comércio de minérios nucleares e seus derivados, atendidos os seguintes princípios e condições:

a) Toda a atividade nuclear em território nacional somente será admitida para fins pacíficos e mediante aprovação do Congresso Nacional; b) Sob o regime

de concessão ou permissão, é autorizada a utilização de radioisótopos para a pesquisa e usos medicinais, agrícolas, industriais e atividades análogas; c) A responsabilidade civil por danos nucleares independe da existência de culpa”.

Art. 22 - “Compete privativamente à União legislar sobre”: XXVI - atividades nucleares de qualquer natureza”.

Art. 23 - “É competência comum da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios” : VI - “proteger o meio ambiente e combater a poluição em qualquer de suas formas”; e

Art. 24 - “Compete à União, aos Estados e ao Distrito Federal legislar concorrentemente sobre” : VI - “florestas, caça, pesca, fauna, conservação da natureza, defesa do solo e dos recursos naturais, proteção do meio ambiente e controle da poluição”.

No Art. 225 do Capítulo IV da Constituição da República lê-se que :

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”

A abrangência, quanto a definição da gerência de rejeitos radioativos, não é extensa e qualquer medida ou decisão que o Poder Executivo possa tomar neste caso, deverão ser examinadas pelo Congresso Nacional.

A Lei 4118, de 27 de agosto de 1962, que dispõe sobre a política nacional de energia nuclear, criou a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), órgão federal. O regulamento que aprova a execução desta Lei, foi aprovado pelo Decreto nº 51726, de 19 de fevereiro de 1963, e estabelece ser de competência da CNEN: ditar regulamentos e normas de segurança relativas ao uso das radiações e materiais nucleares, a instalação e operação de estabelecimentos designados a produzir materiais nucleares ou a utilizar a energia nuclear e suas aplicações. Também é competência da CNEN fiscalizar

o cumprimento dos referidos regulamentos e normas, além de formular resoluções fixando as normas referentes aos radioisótopos, substâncias radioativas das três séries naturais (U, Th e Pu), subprodutos nucleares e outras substâncias de interesse para a energia nuclear. Além destes, licenciar, em todo país, as instalações que usam material radioativo; fiscalizar as condições de radioproteção dessas instalações e manter um sistema de controle de fontes radioativas.

A Lei nº 4118/62 foi alterada pela Lei nº 6189, em 16 de dezembro de 1974, permitindo à CNEN expedir normas, licenças e autorizações referentes às instalações nucleares, posse, uso, armazenagem e transporte de material radioativo; comercialização de material nuclear, minérios nucleares e concentrados que contenham materiais nucleares. O tratamento e a eliminação de materiais contendo elementos radioativos também compete à CNEN. Baseando-se em recomendações de órgãos internacionais, como a Agência Internacional de Energia Atômica, a CNEN adotou alguns limites estabelecidos em suas normas, para diversas atividades que fazem uso ou que, em suas operações, geram materiais contendo elementos radioativos.

A Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle de Poluição das Águas (CETESB), foi criada através da Lei nº 118, em 29 de junho de 1973 e pelo Decreto nº 5993, de 16 de abril de 1975, passou a ser denominada Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente com as atribuições "...do exercício do controle de qualidade do meio ambiente - água, ar e solo, em todo o território do Estado de São Paulo, assim como as funções de pesquisa e serviços científicos e tecnológicos direta ou indiretamente relacionados com seu campo de atuação".

A Lei Estadual nº 997, promulgada em 31 de maio de 1976, pelo governo do Estado de São Paulo, foi regulamentada pelo Decreto nº 8468, em

08 de setembro de 1976. Esta Lei atribui à CETESB, a elaboração de normas, especificações e instruções técnicas relativas ao controle da poluição do meio ambiente, fiscalização das emissões de poluentes feitas por entidades públicas e particulares, entre outras. . O Decreto nº 8468 inclui, entre outros:

Art. 3 onde se lê : “*Poluente* é toda forma de matéria ou energia, lançada ou liberada nas águas, no ar ou no solo” . Especificando melhor no inciso V:

Inciso V: "...que torne ou possa tornar as águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde, inconvenientes ao bem estar público; danosos aos materiais, à fauna e à flora; prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como as atividades normais da comunidade".

Art. 6 em seus incisos onde se lê:

Inciso I: "Estabelecer e executar planos e programas de atividades de prevenção e controle da poluição" .

Inciso II: "Efetuar levantamento, organizar e manter o cadastramento de fontes de poluição".

Inciso IX: "Efetuar inspeções em estabelecimentos, instalações e sistemas que causem ou possam causar a emissão de poluentes".

Art. 7 onde se lê: “As águas interiores situadas no território do Estado de São Paulo, para efeito deste regulamento serão classificadas segundo os seguintes usos preponderantes:

Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico, sem tratamento prévio ou com simples desinfecção;

Classe 2 : águas destinadas ao abastecimento doméstico, após o tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário(natação, esqui aquático e mergulho);

Classe 3 : águas destinadas ao abastecimento doméstico, após o tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais;

Classe 4 : águas destinadas ao abastecimento doméstico, após o tratamento avançado, ou à navegação, à harmonia paisagística, ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes.

Estes artigos mostram claramente que, em nível estadual, a CETESB seria o órgão de fiscalização para os procedimentos de emissão ao meio ambiente, de materiais provenientes de atividades em uma instalação nuclear, juntamente com o aval da CNEN.

A Lei nº 1809, promulgada em 07 de outubro de 1980, criou o Sistema de Proteção ao Programa Nuclear Brasileiro (SIPRON), regulamentado pelo Decreto nº 623, de 04 de agosto de 1992. O SIPRON tem como atribuição assegurar o planejamento integrado, coordenar trabalho conjunto e a execução continuada de providências que visem atender as necessidades de segurança das atividades ligadas à área nuclear, das instalações e dos projetos nucleares brasileiros. Esta atribuição engloba todo o pessoal empregado nessas instalações, a população e o meio ambiente relacionado com elas.

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), foi instituído pela Lei nº 7.735 de 22 de fevereiro de 1989, pela fusão de quatro órgãos distintos: a Secretaria do Meio Ambiente (SEMA), o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal (IBDF), a Superintendência do Desenvolvimento da Pesca (SUDEPE) e a Superintendência do Desenvolvimento da Borracha (SUDHEVEA). Esta fusão teve como objetivo principal produzir esforços capazes de solucionar os problemas ambientais do País.

Em 18 de junho de 1986, o Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente criou o órgão federal Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), e nesta data aprovou a Resolução nº 20 que estabelece os limites de concentração, para todo o país, de elementos químicos em águas⁽⁷⁾. Essas águas recebem, nesta Resolução, uma classificação específica.

Há diversos acordos, convênios ou propostas de convênios que têm sido estabelecidos entre os diversos órgãos, por exemplo:

- Cooperação entre a CNEN e o Governo do Estado, através da Secretaria da Saúde do Estado de São Paulo, para implantação de operação de Programa de Medidas de Proteção Radiológica e Controle de Qualidade, em apoio às ações de Vigilância Sanitária no campo das radiações ionizantes em Medicina e Odontologia e de fontes de águas minerais e potabilidade das águas para consumo humano.
- Convênio entre o IBAMA e a CNEN para que esta última análise e dê pareceres técnicos sobre os Ensaio de Impacto Ambiental e Relatórios de Impacto no Meio Ambiente de empreendimentos que envolvem o risco de emissão de radiações ionizantes para o ambiente.

2.3 Limites estabelecidos pela CETESB para emissão de efluentes

Os limites estabelecidos pela CETESB conforme seu Artigo 18 onde se lê: “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos correios de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

- pH entre 5 e 9;
- temperatura inferior a 40⁰C;
- materiais sedimentáveis até 1mL /L em teste de uma hora em cone de Imhoff;
- substâncias solúveis em hexana até 100mg /L;
- D.B.O. cinco dias, 20⁰C no máximo 60mg /L, podendo ser ultrapassado somente quando a carga poluidora seja reduzida em no mínimo 80%;

- concentrações máximas dos seguintes parâmetros”:

Contaminante	Concentração (mg/L)
Arsênio	0,2
Bário	5
Boro	5
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1
Cromo hexavalente	0,5
Cromo total	5
Estanho	4
Fenol	0,5
Ferro solúvel	15
Fluoretos	10
Manganês solúvel	1
Mercúrio	0,01
Níquel	2
Prata	0,02
Selênio	0,02
Zinco	5

2.4 Limites estabelecidos pelo CONAMA para emissão de efluentes

Na região onde se encontra instalado o C.E.A. corre o rio Ipanema e à montante existe uma barragem, na Fazenda Ipanema.

Os recursos subterrâneos no C.E.A. ainda não foram avaliados e por este motivo nada se pode afirmar quanto ao seu lençol freático, em caso de manter um depósito de materiais, que não sejam mais aproveitados ou que não haja interesse em fazê-lo, como rejeitos radioativos ou efluentes.

O CONAMA classifica o rio Ipanema como Classe 2. Como tal, suas águas são destinadas a:

- a) abastecimento doméstico, após o tratamento convencional;
- b) proteção das comunidades aquáticas;

- c) recreação de contato primário;
- d) irrigação de hortaliças e plantas frutíferas
- e) criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

O lançamento de efluentes nessas águas deve respeitar os artigos abaixo:

Art. 15: “Os órgãos de controle ambiental poderão acrescentar outros parâmetros ou tornar mais restritivos os estabelecidos nesta Resolução, tendo em vista as condições locais”.

Art 17: “Não será permitido o lançamento de poluentes nos mananciais subsuperficiais”.

Art. 19: “Nas águas das Classes 1 a 8 serão tolerados lançamentos de despejos, desde que, além de atenderem ao disposto no Art.21 desta Resolução, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados”.

Art. 21: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água desde que obedeçam as seguintes condições:

- pH entre 5 e 9;
- temperatura inferior a 40⁰C, sendo que a elevação da temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3⁰C;
- materiais sedimentáveis: até 1mL /L em teste de uma hora em cone de Imhoff;
- regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;
- óleos e graxas:
 - óleos minerais até 20mg /L
 - óleos vegetais e gorduras animais até 50mg /L;
- ausência de materiais flutuantes;

- valores máximos admissíveis das seguintes substâncias:

Contaminante	Concentração (mg/L)
Amônia	5
Arsênio total	0,5
Bário	5
Boro	5
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1
Cromo hexavalente	0,5
Cromo trivalente	2
Estanho	4
Índices de Fenóis	0,5(C ₆ H ₅ OH)
Ferro solúvel	15
Fluoretos	10
Manganês solúvel	1
Mercúrio	0,01
Níquel	2
Prata	0,1
Selênio	0,05
Sulfetos	1
Sulfitos	1
Urânio total	0,02
Zinco	5
Compostos organofosforados e carbamatos totais	1
Sulfeto de Carbono	1
Tricloroetano	1
Clorofórmio	1
Tetracloroeto de Carbono	1
Dicloroetano	1
Compostos organoclorados não listados acima	0,05

h) tratamento especial, se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microrganismos patogênicos”.

Art. 22: “Não será permitida a diluição de efluentes industriais com águas não poluídas, tais como água de abastecimento, água do mar e água de refrigeração”.

Parágrafo único: “Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizadas, os limites constantes desta Regulamentação aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão competente”.

Quanto ao ^{235}U , produto de fissão, e seu primeiro descendente radioativo o ^{234}Th , a norma 6.05 da CNEN⁽²⁾ limita a concentração máxima, em líquidos a serem emitidos na rede de esgotos sanitários, em $3,7 \times 10^7 \text{Bq/m}^3$ para o U (na forma solúvel ou insolúvel) e $1,8 \times 10^7 \text{Bq/m}^3$ para o Th (na forma solúvel ou insolúvel). E, limita o descarte para o meio ambiente do Urânio natural em 297 g/dia.

Deve-se ressaltar que, quanto às normas que tratam de efluentes radioativos, de acordo com a Constituição Federal apenas a CNEN, órgão da União, é que tem competência para estabelecer, em nível nacional, os limites de isenção para emissões ao meio ambiente. Por este motivo não existem leis ou normas estaduais que tenham jurisprudência sobre estes limites. Os outros elementos químicos poluentes não radioativos são regulamentados por órgãos competentes. Ambos os casos podem ter aprovadas operações especiais e limitações especiais em certos tipos de situações.

Evidencia-se também um item muito importante, quanto a situação brasileira em função de algumas lacunas ainda existentes na jurisprudência vinculada à área nuclear. A norma experimental da CNEN, NE - 1.04⁽³⁾, aprovada pela Resolução CNEN - 11/84, em 04 de dezembro de 1984, no item 6.5 - subitem 6.5.2 resolve essa falta escrevendo que :

“...devem ser adotados códigos e normas brasileiras atualizados. Na ausência de normalização brasileira adequada, devem ser usados, preferencialmente, Códigos, Guias e Recomendações da Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA, e, na ausência destes, normas internacionais ou de países tecnicamente desenvolvidos, desde que essas normas e regulamentações sejam aceitas pela CNEN”.

Nesta mesma norma, lê-se no item 6.4.12: “Descrição dos sistemas de controle de liberação de efluentes e rejeitos radioativos” na alínea (b): “caracterização dos objetivos do projeto e os meios a serem empregados para manter, tão baixo quanto razoavelmente exequível, os níveis de materiais radioativos em efluentes liberados em áreas não controladas”. A citação “tão baixo quanto razoavelmente exequível” refere-se à filosofia ALARA (As Low As Reasonably Achievable) em que se baseia a Proteção Radiológica⁽¹⁰⁾.

A Lei nº 9605, de 13 de fevereiro de 1998, dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. Esta Lei é dirigida às pessoas, jurídica ou física, em situações de descumprimento à observação dos limites constantes em leis, normas e resoluções.

O C.E.A. e o CTM - IPEN, são classificadas como Instalações Nucleares. As unidades de descontaminação, que estes dois centros mantêm, devem enquadrar-se nesta mesma classificação, embora os limites para os elementos radioativos com os quais estão contaminadas as soluções sujeitem-se à norma da CNEN 6.05 que rege as instalações radiativas.

2.5 Análise das soluções de descontaminação frente os limites federais e estaduais de emissão de poluentes

As Tabelas I e II comparam a concentração de cada componente da solução de descontaminação e os limites para descarga ao meio ambiente, estabelecidos por órgãos oficiais da federação e do estado.

O teor de U excede o limite para descarga em 5000 vezes e a D.B.O. em aproximadamente 20,7 vezes.

Qualquer uma das formas de eliminação resultaria no contato desses materiais com a biota. No entanto isto se torna inviável para qualquer uma das duas práticas de eliminação, ou seja, na forma líquida ou sólida (lamas da evaporação), porque o teor de alguns elementos e a demanda biológica de oxigênio não o permitem. Desta forma pode-se reforçar uma das proposições deste trabalho que é o da *Descarga Zero* para os líquidos gerados em atividades de descontaminação no CEA.

TABELA I - Contaminantes presentes na solução de descontaminação e valores limites para descarga, determinados pela CNEN⁽²⁾.

Solução de Descontaminação		CNEN NE - n ^o 6.05	
Elementos	Teor (mg/L)	Concentração de atividade (Bq/m ³)	Concentração de atividade (Bq/m ³)
U-total	~ 100	-	N.A. ⁽¹⁾
²³⁵ U ⁽²⁾	4,58 x 10 ⁻⁴	1,8 x 10 ⁷	3,0 x 10 ⁷
²³⁴ Th ⁽²⁾	1,41 x 10 ⁻⁹	1,3 x 10 ⁷	1,8 x 10 ⁷
Cu ²⁺	2,1	-	N.A. ⁽¹⁾
Fe _{sol}	12,5	-	N.A. ⁽¹⁾
F ¹⁻	33,8	-	N.A. ⁽¹⁾
Ni ¹⁺	1,7	-	N.A. ⁽¹⁾
D.B.O.	1.240	-	-
p H	7 - 8	-	N.A. ⁽¹⁾

⁽¹⁾ N.A. = Não se aplica

⁽²⁾ Na forma solúvel ou insolúvel

TABELA II - Contaminantes presentes na solução de descontaminação e valores limites para descarga no meio ambiente determinados por órgãos federais e estaduais.

Solução de Descontaminação		Limites de Concentração	
Elementos	Teor (mg/L)	Lei Estadual nº 997 (mg/L)	Resolução Federal CONAMA nº 20 (mg/L)
U-total (*)	~ 100	-	0,02
²³⁵ U ⁽²⁾	4,58 x 10 ⁻⁴	N.A. ⁽¹⁾	N.A. ⁽¹⁾
²³⁴ Th ⁽²⁾	1,41 x 10 ⁻⁹	N.A. ⁽¹⁾	N.A. ⁽¹⁾
Cu ²⁺ (*)	2,1	1	1
Fe _{sol}	12,5	15	15
F ¹⁻ (*)	33,8	10	10
Ni ¹⁺	1,7	2	2
D.B.O. ^(*)	1.240	60	60
pH	7 - 8	5 - 9	5 - 9

(*) Limites estabelecidos excedidos

(1) N.A. = Não se aplica

(2) Na forma solúvel ou insolúvel

3 EVAPORADOR ELÉTRICO / SOLAR

O evaporador elétrico/solar foi especialmente projetado, em coparticipação, por responsáveis pelas unidades de descontaminação do C.E.A. e C.T.M. - IPEN. O objetivo básico foi o de resolver a questão de espaço para a armazenagem de grandes volumes de soluções de descontaminação, contaminadas com urânio natural e seus produtos de decaimento bem como íons metálicos e fluoretos.

3.1 Construção do evaporador

O projeto foi idealizado de forma a permitir a construção rápida do evaporador, com custos baixos e, principalmente, para poder operá-lo de modo simples e seguro, com manutenção fácil.

Em linhas gerais o equipamento constitui-se basicamente de um corpo, tampa, bacia de contenção, suporte do corpo bem como acessórios por exemplo: sonda de nível, resistência para o aquecimento das soluções, termostato e painel de controle.

O corpo e a tampa são confeccionados com chapas de polipropileno. A tampa é constituída de uma moldura na qual é acomodado um vidro transparente e liso que permite passar a luz solar e aquecer o líquido a ser evaporado. Durante o dia, e em épocas de insolação alta, o calor solar torna o sistema bastante efetivo.

O evaporador pode também ser operado com o auxílio da energia elétrica, independentemente ou complementando a operação em que se usa a luz solar.

A bacia de contenção é confeccionada em chapa de polipropileno e é acomodada sobre o suporte, que é construído com cantoneiras de aço carbono.

A Figura 1 abaixo mostra três vistas do evaporador elétrico/solar.

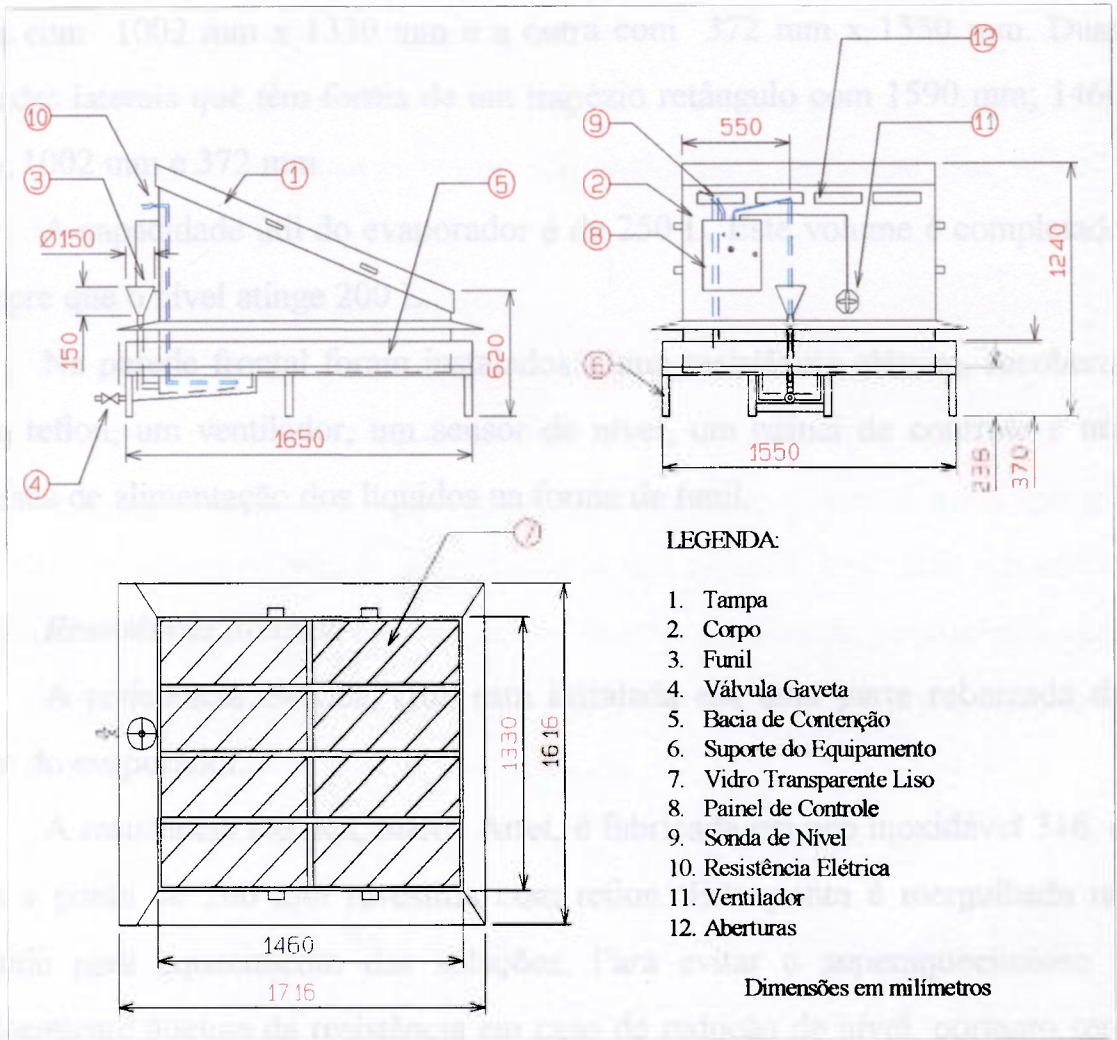


Figura 1 - Esquema do evaporador elétrico/solar para reduzir o volume de líquidos com ácido cítrico, gerados em processos de descontaminação de peças e equipamentos.

3.1.1 Detalhes técnicos de construção

Dimensões do corpo do evaporador

O corpo do evaporador, (2), confeccionado com chapas de polipropileno, com 10 mm de espessura, tem a base na forma retangular com 1330 mm x 1460 mm. As paredes frontal e posterior têm forma retangular: uma com 1002 mm x 1330 mm e a outra com 372 mm x 1330 mm. Duas paredes laterais que têm forma de um trapézio retângulo com 1590 mm; 1460 mm, 1002 mm e 372 mm.

A capacidade útil do evaporador é de 250 L. Este volume é completado sempre que o nível atinge 200 L.

Na parede frontal foram instalados: uma resistência elétrica, recoberta com teflon, um ventilador, um sensor de nível, um painel de controle e um sistema de alimentação dos líquidos na forma de funil.

Resistência Elétrica

A resistência elétrica, (10), está instalada em uma parte rebaixada da base do evaporador.

A resistência elétrica, marca Artet, é fabricada em aço inoxidável 316, e tem a ponta de 200 mm revestida com teflon. Esta ponta é mergulhada no líquido para aquecimento das soluções. Para evitar o superaquecimento e conseqüente queima da resistência em caso de redução de nível, portanto sem contato com o líquido, foi feita uma interligação com uma sonda de nível, (9), que desliga automaticamente a alimentação elétrica da resistência.

Sistema de Ventilação

O sistema de ventilação forçada, é feito com um ventilador comum,

(11), marca Ventisilva, para forçar a saída do vapor de água para o meio ambiente, pelas fendas abertas, (12), localizadas na parte frontal do sistema.

Na etapa experimental, foram feitos muitos testes de controle do nível de radioatividade do vapor emanado das soluções aquecidas e foi comprovado que não havia nenhum traço de elementos radioativos. Esses testes foram realizados pelo Laboratório Ambiental do C.E.A., em Iperó, tendo-se coletado amostras de vapor com uma bomba, modelo RAS-1, marca Eberline. Esta bomba aspira o vapor que passa por filtros que são testados para contagem de eventuais emissões radioativas em um Cintilador para partículas alfa, modelo SAC-4, marca Eberline.

Sensor de Nível

O sensor de nível, (9), é interligado com o termostato no painel de controle e permite indicar o nível mínimo de líquido presente no corpo do evaporador. Desta forma, a operação de evaporação é finalizada quando o líquido atinge um nível mínimo prefixado. O sensor é simples, construído com dois tubos de aço inoxidável 316 L, com diâmetro de 6,0 mm. Estes tubos são soldados aos dois fios terminais do termostato.

Tampa

A tampa do evaporador é de vidro transparente, inteiriço, com 10mm de espessura. Possui 1330 mm x 1590 mm e é acomodada na parte superior do corpo do evaporador sobre uma moldura fixada ao mesmo.

Painel de Controle

O painel de controle, (8), fica localizado na parte frontal do evaporador e comporta todos os instrumentos usados no equipamento, basicamente cabos

de conexão, disjuntores, chaves Liga-Desliga, sinalizadores de indicação Liga-Desliga e o termostato.

Bacia de Contenção

A bacia de contenção, (5), fica sob o corpo do evaporador e foi projetada com a finalidade de reter líquidos, que por qualquer incidente, possam vir a vazar do corpo do evaporador.

Esta bacia é confeccionada com chapa de polipropileno com 10 mm de espessura mas pode ser usada também chapa de aço inoxidável 316, com 3,0 mm de espessura. Possui base quadrada de 1616 mm x 1616 mm e bordas laterais com 130 mm de altura. A capacidade desta bacia de contenção é de 340 L.

Para retirar os líquidos que possam ser coletados, por qualquer falha eventual no corpo do evaporador, foi instalada uma válvula, (4), tipo gaveta, conectada ao rebaixo existente na base.

Suporte do equipamento

O suporte, (6), para o conjunto corpo do evaporador e bacia de contenção, foi construído com cantoneira de aço carbono 1020, 38,4 mm (1,5 pol) e foi pintado com tinta epóxi para facilitar a limpeza.

3.1.2 Classificação técnica

O evaporador do tipo elétrico-solar, descrito neste trabalho, pode operar como um evaporador que é denominado de *circulação forçada do tipo ascendente*, quando o vapor formado movimentar-se em sentido ascendente forçado por um ventilador. E pode operar sem a ventilação, sendo denominado de *circulação natural*, se a evaporação se processa naturalmente quando o fator tempo, para a redução de volume das soluções de descontaminação, não é

importante. A economia de energia no evaporador de circulação forçada pode chegar a aproximadamente 90% ⁽¹¹⁾.

3.1.3 Detalhes Operacionais

Taxa de Evaporação

A temperatura que é alcançada no interior do corpo do evaporador, por aquecimento solar ou com energia elétrica, é de $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ o que permite uma evaporação mais lenta e segura. O aumento da temperatura até 100°C , caso o corpo do evaporador seja confeccionado em aço inoxidável, poderia provocar borbulhamento da solução ácida e causar dispersão da solução sobre as paredes internas e o vidro. A limpeza da parte interna do corpo do evaporador, após o processamento de alguns milhares de litros de solução de descontaminação poderia resultar na necessidade de trocar alguns componentes.

A taxa de evaporação média, para a área do evaporador, nestas temperaturas, é de 6,25 L/h. Esta taxa média de evaporação independe do tipo de energia usada para o aquecimento das soluções, isto é energia solar ou elétrica. Naturalmente em dias quentes e com insolação abundante, a energia elétrica é usada apenas para complementar o processo ao por do sol. No inverno ou em dias encobertos a energia elétrica é preferida.

A alimentação do evaporador pode ser feita em função da taxa de evaporação. Pode ser igual ou menor que 50 L /8 h, dependendo da velocidade com que se deseja reduzir o volume das soluções de descontaminação, geradas nas unidades.

Fases existentes no processo de evaporação

Durante a operação de evaporação existem duas fases: uma do vapor de água que é a fase destilada e, a outra a da lama que é a fase concentrada.

Como a solução evaporada é ácida, a lama não pode ser armazenada em qualquer tipo de recipiente. É mais seguro, antes de retirá-la do evaporador, neutralizá-la. Para tanto a lama, ainda úmida, é misturada com cal comum. Após a neutralização, a mistura é secada dentro do próprio evaporador durante três ou quatro dias, à temperatura ambiente. Para a aeração da mistura retira-se a tampa de vidro do evaporador, sem aplicar qualquer artifício de aquecimento.

Considera-se um ciclo completo de operação o intervalo entre a alimentação inicial do evaporador, com a solução de descontaminação, até a alimentação com uma nova batelada de líquidos. Um ciclo pode demorar cerca de 20 dias, porque a alimentação para repor o volume evaporado continua até que a concentração de lama atinja uma massa de $\pm 100\text{kg}$. Por este motivo, se o volume de líquidos destinados à evaporação for muito grande, recomenda-se a instalação de dois ou mais evaporadores, embora possa ser feito o redimensionamento da unidade construída.

A redução máxima de volume depende da quantidade de sais dissolvidos na solução inicial bem como de suas propriedades químicas⁽¹²⁾.

Fator de descontaminação

O fator de descontaminação para um evaporador é determinado pela razão entre a atividade inicial da solução, A_0 , e a atividade remanescente na fase concentrada, A .

O fator de descontaminação em evaporadores de circulação forçada varia entre 10^4 e 10^5 e nos de circulação natural pode chegar a 2×10^4 . Mas estes fatores podem ser menores por causa de diversos fatores limitadores,

entre outros, a cristalização dos sais dissolvidos nas regiões mais frias do equipamento^(11,12).

A concentração de sais, não considerando o ácido cítrico, nas soluções de descontaminação é baixa, isto é 0,5 g/L, por isso não ocorre a formação de crostas por acúmulo de sais no final da evaporação, quando efetuada a $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$. No evaporador usado neste trabalho, o fator de descontaminação, para soluções contaminadas com U chega a 9.500.

Tratamento das fases da evaporação

A fase destilada, como foi citado anteriormente, não contém elementos radioativos em níveis que impeçam a sua liberação para o meio ambiente. Portanto não necessita de tratamento especial.

A fase concentrada, porém, contém todos os radionuclídeos que estavam presentes no líquido, antes da operação de evaporação. Este concentrado pode ser tratado conforme os estudos efetuados no presente trabalho.

A lama seca não é quimicamente estável porque pode ocorrer a fermentação do ácido cítrico em ambiente úmido. Portanto, após a secagem, a lama deve ser acondicionada em recipientes fechados ou ser neutralizada.

3.2 Vantagens e desvantagens do evaporador

3.2.1 Vantagens do evaporador^(5,6):

- A construção, operação e manutenção do equipamento é muito fácil;
- O evaporador tipo elétrico-solar permite economizar até 40% de energia elétrica, em épocas de insolação alta, mormente no verão;
- O fator de redução de volume do evaporador chega a quase 10;
- Pode ser aplicado a qualquer instalação industrial, ou não, que vise reduzir o volume de seus efluentes, desde que os mesmos não contenham

compostos voláteis que possam ser arrastados pelo vapor e atingir o meio ambiente;

- O evaporador proposto é versátil pois pode ser modificado adicionando-se equipamentos auxiliares como uma bomba, onde, as partes em contato com o líquido são fabricadas em teflon, para recirculação deste;

- Atualmente, o custo do evaporador descrito neste trabalho, está avaliado em aproximadamente R\$ 1.500,00, que representa entre 10 e 15% do valor de uma instalação convencional industrializada;

3.2.2 Desvantagens do Evaporador^(5,6):

- A operação é descontínua, isto é por batelada;

- O calor gerado por insolação ou energia elétrica não pode ultrapassar 60°C caso as paredes sejam de polipropileno;

- Se for necessário reduzir volumes muito grandes de solução de descontaminação, deve-se construir uma bateria de evaporadores do tipo proposto ou aumentar a capacidade do mesmo;

- Se nas operações de descontaminação forem usados ácidos mais fortes, por exemplo o ácido nítrico ou sulfúrico, a alimentação do evaporador deve ser feita de modo a manter a concentração desses ácidos em solução, em níveis tais que não reduzam a vida útil do evaporador. Estes problemas podem ser a corrosão por “tensão” do polipropileno, causado por ataque químico que é intensificado pelo calor de aquecimento. Neste caso recomenda-se pré-tratar as soluções para torná-las quimicamente menos agressivas.

4 CIMENTO PORTLAND - MATRIZ DE IMOBILIZAÇÃO

4.1 *Origens*

Os ligantes hidráulicos são pós muito finos que, misturados com água, formam uma massa cuja solidificação se dá por causa das reações químicas entre ambos.

O ligante hidráulico mais conhecido é o cimento artificial. Por este motivo é um dos materiais estruturais mais comuns e, é notório o vastíssimo campo de aplicação na construção civil convencional e, nas últimas décadas, na indústria nuclear.

A descoberta e aplicação dos ligantes hidráulicos remonta a milhares de anos e com certeza desde quando o homem descobriu as aplicações do fogo.

Nas épocas primitivas o homem usava como aglomerante, na construção de moradias e monumentos, a argila que era amassada com água e alguns tipos de gramíneas secas. Este material, porém, era corroído facilmente pela ação das águas da chuva ou desgastado por movimentos do terreno. Foi observado, no entanto, que esta massa argilosa tornava-se mais resistente quando estava mais próxima do fogo, usado em labores ou no preparado do alimento.

Fato semelhante ocorreu quando as fogueiras eram acendidas sobre locais que continham rochas calcáreas. Após a extinção do fogo, observava-se a formação de um pó, resultante da queima, que transformava-se em um material duro e resistente, quando misturado com a água da chuva. Talvez desta forma tenha começado a era dos ligantes hidráulicos, assim denominados porque reagem com a água. E a evolução através dos séculos, que teve início na era A.C., permitiu às sociedades produzirem diferentes tipos de aglomerantes, legando ao mundo moderno este conhecimento, com provas nos inúmeros monumentos históricos espalhados pelo mundo.

Atualmente conhece-se o cimento com o nome de cimento Portland que deriva de um comentário de John Smeaton, que afirmava que o cimento produzido por ele era obtido de uma massa pétreo com a mesma cor apresentada pelas rochas de calcário da ilha de Portland, Inglaterra⁽¹³⁾.

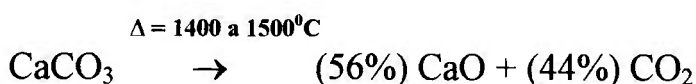
Foi Henry Le Chatelier, que em 1887, estabeleceu toda a química do cimento que se baseava nas idéias do endurecimento progressivo, causado pelas modificações do calcáreo e da argila, quando submetidos ao aquecimento. Identificou os compostos básicos, isto é como reagiam as combinações da cal com a sílica e a alumina, que davam origem aos novos compostos com a propriedade de endurecer em contato com a água.

Neste trabalho o cimento Portland foi usado para imobilizar soluções provenientes das unidades de descontaminação.

4.2 Composição química do cimento Portland

O cimento artificial é composto basicamente por uma mistura proporcional de calcário e argila que possui substâncias ricas em alumina, sílica e ferro. Esta mistura é submetida à ação do calor, em fornos horizontais de 1300⁰C a 1400⁰C, que lhe confere o tom acinzentado, e posteriormente é reduzida a pó muito fino e bem homogeneizada.

O calcário é o carbonato de cálcio (CaCO₃), que é retirado da natureza com impurezas de óxido de magnésio. A calcita, que é o calcáreo puro, decompõe-se sob a ação do calor da forma seguinte:



A argila é constituída de silicato de alumínio hidratado e pode conter ferro e outros minerais em doses menores. A ação do calor decompõe a argila

em óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos em menores quantidades.

Durante a queima os componentes das matérias primas reagem entre si, dando origem a compostos novos que se aglomeram em pedaços maiores denominados *clínquer* (em inglês *clinker* = um resíduo fundido, não combustível, que resulta da combustão de determinado carvão).

Dependendo das proporções de calcário e argila, usadas na queima, após a evaporação da água e do anidro carbonico, o clínquer tem uma composição química básica que pode ser resumida da forma seguinte:

- teor de CaO entre 60 e 67%
- teor de SiO_2 entre 17 e 25%
- teor de Al_2O_3 entre 3 e 8%
- teor de Fe_2O_3 entre 0,5 e 6%

A estes compostos somam-se os metais de magnésio, manganês, fósforo, metais alcalinos e os sulfatos. Mas, em resumo, a clinquerização permite a cristalização dos componentes em elementos mais ou menos individuais e cujas quantidades são calculadas por método desenvolvido por R.H.Bogue, em 1929, e mantido até hoje como uma primeira aproximação. Na verdade estes compostos não são puros, portanto a composição é chamada de *potencial* porque no cálculo se supõe que só o clínquer está cristalizado e que os compostos formados são puros, sem nenhum outro átomo estranho. Este mesmo cálculo foi aperfeiçoado mais tarde por Lea e outros estudiosos, com o intuito de conhecer qual seria o equilíbrio melhor entre os insumos básicos usados na queima⁽¹⁴⁾.

A Tabela III mostra os quatro elementos potenciais do clínquer e a faixa percentual em que normalmente estão presentes.

Atualmente a fabricação do cimento Portland é muito variável, dando origem a diversos tipos de cimento, e na moagem final são adicionados de 2 a

3% , em massa, de gesso (CaSO_4) que se destinam a regular o tempo de endurecimento do clínquer moído, quando misturado com água. A adição de gesso evita também o endurecimento precoce, parcial ou total, por causa da umidade que possa atingir o material durante a armazenagem do cimento ensacado, antes de sua aplicação como aglomerante em alguma obra.

Tabela III - Principais compostos do clínquer conforme a notação de Bogue e as quantidades freqüentemente encontradas no cimento Portland nacional⁽¹⁵⁾.

Composição	Denominação	Abreviação	Massa (%)
$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	Silicato tricálcico	C_3S	45 - 60
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	Silicato dicálcico	C_2S	15 - 30
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico	C_3A	6 - 12
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferroaluminato tetracálcico	C_4AF	6 - 8

Fazem parte da composição química desses diversos tipos de cimento fabricados na atualidade, outras matérias-primas como as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e carbonáticos, moídos até um estado de pó fino, que podem ser misturados ao clínquer⁽¹⁵⁾.

Esses compostos são conhecidos no mercado como “filler” (materiais de preenchimento) e são minerais geralmente usados para melhorar algumas qualidades mecânicas após a solidificação, ou baratear o cimento, ou ambos.

Muitos outros fatores concedem à mistura de cimento e água, as propriedades desejáveis. Entre elas, a qualidade da água, a finura dos grãos de cimento, o calor de hidratação e as reações químicas entre os compostos.

4.3 Composição química do cimento Portland CP II F-32

O cimento, usado no presente trabalho, pode ser encontrado no mercado e tem a denominação de cimento Portland CP II F-32. A Tabela IV mostra a

composição deste cimento.

Faz parte da análise do cimento a determinação de resíduos insolúveis e a perda ao fogo. O resíduo insolúvel é uma parte inerte do cimento que não é hidratada e as normas limitam o teor do mesmo para evitar fraudes, como adição de substâncias inertes que barateariam o valor do produto final. A perda ao fogo é uma característica estudada na química do cimento que resultou em dados interessantes. Foi verificado que, quanto maior a massa de cimento correspondente a perda ao fogo, mais baixa é a resistência do produto final em idades mais avançadas⁽¹³⁾.

Tabela IV - Composição básica do cimento Portland CP II F-32⁽¹⁷⁾.

Composto	Massa (%)
CaO	62,40
SiO ₂	19,90
Al ₂ O ₃	5,96
Fe ₂ O ₃	3,60
SO ₃	2,62
MgO	1,26
CaO - livre	1,10
K ₂ O	0,88
Álcalis (em Na ₂ O)	0,68
Na ₂ O	0,10
Resíduo insolúvel	0,66
Perda ao fogo	3,10

4.4 Pasta de cimento e o fator água-cimento

A pasta de cimento resulta da mistura do cimento Portland e água. A densidade média é de 2,2g/cm³.

Para que uma certa quantidade de cimento possa ser totalmente hidratada é necessária uma quantidade mínima de água.

Alguns trabalhos já foram publicados, dos quais destaca-se aqui o realizado por Zakon e colaboradores⁽¹⁶⁾, que desenvolveram um sistema matemático para calcular o fator água-cimento, à partir da composição potencial de Bogue. Este cálculo é feito com base nas reações de hidratação dos componentes majoritários das misturas de cimento, isto é C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . A média entre os fatores encontrados pelos autores resulta numa razão A/C igual a 0,3875. Este fator água - cimento, quimicamente estequiométrico, permite a total hidratação do cimento considerando-se apenas as pastas. A adição de outros compostos nesta pasta, modificam a razão A/C para valores maiores ou menores. Sabe-se no entanto que a mistura física entre o cimento e a água, com este fator, é muito difícil. Tecnicamente usa-se sempre uma quantidade maior de água para garantir a total hidratação do cimento.

Naturalmente as qualidades físicas da pasta endurecida serão modificadas à medida que esta razão A/C eleva-se para valores acima de 0,40. Quanto maior a quantidade de água, maior será a sobra dessa água que, ao longo do tempo, é usada para a hidratação tardia de grãos de cimento. O excesso resulta na formação de espaços, não ocupados pela cristalização do cimento, que dão origem aos vazios (bolhas) aprisionados na massa solidificada e aos poros, comunicantes ou não, com a superfície externa do monolito.

De um modo geral, os compostos anidros presentes no clínquer, quando postos em contato com a água reagem com ela, formando um sistema formado por produtos hidratados estáveis, que se cristalizam e se entrelaçam à medida em que se formam, conferindo elevada resistência ao sistema. Isto é resultado das combinações entre cálcio, sulfato, aluminato e hidroxilas que, em poucos minutos, desenvolvem os primeiros cristais aciculares de sulfoaluminato de

cálcio hidratado, chamado etringita; em algumas horas aparecem grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrosos de hidratos de disilicato de cálcio, que preenchem os espaços vazios anteriormente ocupados pela água e pelas partículas dissolvidas de cimento.

A Figura 2 mostra alguns produtos da reação do cimento e água e formação de cristais que conferem, ao longo do tempo a rigidez à mistura. As áreas da figura na cor azul referem-se a água e poros.

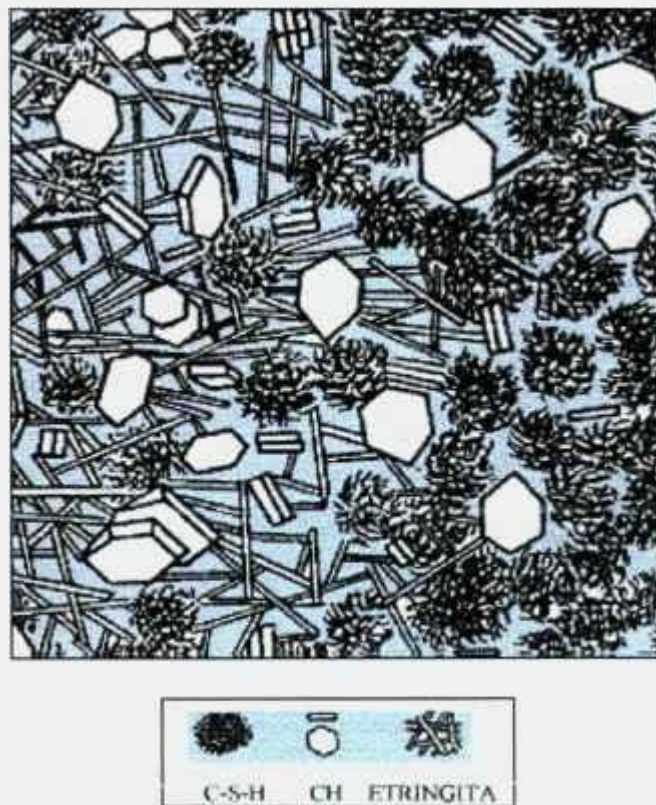


Figura 2 – Representação dos constituintes básicos na formação da pasta de cimento Portland⁽¹⁷⁾.

4.5 Hidratação do cimento

Segundo Mehta⁽¹⁸⁾, há duas teorias que tentam explicar o mecanismo de hidratação do cimento. A primeira considera que a hidratação ocorre por

dissolução direta dos compostos anidros, em seus constituintes iônicos, formando uma solução supersaturada de hidratos que se precipitam por causa da solubilidade baixa. A segunda teoria, conhecida por topoquímica ou hidratação no estado sólido, supõe que as reações ocorrem diretamente na superfície dos compostos anidros de cimento, sem que passem para a solução.

Estudos realizados com microscopia eletrônica, mostraram que o mecanismo por dissolução direta parece ser dominante nas primeiras fases da hidratação. Nas fases mais avançadas, quando a mobilidade iônica na solução diminui, a hidratação do cimento residual anidro pode ocorrer por reações no estado sólido.

Este processo envolve uma série de reações químicas exotérmicas que ocorrem simultaneamente, porém cada uma delas com velocidades que variam ao longo do tempo. A velocidade de hidratação do aluminato é bem maior que a do silicato, cabendo a cada um papéis distintos no desenvolvimento de algumas propriedades físicas do cimento. Ao aluminato atribui-se a perda da consistência e o tempo de pega da pasta fresca, enquanto que do silicato atribui-se o desenvolvimento da resistência mecânica em idade mais avançada.

As Figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, de forma esquemática, a evolução da hidratação e da resistência mecânica dos constituintes maiores do cimento Portland, em função do tempo.

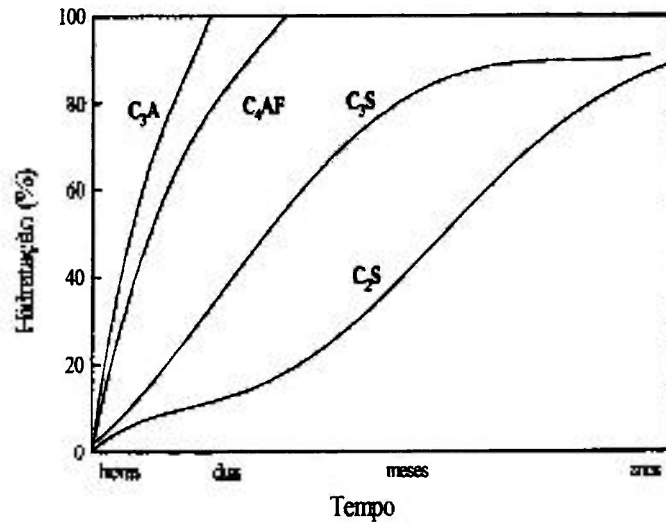


Figura 3 - Esquema da evolução do grau de hidratação dos compostos do cimento Portland comum⁽¹⁹⁾.

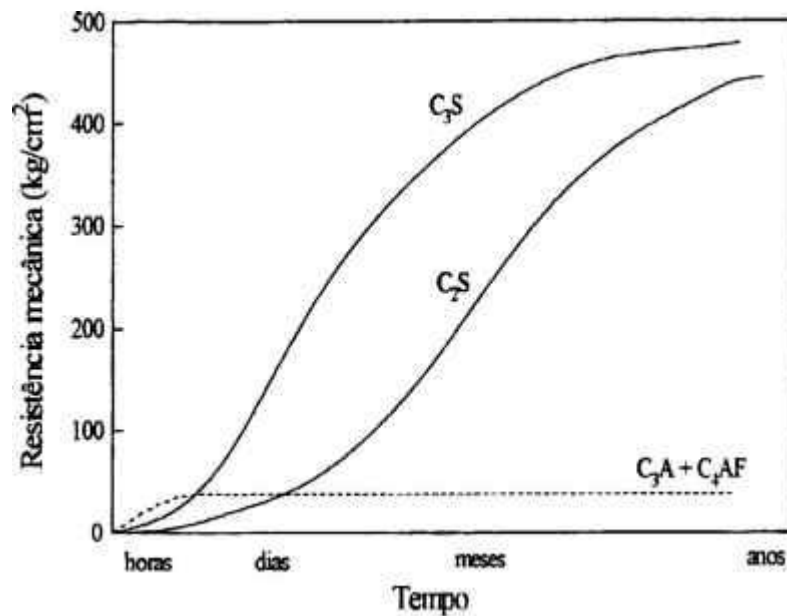


Figura 4 - Esquema da evolução da resistência mecânica dos compostos do cimento Portland comum⁽¹⁹⁾.

4.6 Pega

Denomina-se *pega* o processo de endurecimento gradativo da pasta de cimento. É portanto a passagem do estado pastoso ao estado sólido, isto é, ocorre a perda da plasticidade. As reações do cimento com a água são

exotérmicas portanto existe geração de calor durante a pega. Dependendo do teor de água usado na mistura, o tempo que dura esta passagem pode se estender ou reduzir.

A evolução das propriedades mecânicas com o tempo, que decorre entre um estado e outro, pode ser medida pelo método inventado por Louis Vicat. Com este método mede-se a resistência da pasta de cimento por penetração de uma agulha com 1mm^2 de secção, sob a ação de um peso de 300g. Originalmente os corpos de prova usados para este ensaio eram troncos de cone. Hoje, porém, são usados corpos de prova cilíndricos com altura de 40 a 50mm e diâmetro de 50mm.

4.7 Tempo de pega

O *tempo de pega* é o intervalo em que a pasta transforma-se em uma massa sólida que perdeu a plasticidade e que não se deforma a ponto de poder ser moldado em outro recipiente daquele que se encontra.

Denomina-se *início de pega* o tempo decorrido entre o instante do contacto do cimento com a água e o instante em que ocorre a perda parcial da plasticidade. *Fim de pega* é o estado em que a pasta não é mais deformável quando se aplica cargas pequenas por ter-se transformado numa massa rígida.

Estes tempos, medidos com o auxílio do aparelho de Vicat, correspondem respectivamente à penetração quase total da agulha que para a 1mm da base da amostra e à situação em que a agulha não penetra mais.

Além deste tempo de fim de pega, a pasta continua adquirindo maior resistência pois, como foi visto anteriormente, parte dos compostos químicos continua a reagir com a água remanescente nos poros. Para averiguação desse efeito, pode-se assumir vários tempos além de tres dias, após os quais a pasta endurecida deverá apresentar determinada resistência que é mais elevada que

no momento do fim de pega, porque é capaz de suportar cargas bem maiores que 300g.

O tempo de pega não é afetado, quando na pasta é introduzido algum material sólido quimicamente inerte, com o intuito de imobilizá-lo neste tipo de matriz. Esta é uma prática comum quando se introduz, areia e pedras britadas conhecidos como agregados, para produzir a argamassa se for adicionada apenas areia, ou o concreto quando ambos forem usados.

Porém, se no lugar do sólido deseja-se misturar à pasta, um composto químico na forma sólida ou líquida, com certeza o mesmo afetará as reações de hidratação do cimento. Portanto afetará o tempo de pega. Neste caso, deve-se procurar modificar a evolução das reações entre a água, o cimento e o composto químico de tal forma a obter um tempo de pega ideal.

A modificação desejada deve ser cuidadosamente estudada. Hoje são usados aditivos químicos, que inibem a ação do composto em questão, que são conhecidos na engenharia civil como *aceleradores* ou *retardadores* de pega.

4.8 Aditivos aceleradores e retardadores de pega

4.8.1 Origens

Talvez tenham surgido junto com a própria descoberta dos aglomerantes hidráulicos, porque foram encontrados vestígios de banha, leite ou sangue nas argamassas de cimento usadas em obras civís da antiguidade⁽¹³⁾.

A comercialização dos aditivos começou por volta de 1910⁽¹³⁾. Paralelamente com a aplicação dos aglomerante hidráulicos foi desenvolvida a pesquisa de novos materiais de construção, para fins mais específicos. Em 1938, nos Estados Unidos da América, observou-se que certos aditivos melhoravam as propriedades do concreto no inverno. Reduziam o aparecimento de fissuras ou trincas, resultantes do congelamento da água

contida em bôlhas ou poros dentro da matriz cimentícia. Já em 1960, o mercado alemão comercializou aproximadamente 360 aditivos para o cimento.

Atualmente existe uma infinidade de tipos de aditivos que podem ser usados como agentes incorporadores de ar, agentes redutores de água, agentes tenso-ativos, impermeabilizantes e aceleradores ou retardadores de pega. Cada um favorece de alguma forma uma característica na enorme cadeia de reações de hidratação, durante a mistura de cimento - água - agregados, durante a pega e após a pega.

4.8.2 Características mais evidentes

Os aditivos aceleradores ou retardadores de pega, são compostos solúveis em água que atuam quimicamente nas reações água - cimento, modificando a solubilização dos componentes do cimento e conseqüentemente a velocidade de ocorrência das reações. A sua influência é complexa e muitas vezes de tão difícil explicação como as próprias reações de hidratação do cimento.

Logo que se adiciona água ao cimento em pó, as reações de hidratação do cimento provocam a dissolução dos sulfatos, álcalis e o hidróxido de cálcio (proveniente da hidratação do C_3S) e a cal livre, que saturam essa água. A introdução de algum tipo de aditivo introduz uma modificação na “comunicação” entre os compostos dissolvidos, portanto altera as reações.

Sempre que ocorrem as modificações no tempo de pega verifica-se que a resistência mecânica a longo prazo é afetada. Quanto mais lenta é a pega mais elevada e a carga que o cimento hidratado pode suportar, em idades mais avançadas. Isto pode ser explicado de maneira muito simples. Quanto maior o tempo em que a cristalização dos compostos de cimento ocorrer e ocupar naturalmente o espaço reservado para cada um, maior será a perfeição da rede. Quanto menor o tempo de pega, o número de centros de cristalização é maior

e o crescimento dos cristais será desordenado dando origem a redes cristalinas mais fracas⁽¹⁴⁾.

4.8.3 Mecanismos envolvidos

A velocidade em que ocorre a pega depende da solubilidade dos componentes anidros, ou melhor da velocidade com que reagem com a água. Se existirem outros íons presentes na água, a solubilidade dependerá da natureza e da concentração dos mesmos. Os íons que diminuem ou impedem a solubilidade dos aluminatos são chamados de retardadores de pega e aqueles que precipitam o íon cálcio, impedindo portanto a hidratação dos aluminatos, são também retardadores, mas os que originam hidróxidos mais solúveis do que os de cálcio (que é o caso dos álcalis) são aceleradores de pega. Por este motivo muitos sais que retardam a pega, em determinadas doses, podem acelerá-la em doses mais elevadas (por exemplo: brometo de cálcio, nitrato de cálcio, carbonato de sódio, cloretos etc)⁽¹³⁾.

Há outro tipo de minerais ou substâncias orgânicas, que retardam a pega, mesmo em doses muito pequenas. Quando o teor é elevado, a pega pode até ser impedida durante muito tempo. Pode-se citar como exemplos os fosfatos, boratos, açúcares, ácidos úmicos etc. Parece que neste caso, as partículas desses minerais ou compostos orgânicos são adsorvidas pelos grãos de cimento, formando uma camada protetora, que impede o contacto com a água^(13,20).

O gesso, adicionado ao clínquer, acelera a velocidade de dissolução da alumina, portanto é um retardador de pega para o C₃A. Os álcalis aceleram a hidratação de todos os compostos com rede sílico-aluminosa. Os cloretos como o cloreto de cálcio, em quantidades < 1%, em massa de cimento, impede a dissolução da alumina mas em doses maiores pode agir sobre o óxido de cálcio.

Tantos outros compostos poderiam ser discutidos mas, como citam alguns estudiosos^(13,20), observa-se que os aditivos aceleradores ou retardadores de pega agem sobre os ácidos fracos (ácido alumínico e ácido silícico) e sobre a base (hidróxido de cálcio), formados durante a hidratação do cimento. O ácido do aditivo acelera a dissolução do hidróxido de cálcio quando o sal de cálcio correspondente é solúvel - então age como acelerador. Este mesmo ácido pode retardar a dissolução, se o sal de cálcio for insolúvel. Pode ainda, o ácido citado, retardar a dissolução dos aluminatos e dos silicatos, se o pH da água usada for muito alcalino.

Os aceleradores de pega são normalmente usados em obras que exigem urgência, por exemplo para alcançar estanqueidade numa determinada junta. Cita-se como exemplos os aceleradores mais conhecidos: a amônia, o aluminato de sódio, o carbonato de sódio, os cloretos de ferro, cálcio, sódio ou amônio, os silicatos e os hidróxidos alcalinos.

Os retardadores de pega são comumente aplicados para combater o calor gerado durante a hidratação do cimento, ou retardar o tempo de pega entre outros. Os retardadores mais comuns são: os ácidos hidroxicarboxílicos (como o ácido cítrico), hidratos de carbono, sais de zinco, cobre, chumbo e magnésio.

4.9 Porosidade

Durante o processo da hidratação é criado um sistema formado basicamente pelos hidratos em geral, denominados coletivamente como gel, pelos cristais de Ca(OH)_2 , por alguns constituintes menores, cimento não hidratado e pelos poros capilares, ou seja, os espaços que não foram preenchidos pelos componentes sólidos do cimento hidratado. Esses poros são os principais responsáveis pela permeabilidade da pasta de cimento endurecida

e por sua vulnerabilidade às mudanças climáticas exercendo, portanto, papel importante na durabilidade do concreto.

Quanto maior for a razão A/C maior será o tempo para que os produtos da hidratação reduzam o volume de vazios, portanto a porosidade do produto final é mais elevada com o aumento do teor de água na mistura como já foi citado no item 4.3.

A medida da porosidade do cimento solidificado, que pode ser feita com diferentes técnicas, é básica para certas estruturas. Na área nuclear, quando são construídas barragens de repositórios, para manter elementos radioativos durante centenas de anos, ela é um dos itens mais importantes quando se analisa, por exemplo, a difusão de radionuclídeos⁽¹⁷⁾. Em monolitos de cimento em que se tenha imobilizado rejeitos radioativos, a porosidade deve ser a menor possível, para reduzir a probabilidade de lixiviação, ou seja a transferência para o meio ambiente por meio da água, dos elementos radioativos.

A porosidade figura como uma das características físicas mais importantes nas fases de transporte de rejeitos radioativos imobilizados em matrizes de cimento, armazenagem e deposição final em repositórios.

4.10 *Trabalhabilidade*

A trabalhabilidade é uma propriedade associada à misturas frescas de cimento com água e agregados. Esta propriedade é medida pela consistência, mas é de difícil conceituação porque envolve outras propriedades como textura e foi definida por vários pesquisadores de renome como⁽²⁰⁾ :

- *Blanks, Price, Russel e Vidal* “trabalhabilidade é a facilidade com que um dado conjunto de materiais pode ser misturado para formar o concreto

e, posteriormente, ser transportado e colocado com um mínimo de perda de homogeneidade”.

- *Lea e Desh* “trabalhabilidade é a facilidade com que o material concreto flui enquanto, ao mesmo tempo, fica coerente e resistente à segregação”
- *Troxell e Davis* “trabalhabilidade é o conjunto de propriedades que englobam facilidades de colocação e resistência à segregação”.

No presente estudo, a trabalhabilidade é definida como a facilidade de se misturar cimento, água e soluções de descontaminação que contêm agentes retardadores ou aceleradores de pega, de modo a formar uma pasta plástica e homogênea que não se segregue durante a moldagem dos corpos de prova. Essa trabalhabilidade não foi medida com aparelhos nem métodos especiais como ensaio de escorregamento, sem ou com limitações, abatimento do tronco de cone etc, porque os mesmos são mais indicados para misturas consistentes que são compostas por pastas e agregados (miúdos, areia, ou grãos, brita).

4.11 Cura

O estado em que é mantido um corpo de prova ou uma obra, entre o instante da mistura e o teste para averiguar alguma das propriedades físico-químicas, é denominado cura.

Esta cura pode ser feita em diferentes ambientes. Úmido, submerso ou selado. No primeiro caso a mistura, após a solidificação, é retirada do molde e mantida em câmara úmida. No segundo caso, o corpo de prova também tirado do molde, é mantido submerso em água contendo hidróxido de cálcio. No terceiro caso, que foi usado no presente trabalho, a mistura é mantida no molde, selado, até o momento do ensaio. Nos três casos a temperatura ambiente pode variar entre 20°C e 27,5°C⁽¹³⁾.

4.12 Resistência mecânica

A resistência mecânica é uma das características físicas mais importantes do cimento endurecido, e serve para distinguir um tipo de cimento do outro bem como a integridade da obra construída, a esforços mecânicos.

Os primeiros ensaios de resistência foram feitos em pastas, mas por causa de dispersões observadas, que podem ser causados por vários fatores como tipo de cimento, finura de grãos, preparação das amostras, o método foi substituído por ensaios em argamassas, mantidos até hoje.

A norma brasileira ABNT NBR - 7215⁽²¹⁾ determina que argamassas produzidas com cimentos Portland 32, água e areia normal (na razão 1:3), devem apresentar uma resistência à compressão, no mínimo de 32MPa (320kgf/cm²) até 28 dias de cura, considerando uma razão A/C = 0,48.

No presente trabalho foram ensaiadas pastas cujas resistências são menores, visto que os agregados como a areia dão maior resistência às mesmas. Este ensaio permitiu determinar a variação da resistência entre misturas com diferentes teores de soluções de descontaminação.

5 PROCESSOS DE DESCARBOXILAÇÃO

5.1 Propostas de tratamento para as soluções de descontaminação

As soluções de descontaminação, antes da evaporação, ou as lamas resultantes da evaporação, contêm alto teor de ácido cítrico e impedem o processo químico de pega do cimento, que foi escolhido como matriz de imobilização.

Para reduzir esse efeito sobre a pega, poder-se-ia misturar, à pasta de cimento, pequenas quantidades de soluções ou de lama neutralizada, o que é economicamente inviável. Este procedimento resultaria numa quantidade muito grande de embalados e o problema de espaço físico para armazenagem, não seria resolvido.

Encapsular as lamas, com alto teor de ácido cítrico, é outra proposta de tratamento embora também seja problemática porquanto as lamas neutralizadas com cal sofrem degradação biológica, por interação com a umidade do meio ambiente, que causa crescimento de fungos. Se não forem neutralizadas com cal, o encapsulamento de soluções ácidas causaria corrosão muito rápida do recipiente e, além disso, a otimização do espaço para armazenagem dos líquidos continuaria não resolvido.

Uma das formas encontradas para anular a influência do ácido cítrico na matriz de cimento, para poder imobilizar grandes quantidade de solução de descontaminação ou evitar a degradação das lamas à longo prazo, foi o da destruição da molécula de ácido cítrico pelo método químico da descarboxilação^(22,23). Neste caso, forma-se o carbonato de sódio (Na_2CO_3), que age como acelerador em vez de retardar o processo de pega.

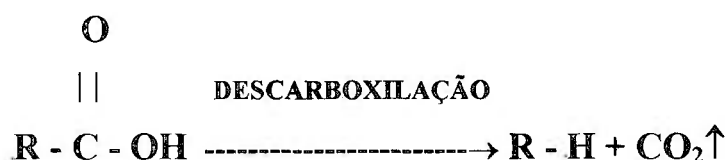
A destruição química da molécula de ácido cítrico pode ser feita seguindo-se vários métodos, porém existe um no qual justamente se forma o Na_2CO_3 .

O método escolhido foi o desenvolvido por Dumas^(23,24), por ser simples e porque os reagentes que participam das reações são baratos e podem ser encontrados facilmente no comércio.

5.2 Como ocorrem as reações de descarboxilação

As reações em que os ácidos carboxílicos perdem uma ou mais moléculas de dióxido de carbono (CO_2), são denominadas de reações de descarboxilação.

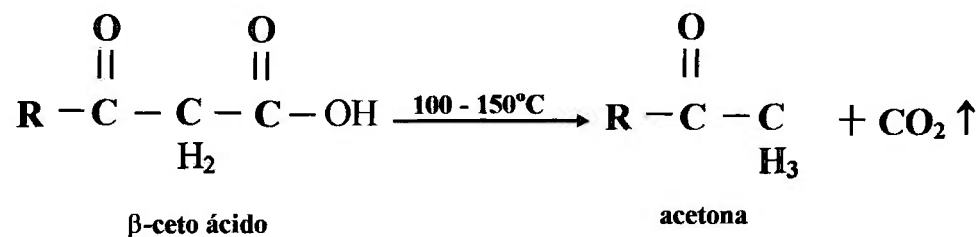
Os ácidos carboxílicos caracterizam-se por possuir um ou mais grupos carboxila, (-COOH), em sua molécula. A reação básica pode ser representada por:



A estabilidade excepcional do dióxido de carbono, gerado nesta reação, indica que a descarboxilação da maioria dos ácidos é exotérmica. Na prática, a reação não é sempre fácil ser completada. Alguns grupos especiais usualmente têm que estar presentes na molécula para que ocorra a descarboxilação.

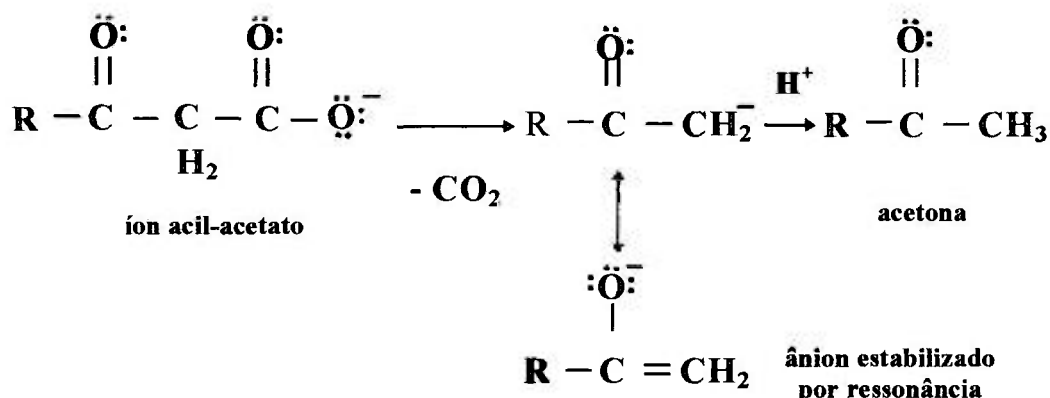
Os ácidos cujas moléculas têm um carbono removido do grupo de ácido carboxílico, chamados β -ceto ácidos, descarboxilam prontamente quando aquecidos num intervalo de temperatura entre 100 e 150°C. Alguns β -ceto ácidos descarboxilam lentamente mesmo à temperatura ambiente.

A reação abaixo mostra o processo de descarboxilação de um β -ceto ácido com a formação da acetona sob ação do aquecimento:



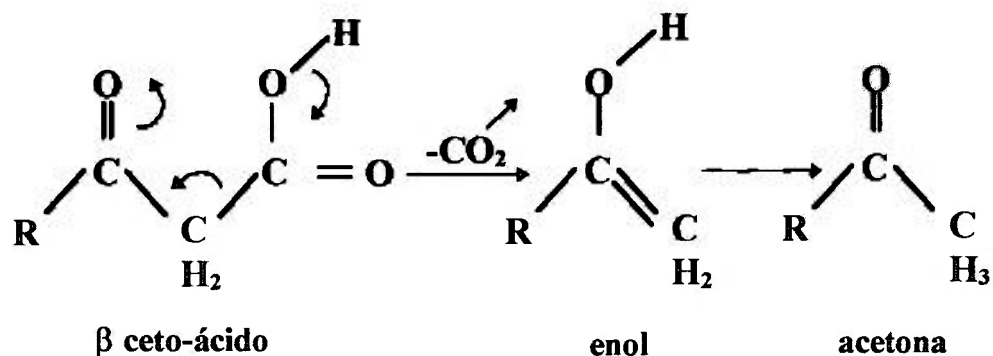
Existem duas razões para que esta reação de descarboxilação ocorra facilmente:

1. Quando o íon carboxilato é descarboxilado, forma um ânion estabilizado por ressonância, como mostra a reação abaixo:



Este ânion estabilizado é muito mais estável que o ânion RCH_2^- , que poderia ser produzido pela descarboxilação de um ânion de ácido carboxílico ordinário.

2. Quando o próprio ácido carboxílico se descarboxila, pode fazê-lo ficando constantemente num estado de transição cíclica de seis elétrons, como pode ser visto na reação seguinte:



Esta reação produz diretamente um enol e impede o aparecimento de um intermediário aniônico. Ocorre então um processo conhecido na química como tautomeria. A tautomeria é um caso de isomeria que em uma mesma substância orgânica pode reagir segundo duas fórmulas diferentes, uma das quais apresenta maior estabilidade. Nesta reação a metil- acetona, mais estável, é um tautômero do enol.

Em condições forçadas, isto é aquecimento, os mecanismos das reações de descarboxilação não são bem conhecidos. Neste caso, apenas é possível constatar a efetiva transformação, por descarboxilação, dos ácidos carboxílicos nas soluções que contêm ácido cítrico, quando a solução resultante conduz a um estado químico que anteriormente era indesejado na mistura com o cimento.

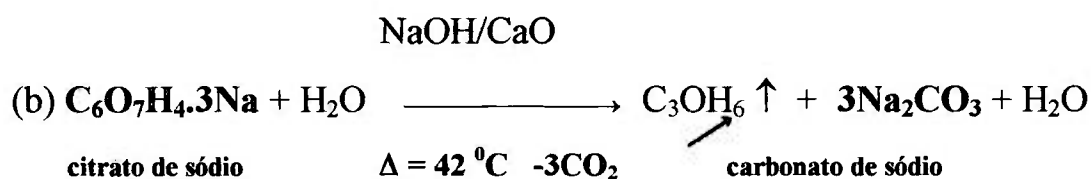
5.3 Método de Dumas

O método de Dumas segue as mesmas reações químicas exemplificadas no item 5.2. Este método permite destruir quimicamente a molécula do ácido cítrico que, junto com os carboxilatos, compostos iônicos que diminuem a solubilidade dos aluminatos e também precipitam o Ca e o Mg, constituintes principais do cimento, impedem a hidratação do mesmo.

A descarboxilação baseada no método de Dumas envolve duas etapas:

1. Neutralização da solução cítrica, com hidróxido de sódio e;
2. Adição de cal sodada e aquecimento da solução neutralizada para completar o processo.

As reações correspondentes, neste caso, podem ser resumidas da forma seguinte:



5.4 Como foi aplicado o método de Dumas no presente trabalho

Os primeiros testes foram feitos em escala de laboratório com soluções simuladas (preparadas em laboratório) e depois com as soluções reais (geradas em de um processo de descontaminação).

Despejou-se um litro de solução aquosa contendo 75 g de ácido cítrico, em um bequer de vidro com 3 L de capacidade.

Inicialmente a solução foi neutralizada adicionando-se 46 g de NaOH e agitando-se a mistura.

Em seguida, sobre um aquecedor/agitador magnético, foi aquecida até 42°C sob constante agitação com o auxílio de uma barra magnética. Após atingir a temperatura desejada, adicionou-se a cal sodada (46,8 g de NaOH + 65,6 g de CaO), mantendo-se a mistura nesta temperatura por 15min.

Este procedimento simples resulta na formação do carbonato de sódio, $3\text{Na}_2\text{CO}_3$, como mostra a reação química correspondente à etapa (b) do item 5.3.

Os carbonatos são geralmente inócuos no cimento mas formam ligações fortes com a pasta de cimento⁽²⁵⁾. Observou-se que ao misturar a solução descarboxilada na pasta de cimento, este carbonato acelera significativamente a pega. Apesar de existirem, em reduzidas quantidades, outros compostos nestas soluções descarboxiladas este fato precisa ser melhor estudado quanto à química envolvida no processo.

Muitos sais, como o Na_2CO_3 , em altas doses aceleram a pega do cimento porque originam hidróxidos mais solúveis que o cálcio⁽¹³⁾.

Os compostos de carbono, como a acetona (que evapora), C_3OH_6 , aldeídos e água, formados no final da reação química, são considerados secundários e não tem influência sobre o processo de pega do cimento.

As soluções descarboxiladas, obtidas pelo processo de Dumas, são estáveis por longos períodos de tempo, quando armazenadas de forma adequada.

Os resultados com as soluções reais foram semelhantes. Os íons de urânio, o flúor e os outros elementos, pouco interferem nos processos de descarboxilação.

5.5 Variações do método de Dumas

Foi introduzida uma modificação no processo de descarboxilação que segue a Lei de Dumas, quanto ao teor de reagentes (hidróxido de sódio e cal sodada) e temperatura, para verificar se: (a) o processo é viável para quantidades menores de reagentes e temperaturas mais elevadas (55°C e 65°C) e (b) se a redução de reagentes provocaria um tempo de pega mais próximo do tempo de pega final de pastas puras (aproximadamente 5h).

Foram usadas diferentes quantidades, em massa, de soda bem como de cal sodada. Essas quantidades foram gradativamente reduzidas de um mesmo

valor percentual. Os testes foram feitos para as três temperaturas e os resultados foram semelhantes.

As soluções resultantes foram imobilizadas em pastas, com as relações água/cimento de 0,4 ; 0,5 e 0,6. O teste de pega foi aplicado em todas as misturas, em três amostras para cada composição.

Os tempos de pega finais médios para as diferentes misturas mantiveram-se muito curtos, entre 20 e 50 minutos. Este tempo de pega não é adequado para instalações industriais porque é muito rápido.

Portanto este estudo demonstra que quantidades menores de reagentes permitem promover as reações de descarboxilação, porque ela é irreversível, mas, o efeito no cimento não é modificado. Mesmo diminuindo os custos do processo de descarboxilação o benefício não é adequado.

A explicação provável, da ocorrência dessas reações ocorrerem, é que alguns ácidos, no caso o ácido cítrico, sofre descarboxilação sob efeito de aquecimento à partir de 42^oC, e porque as reações são irreversíveis, uma vez iniciado o processo. O aquecimento, aplicando-se temperaturas como 55^oC ou 65^oC, não modifica o desenvolvimento da descarboxilação, apenas acelera-o e neste caso reduz o tempo mas, encarece o processo.

6 METODOLOGIA

6.1 Características da solução de descontaminação

Ao final de um processo de descontaminação de metais e plásticos, a solução de descontaminação contém, urânio natural (U_{nat}), na forma de UO_2F_2 e seus produtos de decaimento como tório, ^{234}Th , íons metálicos como cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{+}), ferro (Fe^{2+}), íons fluoreto (F^{1-}), resultantes da hidrólise do hexafluoreto de urânio (UF_6) e alto teor de ácido cítrico. A concentração salina média final da solução é de 75,5g/L.

A Tabela V mostra a concentração média de cada elemento, determinada por análises dessas soluções em diversas tarefas de descontaminação.

TABELA V - Contaminantes presentes na solução de descontaminação.

Contaminante	Teor (mg/L)
U_{total}	100 ± 20
$^{235}U^{(1)}$	$(4,58 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
$^{234}Th^{(1)}$	$(1,41 \pm 0,03) \times 10^{-9}$
Cu^{2+}	$2,1 \pm 0,02$
Fe_{sol}	$12,5 \pm 0,13$
F^{1-}	$33,8 \pm 1,35$
Ni^{1+}	$1,7 \pm 0,02$
D.B.O.	$1.240 \pm 49,6$
p H	$7,5 \pm 0,5$

(1) Na forma solúvel ou insolúvel

Para determinar o teor de cada elemento presente nas soluções de descontaminação, foram usados vários métodos de análise:

6.1.1 Análise por ativação com nêutrons epitérmicos

A análise por ativação teve por objetivo determinar a quantidade de urânio total e de seus produtos de decaimento. Estes elementos têm uma seção de choque elevada para nêutrons epitérmicos e quando ativados eles emitem radiação gama característica para cada elemento.

A irradiação foi feita no Reator IEA-R1 pertencente ao IPEN.

Neste método a solução e um padrão são irradiados dentro de um cilindro confeccionado com cádmio e este, por sua vez, é acondicionado dentro de um recipiente de polietileno. A embalagem final segue por via pneumática até uma das regiões próximas ao caroço do reator. O fluxo de nêutrons no dia da irradiação foi de 5×10^{12} n/cm²/s.

Após a irradiação a solução foi retirada dos recipientes e colocada em espectrômetro gama, tipo poço, na Divisão de Monitoração Ambiental, NPA, IPEN, para determinar a massa dos elementos requeridos, em comparação com o padrão.

6.1.2 Potenciometria

Para determinar o teor de íons fluoreto e o grau de acidez, pH, foi usado o método da potenciometria com eletrodo de íon-seletivo.

Neste método uma alíquota da solução é colocada em um bequer de plástico e diluída, na proporção 1:1, com uma solução tampão específica para ajuste da força iônica (TISAB = Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Esta solução tampão contém o complexante 'ácido ciclohexil dinitrilo tetracético', mais conhecido como CDTA (Ciclohexil Dinitril Tetracetic Acid). Usa-se também uma outra solução tampão para manter o pH em 5,3, composta por ácido acético e acetato de sódio.

Agita-se a solução com o auxílio de uma barra magnética, recoberta com Teflon, e mergulha-se o eletrodo indicador de íons fluoreto e o eletrodo de

referência (calomelano) e, após estabilizar o sistema por aproximadamente 3min, faz-se a leitura do potencial em unidades de mV (miliVolts).

O resultado obtido na medida é interpolado numa curva de calibração, previamente determinada com padrões, nas mesmas condições de análise das amostras, obtendo-se desta forma a concentração de íons fluoreto da amostra.

A medida do pH foi feita com o mesmo potenciômetro. O equipamento é calibrado com duas soluções tampão que cobrem a faixa medida, geralmente para um pH de 4 a 7 ou de 4 a 9. Coloca-se uma alíquota de 100 mL da solução amostra em um bequer de vidro, agita-se a solução com o auxílio de uma barra magnética e após a estabilização, mergulha-se o eletrodo de vidro para a determinação do pH.

6.1.3 Absorção atômica

Todos os demais íons metálicos, Cu, Fe e Ni, foram analisados por absorção atômica.

Neste método, 100 mL da solução de descontaminação, na qual são adicionados sequencialmente 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), são aquecidos sobre uma chapa aquecedora até que seja reduzido o volume até aproximadamente 1/10 do inicial. A mistura sofre uma transformação de cor de um tom escuro até uma cor clara de amarelo palha. O restante é transferido, após o esfriamento, para um balão volumétrico e, sob constante agitação, completa-se com água destilada até atingir novamente 100 mL.

No espectrofotômetro de absorção atômica, a solução final é aspirada sobre uma chama que ao queimar o aerossol emite uma luz característica para cada metal analisado e compara-a com a emissão luminosa de lâmpadas padrão, específicas para cada tipo de íon.

A concentração de cada íon metálico na solução é obtida diretamente por comparação com uma curva de calibração, que no caso de amostras complexas, é feita pelo método da adição de padrões.

6.1.4 Determinação da demanda biológica de oxigênio, D.B.O.

A demanda biológica de oxigênio (D.B.O.), que é o teor de oxigênio dissolvido na amostra, é muito importante quando é necessário analisar o impacto ambiental causado por emissão para o meio ambiente de efluentes ou resíduos industriais.

O método requer muito cuidado e padrões calibrados. Inicialmente é feita uma análise por via úmida de uma alíquota de solução, que é despejada em um frasco especial calibrado com capacidade de 300 mL. Nesta solução, tal como foi recebida, é determinada a concentração de oxigênio dissolvido.

Uma outra alíquota é guardada em ambiente a 20⁰C, por cinco dias. Após este prazo, é determinado o teor de oxigênio.

A D.B.O. corresponde à diferença entre as duas análises.

Nesta análise foi usado o método de Winkler modificado, em que o iodo liberado, ao ser acidificada a amostra na qual havia sido adicionado sulfato manganoso e iodeto de potássio, é titulado com tiosulfato de sódio.

A D.B.O. permite conhecer o grau de auto-depuração do efluente ou do corpo receptor, em termos de carga poluidora.

As análises de absorção atômica, potenciometria e D.B.O. foram feitas no Laboratório Radioecológico (LARE) pertencente ao C.E.A.. O LARE executa todas as análises do Plano de Monitoração do C.E. A..

6.2 Soluções de descontaminação 'simuladas' e 'reais'

Em todos os testes em que se estudou a possibilidade de imobilizar lamas, soluções de descontaminação ácidas, soluções descarboxiladas ou ainda soluções balanceadas, foram usados dois tipos de soluções. As 'simuladas', preparadas em laboratório e sem contaminantes, e aquelas provenientes de um processo real de descontaminação de componentes, isto é, contaminadas com urânio e outros elementos, aqui denominadas soluções 'reais'.

Inicialmente foram usadas as soluções simuladas, mistura de água e ácido cítrico nas quais o teor de ácido era de 7,5%, em massa. Estas misturas foram usadas tanto para obter lamas como testar os métodos de descarboxilação.

A imobilização em cimento foi estudada inicialmente através do tempo de pega ao incorporar, as diferentes composições, em pastas de cimento nas três relações A/C escolhidas 0,4 ; 0,5 e 0,6.

6.3 Reagentes

É importante ressaltar que, para sugerir a melhor forma de tratamento das soluções de descontaminação em uma instalação de porte industrial, foi dada maior ênfase à utilização de reagentes de grau técnico. As experiências com soluções simuladas e o uso de reagentes de grau analítico não mostraram que exista uma diferença muito significativa nos resultados que se obteve. Portanto, os dados obtidos referem-se ao tratamento das soluções de descontaminação com reagentes facilmente obtidos no comércio e que são especificados a seguir.

6.3.1 Ácido Cítrico

O ácido cítrico, como já foi mencionado anteriormente, é um ótimo agente de descontaminação e não tem o poder de atacar os materiais com tanta força como os outros ácidos como o sulfúrico, clorídrico ou fluorídrico.

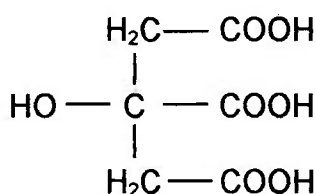
Há dois séculos o homem sabe como isolar o ácido cítrico das frutas, e há mais de 50 anos começou a produzi-lo mediante fermentação por fungos.

Em 1954 iniciou-se a produção no Brasil utilizando fermentação em bandejas e ao mesmo tempo o processo de fermentação submersa.

Algumas de suas propriedades mais importantes são dadas a seguir:

Fórmula molecular : $C_6H_8O_7$

Fórmula estrutural:



Propriedades físicas:

Ponto de fusão = 153°C

Calor de Combustão a 20°C :

- 474,5kcal por molécula grama de ácido cítrico
- 471,4kcal por molécula grama de ácido cítrico monohidrato

Propriedades químicas:

O ácido cítrico é tribásico e apresenta as propriedades usuais dos ácidos polibásicos. Forma três séries de sais bem definidos. O ácido cítrico forma facilmente sais complexos estáveis com vários íons metálicos, por este motivo, muitos hidróxidos de metais não se precipitam em solução alcalina, em presença de ácido cítrico.

Formação de complexos:

Os íons de citrato formam sais complexos com muitos metais pesados. A grande solubilidade destes complexos torna esta formação muito útil em uma variedade de aplicações, por exemplo:

1. *Ação antioxidante:*

Diferente dos outros ácidos, o ácido cítrico tem uma influência substancial na prevenção da oxidação de sais ferrosos em solução.

2. *Estabilidade:*

O ácido cítrico anidro, pró-análise, é estável à luz e ao ar. Na presença de umidade reage com carbonatos, ocorrendo efervescência e os hidróxidos alcalinos converte-os para citratos.

Por esses motivos foi preferido aos outros ácidos para os processos de descontaminação.

6.3.2 Cal

O cal, Marca Pluma, foi adquirido no comércio. Por ser de grau técnico segue as especificações da norma da ABNT NBR-7175⁽²⁵⁾. Deve-se lembrar que o mesmo possui uma série de impurezas.

6.3.3 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio, Marca Usina Colombina, grau técnico foi preparado em solução aquosa a 50% ,aqui denominado soda ou soda cáustica.

6.3.4 Cal sodada

A solução de cal sodada, usada nos processos de descarboxilação foi preparada em laboratório, misturando-se a cal e a soda cáustica numa proporção de 46,8 g de NaOH para 65,6 g de CaO e completada até 100 mL com água potável.

6.3.5 Água

A água usada para preparar todas as misturas de soluções de descontaminação bem como para a amassadura de pastas de cimento é potável obtida em torneira.

6.3.6 Aceleradores e retardadores de pega

As lamas de evaporação bem como as soluções de descontaminação, sejam simuladas ou reais, ao serem misturadas com pastas de cimento Portland impedem o processo de endurecimento da mistura, qualquer que seja a razão água/cimento usada. O ácido e os citratos presentes nas composições testadas, cujo teor excede 1%, em massa, agem como retardadores de pega do cimento. As soluções descarboxiladas, por sua vez, aceleram a pega.

Para modificar estes efeitos foram testados produtos comerciais usados na engenharia civil.

6.3.6.1 *Acelerador de pega*

O acelerador de pega usado neste trabalho foi o Vedacit Rápido CL, Marca Otto Baumgardt⁽²⁶⁾, que é um pó branco, possui densidade igual a 1,28 g/cm³ e têm cloretos em sua composição química básica.

O Vedacit Rápido CL exerce ação catalítica sobre o endurecimento do cimento Portland. Adiciona-se de 3 a 5%, em massa de cimento.

6.3.6.1 *Retardadores de pega*

Os retardadores de pega testados neste trabalho foram o Retard e o Retard VZ, Marca Otto Baumgardt⁽²⁵⁾, na proporção de 0,2 a 0,5 % , em massa de cimento e 0,2 a 0,35%, em massa, respectivamente como é recomendado pelo fabricante.

O Retard é um líquido marrom, com densidade igual a $1,17 \text{ g/cm}^3$, e é composto por carboidratos.

O Retard VZ é um líquido marrom escuro, com densidade $1,24 \text{ g/cm}^3$, e é composto por carboidratos.

6.4 Pasta de Cimento Portland como matriz de imobilização

O cimento usado no presente trabalho é do tipo Portland CP II F - 32 cuja composição química básica pode ser vista no Capítulo 4.

Relações A/C

Nas pastas preparadas para a incorporação de lamas e soluções de descontaminação, descarboxiladas ou não, simuladas ou reais, manteve-se a relação entre a água e cimento, em massa, em 0,4; 0,5 e 0,6.

Para preparar um corpo de prova cilíndrico com dimensões de 5 cm x 10cm, portanto um volume de $196,25 \text{ cm}^3$, calcula-se a massa de água e de cimento. Considerando que uma pasta tem em média uma densidade de $2,2 \text{ g/cm}^3$, tem-se o sistema:

$$A + C = 196,25 \text{ cm}^3 \times 2,2 \text{ g/cm}^3 = 431,75 \text{ g}$$

$$A / C = 0,40 \rightarrow A = 0,40 \times C$$

então substituindo A na primeira equação tem-se:

$$(0,40 \times C) + C = 431,75 \text{ g}$$

$$1,40 C = 431,75 \text{ g}$$

$$C = 431,75 \text{ g} / 1,40 = 308,39 \text{ g}$$

$$A = 0,40 \times C = 0,40 \times 308,39 \text{ g} = 123,35 \text{ g}$$

A Tabela VI mostra as massas para preparação de corpos de prova padrões.

Tabela VI - Quantidades de água e de cimento para preparação de corpos de prova padrões.

A / C	Água (g)	Cimento (g)
0,40	123,35	308,39
0,50	143,92	287,83
0,60	161,91	269,84

Nos corpos de prova nos quais se adicionou lamas de evaporação, secas, o teor de água correspondia àquele introduzido como água potável. Nas amostras em que se misturou soluções descarboxiladas e soluções balanceadas (solução descarboxilada com solução ácida não descarboxilada) manteve-se a proporção de água seguinte:

$$A_{\text{total}} = A_{\text{potável}} + A_{\text{solução}}$$

Para preparar corpos de prova mais volumosos seguiu-se a mesma forma de cálculo.

6.5 Equipamentos e componentes

6.5.1 Sistema de ultra-som

O sistema de ultra-som usado para movimentar a solução de descontaminação ao redor dos componentes e equipamentos é da Marca Thornton Inpec Eletrônica, modelo TI-200. Este equipamento, transdutor de imersão, que transforma a energia elétrica em energia mecânica de cavitação, movimenta a solução e permite promover um contato maior entre o ácido cítrico e a superfície a ser descontaminada.

6.5.2 Aparelho de Vicat

O aparelho de Vicat, é usado para a determinação do tempo de pega em pastas de cimento. A Figura 5 mostra o desenho do aparelho.

A sonda (ou haste móvel) tem uma massa de $300\text{g} \pm 0,5\text{g}$; a agulha que penetra na massa fresca de pasta tem um diâmetro de $1,13\text{ mm}$ ($+0,01\text{ mm}$ e $-0,02\text{ mm}$) e 50 mm de comprimento; a altura do molde é de $40\text{ mm} \pm 0,5\text{ mm}$; o volume interno do molde, onde é vertida a massa da pasta de cimento, é de $134,03\text{ cm}^3$.

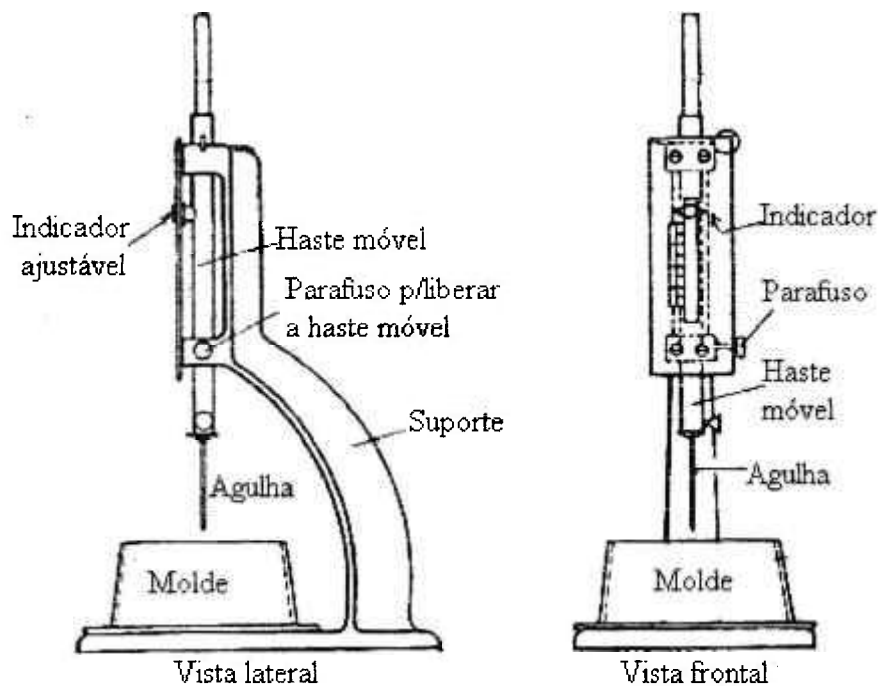


Figura 5 - Aparelho de Vicat

6.5.3 Balanças

Foram usados dois tipos de balanças:

- *Balança eletrônica*: Marca Micronal, modelo B-4000, cuja capacidade é de 4.000g .

- *Balança granatária*: Marca Record, com capacidade de 600g . Esta balança possui na parte inferior da haste que suporta o prato, um chanfro que permite pendurar os corpos de prova e determinar a sua massa em submersão.

6.5.4 Moldes

Os moldes usados no presente trabalho para confeccionar os corpos de prova usados em medidas de tempo de pega, resistência mecânica e porosidade foram:

Tempo de pega: Nos ensaios iniciais foram usados copos plásticos de 200 mL e nos definitivos, moldes do próprio aparelho de Vicat adaptado em que é possível determinar a pega de seis corpos de prova ao mesmo tempo⁽²⁷⁾.

Resistência mecânica: recipientes de poliestireno com 5 cm de diâmetro interno e 12 cm de altura que permitiram formar corpos de prova de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura.

Porosidade: foram usados recipientes plásticos fabricados em poliestireno medindo 5 cm de diâmetro interno por 10 cm de altura e volume de 196,3 cm³.

6.5.5 Prensa hidráulica

A prensa usada para determinar a resistência mecânica, Figura 6, é de 100t da Marca Emic, modelo PCE - 100 - 20, com escala entre 0 e 120 MPa.

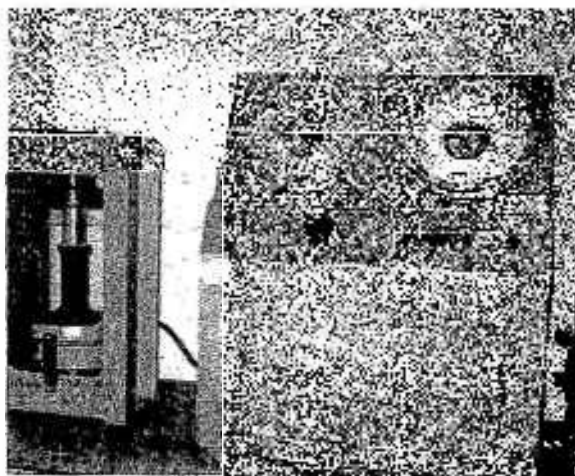


Figura 6- Prensa hidráulica para determinar a resistência mecânica de corpos de prova confeccionados com cimento.

A prensa possui uma velocidade de solitação, ao transmitir a carga sobre o corpo de prova, de $2,5 \text{ kgf/cm}^2 \pm 0,5 \text{ kgf/cm}^2$ por segundo conforme a norma ABNT NBR - 7215⁽²¹⁾.

6.5.6 Placa de aquecimento e aquecedor/agitador magnético

A placa de aquecimento, Marca Fanen, modelo 186, foi usada para aquecer a mistura de enxofre e microsilica, em uma panela de alumínio fundido.

O aquecedor/agitador magnético, Marca Fanen, modelo 180, foi usado para aquecer as soluções simuladas e reais com o objetivo de descarboxilar o ácido cítrico.

Agitador magnético, Marca Químis, modelo 100, foi usado na análise de potenciometria.

6.5.7 Potenciômetro

O potenciômetro usado nas análises para determinação dos íons fluoreto e o grau de acidez é o da Marca Irion, modelo EA - 920 com capacidade para dois eletrodos indicadores e dois eletrodos de referência.

6.5.8 Espectrofotômetro de absorção atômica

Para os ensaios de absorção atômica, para detecção dos íons metálicos presentes na solução de descontaminação, foi usado um espectrofotômetro de absorção atômica de feixe duplo, Marca Hitachi, modelo Z-8100.

Este equipamento possui correção da absorção de fundo, funciona com base no efeito Zeeman e configuração Tandem usando chama em forno de grafite.

6.5.9 Capeamento de topos dos corpos de prova

Os suportes para capeamento de corpos de prova de cimento são confeccionados em aço inoxidável. Possuem uma barra vertical fixada a uma base onde se encosta pequenos moldes, de modo que um seja perfeitamente perpendicular ao outro. Os moldes são também metálicos, têm um rebaixo de 5 mm e 6 cm de diâmetro. O rebaixo do molde é untado com um pouco de óleo vegetal. Este óleo vegetal permite que a amostra seja desenformada com muita facilidade pois é um lubrificante adequado e que não reage com o cimento.

Numa panela de alumínio fundido é derretida uma mistura de enxofre e pozolana, na proporção de 80% e 20% respectivamente. No rebaixo do molde, já lubrificado, é vertida esta mistura, Figura 7(a), e em seguida, sobre a mistura ainda líquida é acomodado o corpo de prova como mostra a Figura 7(b). Após alguns segundos a massa endurece, adere fortemente ao topo do corpo de prova, e ambos são retirados do suporte.

6.5.10 Embalagens do produto final

As embalagens para o produto final a ser armazenado nas dependências da unidade geradora podem ser duas. Uma que pode ser usada para encapsular as lamas da descontaminação e outra para receber as misturas cimento, água e solução de descontaminação.

Ambas podem ser tambores de 100 L ou 200 L de capacidade útil, confeccionados em chapa nº 18.

6.5.11 Estufa

A secagem dos corpos de prova usados para determinação da porosidade foi efetuada numa estufa Marca Fanen com circulação de ar.



(a)



(b)

Figura 7 - Capeamento de corpos de prova cilíndricos: (a) capeador sendo preenchido com a mistura fundida de enxofre e pozolana; (b) corpo de prova sendo acomodado sobre a mistura fundida.

6.6 Composição das diferentes misturas com cimento

6.6.1 Imobilização de lamas de evaporação

As lamas de evaporação só podem ser imobilizadas em cimento após a neutralização. Esta neutralização foi feita com excesso de NaOH e o pH chegou a 14.

Os testes para verificação da possibilidade de imobilizar as lamas, foram feitos adicionando-se, às diferentes relações A/C, quantidades em massa de lama de 0,1% ; 0,2% ; 0,3% ; 0,4% ; 0,5% ; 0,8% ; 1% ; 2% ; 3% ; 5% ; 8% ; 10% ; 12% e 15%.

6.6.2 Imobilização de soluções ácidas

A imobilização de soluções ácidas foi feita descontando-se o teor de água presente na solução e o teor de água necessário para hidratar o cimento, nas razões A/C escolhidas no presente trabalho. Cada 100 mL de solução ácida possuem 93 mL de água.

6.6.3 Imobilização de soluções descarboxiladas

Da mesma maneira como se procedeu no item 6.6.2 a imobilização de soluções descarboxiladas também foi feita descontando-se o teor de água presente na solução e o teor de água necessário para hidratar o cimento nas razões A/C escolhidas no presente trabalho. Cada 100 mL de solução descarboxilada possuem 89 mL de água.

Em todos os testes descritos foram usados os aditivos acelerador de pega, nos casos 6.6.1 e 6.6.2 , e retardadores de pega no caso 6.6.3. Os resultados alcançados não foram satisfatórios e esta prática foi abandonada neste estudo.

6.6.1 Imobilização de soluções balanceadas

Estas soluções são identificadas por SB. As amostras somente com água e cimento são denominadas T (testemunhos).

A Tabela VII mostra as misturas preparadas com pasta de cimento, após inúmeros testes com quantidades diferentes de solução descarboxilada e de solução de descontaminação.

A quantidade de água foi calculada à partir de:

$$A_{\text{total}} = A_{\text{potável}} + A_{\text{sol. descarb}} + A_{\text{sol. ácida}}$$

Tabela VII - Misturas de pasta de cimento e solução descarboxilada balanceada com solução de ácido cítrico.

Denominação da mistura	Quantidades usadas	A/C	pH
SB1	2250mL de solução descarboxilada + 1700mL de solução de ácido cítrico	0,4	10
SB2	2300mL de solução descarboxilada + 1050mL de solução de ácido cítrico	0,5	12
SB3	1800mL de solução descarboxilada + 540mL de solução de ácido cítrico	0,6	14

O teor de sais das amostras SB1, SB2 e SB3, referente ao Na_2CO_3 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, compostos mais importantes, e a razão entre a soma dos mesmos e a quantidade de cimento, para as diferentes composições, estão discriminados na Tabela VIII. Outros compostos formados nas operações de descarboxilação estão em concentrações tão pequenas que não influenciam o processo de pega do cimento.

Tabela VIII - Teor de sais nas soluções descarboxiladas (sSD), nas soluções ácidas (sSA), nas soluções balanceadas (sSB) e a razão entre (sSB) e cimento.

Mistura	(sSD)	(sSA)	(sSB)	(sSB) / cimento
	Na ₂ CO ₃ (g)	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O (g)	Na ₂ CO ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O (g)	
SB1	279,45	127,50	406,95	0,041
SB2	285,66	78,75	364,41	0,054
SB3	223,56	40,50	264,06	0,068

6.7 *Análise das propriedades do cimento solidificado*

6.7.1 Tempo de pega

O tempo de pega foi determinado conforme a recomendação da norma da ABNT NBR -7215⁽²¹⁾. A norma ASTM C191/82⁽²⁸⁾ também pode ser usada.

Após misturar cimento, água e composto (lama, solução contendo ácido cítrico, solução descarboxilada ou mistura de ambas) a massa foi vertida dentro do molde adequado. Uma vez posicionado o molde sob a haste móvel do aparelho de Vicat e feitos os ajustes necessários, a determinação do início de pega foi feito após 30 min do início do contato dos componentes da pasta.

Cada mistura foi testada em triplicata e o valor do tempo de pega final é a média aritmética dos três valores obtidos.

6.7.2 Cura

A cura dos corpos de prova foi feita de forma selada nos próprios moldes de plástico. A temperatura ambiente, durante a cura, manteve-se em $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Neste caso, embora se tenha observado as recomendações da norma ABNT NBR-7215, foi feita a adaptação de isolar as misturas do meio ambiente.

6.7.1 Integridade

A verificação da integridade das misturas endurecidas é prática corrente na área nuclear vinculada ao tratamento de rejeitos e efluentes líquidos. Ela foi testada imergindo-se as amostras em água destilada por certo espaço de tempo (1 a 7 dias) em temperatura ambiente. Neste ensaio não foi usada nenhuma recomendação de norma.

Se a intrusão de água nos poros capilares interligados com a superfície não provoca o rompimento da estrutura, o espécime pode ser considerado íntegro.

6.7.4 Resistência mecânica à compressão axial

A resistência mecânica à compressão axial seguiu a recomendação da norma da ABNT NBR 7215⁽²¹⁾.

Os testes foram feitos em corpos de prova com os topos capeados, após períodos de cura de 28, 90 e 180 dias.

A temperatura do ar no momento do ensaio era de 25⁰C (pode variar entre 20⁰C e 28⁰C e a umidade do ar foi de 85% (não deve ser <50%).

A tensão de ruptura à compressão é obtida dividindo-se a carga de ruptura pela área da seção transversal do corpo de prova e o resultado é expresso com aproximação de 1 kgf/cm².

Cada mistura foi testada em triplicata e a resistência final, cuja unidade adotada neste trabalho é o Mega Pascal, MPa (1 MPa = 10,2 kgf/cm²), é a média aritmética entre os valores obtidos.

No presente trabalho adotou-se que, a resistência mínima das diferentes misturas testadas, após 28 dias de cura, não deve ser menor que 10 MPa (ao menos o dobro da resistência ao final do processo de pega).

Na área nuclear o valor exigido chega a ser de 20-30 MPa, conforme o caso.

6.7.5 Porosidade

A porosidade foi determinada conforme a recomendação das normas ABNT NBR - 9778⁽²⁹⁾ e ASTM C642-90⁽³⁰⁾, através do índice de vazios. Neste ensaio foram usados três corpos de prova para cada composição, com cerca de 425 g cada, curados por 28 dias em temperatura ambiente.

Conforme a recomendação das normas, neste ensaio pode-se determinar a densidade específica absoluta, a absorção e a porosidade ou índice de vazios.

Os corpos de prova são secos em estufa a temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ por no mínimo 24 horas. Após a retirada da estufa, o corpo de prova é esfriado, em dessecador, até a temperatura ambiente. Determina-se a massa. Repete-se este procedimento até que o valor, em duas pesadas sucessivas, for $<0,5\%$. Este valor é denominado M_1 .

Após obter o valor M_1 , as amostras são submersas em água, que deve estar na temperatura de 21°C , por mais de 48h. A massa denominada M_2 será determinada quando, em duas pesagens sucessivas, e o valor não for $>0,5\%$.

A massa M_3 é determinada após a imersão em água sob ebulição durante 5h. Esta é a massa do corpo de prova saturado com água.

Determina-se a massa M_4 pesando o corpo de prova que está suspenso e imergindo-o em água.

Pode-se obter as informações seguintes:

A absorção(%), do CP após a imersão = $[(M_2 - M_1) / M_1] \times 100$

A absorção(%), do CP após a imersão e fervura = $[(M_3 - M_1) / M_1] \times 100$

A densidade específica absoluta, do CP seco = $M_1 / (M_3 - M_4) = D_1$

A densidade específica absoluta, do CP após a imersão = $M_2 / (M_3 - M_4)$

A densidade específica absoluta, do CP após a imersão e fervura = $M_3 / (M_3 - M_4)$

A densidade específica aparente = $M_1 / (M_1 - M_4) = D_2$

O volume (%) de espaços (vazios) ou poros = $(D_2 - D_1) / D_2 \times 100$

ou $(M_3 - M_1) / (M_3 - M_4) \times 100$

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos itens que serão discutidos a seguir, são analisadas todas as opções de tratamento possíveis, das soluções de descontaminação, geradas nas unidades do C.T.M.- I.P.E.N. e C.E.A..

7.1 Primeira opção de tratamento - Emissão

Uma vez classificadas como efluentes, uma das opções de tratamento seria a descarga no esgoto. De acordo com a análise da solução de descontaminação, Tabela V - Capítulo 6, o teor de U, F e Cu é muito alto em comparação com os limites estabelecidos pelo CONAMA. O urânio é o elemento limitante neste caso.

Então de que forma poderiam ser desprezados os 3.000 L de solução de descontaminação, gerados por mês, no esgoto da instalação ?

Se o teor de U_{total} pode chegar até 120 mg/L e se o CONAMA limita a emissão de U em 0,02 mg/L , então: $(120 \text{ mg/L}) / (0,02 \text{ mg/L}) = 6.000$. Portanto seria necessário diluir cada litro de solução de descontaminação com cerca de 6.000 L de água. E os 3.000 L com 17.997.000 L de água. Neste caso o Cu e Fe poderiam ser eliminados, com maior tranquilidade ainda.

Outro item que deve ser discutido é o valor da DBO na solução de descontaminação que é aproximadamente 5.000 vezes maior que o limite estabelecido pelo CONAMA. Porém este parâmetro, na realidade, não é limitante porque o teor da DBO cai drasticamente após o “repouso” da solução por alguns dias. O contato com o ar permite restabelecer os teores de oxigênio. Desta forma não é empecilho para a eliminação da solução no esgoto.

Após esta análise, conclui-se que a emissão dos efluentes líquidos para o meio ambiente pode ser feita, se as soluções forem diluídas conforme a concentração de U_{total} .

Por outro lado se a filosofia de Descarga Zero for adotada, como um princípio de preservação do meio ambiente e por razões político-sociais, podem ser adotadas as opções discutidas a seguir.

7.2 Segunda opção de tratamento - Evaporação

A evaporação das soluções de descontaminação pode ser feita no evaporador elétrico/solar proposto, em bateladas de 250 L.

Para acelerar a evaporação da água, coloca-se no equipamento um medidor de nível que comanda a bomba, para uma alimentação contínua das soluções de descontaminação .

Outra proposta é a montagem de uma bateria de evaporadores elétrico/solares com o sistema de ventilação e que permitiriam acelerar o processo da evaporação.

As lamas geradas devem ser neutralizadas para evitar a corrosão dos recipientes. Aqui podem ser seguidos dois caminhos: encapsular ou emitir para o sistema de coleta municipal de lixo.

No primeiro caso sugere-se que elas sejam encapsuladas em sacos de polipropileno com 3 mm de espessura, selados e colocados em tambores de 100 L, com sistema de fechamento hermético. Os tambores de 200 L também podem ser usados pois são facilmente encontrados no mercado. São geralmente fabricados em liga de ferro, com 1,2 mm de espessura de parede. Seria necessário apenas adaptar o sistema de fechamento.

No segundo caso, a emissão no sistema de coleta de lixo não é indicada porque as concentrações de U, F, Fe e Cu são ainda mais altas que as medidas nas soluções de descontaminação. Pela mesma razão discutida anteriormente, os limites estabelecidos são excedidos e a emissão só poderia ser feita em pequenas quantidades, o que, tecnicamente, tem um custo elevado.

7.3 Terceira opção de tratamento - Imobilização em cimento

7.3.1 Imobilização das soluções de descontaminação

Foram feitos inúmeros testes misturando-se diferentes quantidades de solução de descontaminação nas pastas de cimento com as relações A/C 0,4 ; 0,5 e 0,6. Nas diferentes composições não foi adicionada água potável porque aquela contida na solução de descontaminação foi suficiente para o amassamento das pastas. Desta forma não se diluiu as soluções com o intuito de reduzir o teor de ácido na mistura com o cimento. A Tabela IX mostra, neste caso, o teor de ácido cítrico em cada composição.

Tabela IX - Teor de ácido cítrico em cada composição testada.

A/C	Volume de água presente na solução ácida (mL)	Teor de ácido cítrico (% em massa)
0,4	123,41	2,1
0,5	143,98	2,5
0,6	162,00	2,8

Nenhuma das misturas apresentou pega nos primeiros três dias (72h).

O ácido cítrico retarda a reação com a água do composto C_3S no cimento⁽³¹⁾. Porém se a redução de água na formulação da pasta, é desejável, este ácido, em proporções que não podem exceder 0,5%, em massa, permite que se reduza a quantidade de água na mistura, de 5 a 15%.

Para verificar se essa redução de água poderia resolver o problema do tempo de pega, foram feitos outros testes em laboratório, tendo sido preparadas amostras com a relação $A/C = 0,33$ e 1,8%, em massa, de ácido cítrico. O tempo de pega foi reduzido para nove dias o que, tecnicamente, não é interessante.

O efeito de alguns tipos de retardadores de pega no cimento Portland, foram avaliados por Bruere⁽³¹⁾, em 1964. A Tabela X mostra os resultados da adição de diferentes quantidades de compostos na pasta de cimento.

Tabela X - Influência dos retardadores no tempo de pega de pastas de cimento Portland.

Composto	Teor (% em massa)	Tempo de pega inicial (h)	Tempo de pega final (h)
sem adição		4	6,5
Sucrose	0,10	14	24
	0,25	144	360
Ácido cítrico	0,10	10	14
	0,25	19	44
	0,50	36	130
Ca-lignosulfonato	0,10	4,5	7,5
	0,25	6,5	10
	0,50	12	17

Se fosse seguida a indicação de Bruere, em cada uma das misturas referentes à Tabela IX, a solução de descontaminação deveria ser diluída. Tome-se por exemplo o caso de pastas com $A/C = 0,4$: só poderiam ser adicionados 28,8 mL de solução ácida e cerca de 95 mL restantes deveriam ser de água potável. A quantidade de embalados finais produzidos seria muito grande não compensando economicamente este tipo de opção.

Sabe-se que o tempo de pega inicial e final depende do tipo de cimento, relação A/C, temperatura, seqüência de adição dos componentes na mistura etc.

A seqüência de adição é outro fator que foi analisado em laboratório. As pastas foram preparadas de modo que, no primeiro caso, o ácido cítrico era misturado à água de amassamento e no segundo caso, o ácido cítrico era diluído e apenas introduzido na pasta após o seu preparo. O tempo de pega foi adiantado em cerca de 40h, não oferecendo uma vantagem apreciável para que uma ou a outra forma pudesse ser adotada. Como as soluções reais já possuem o ácido diluído, forçosamente deve-se seguir o primeiro caso.

Se as soluções forem neutralizadas com hidróxido de sódio, forma-se o citrato de sódio que também é retardador de pega. Portanto a neutralização também afasta a possibilidade de imobilização dessas soluções em cimento.

7.3.2 Imobilização de lamas

As lamas resultantes do processo de evaporação, neutralizadas ou não, possuem um teor de ácido cítrico altíssimo (95%).

Foram feitos testes de imobilização dessas lamas, em pastas de cimento com A/C 0,4, 0,5 e 0,6, variando-se o teor de lama entre 0,1% e 15%, em massa.

Em pastas preparadas à partir de misturas em que $A/C = 0,4$ e corpos de prova cilíndricos de 5 por 10 cm, o teor de lama de 0,1% em massa representa uma quantidade de lama igual a 0,4g. Esta massa possui 95% de ácido cítrico portanto 0,38g. Pastas resultantes destas composições apresentaram um tempo de pega entre 8 e 12h, porém na superfície dos corpos de prova ocorreu o efeito da exsudação e apareceram trincas após alguns dias de cura. Além destes problemas, constatou-se o aparecimento de microrganismos que provocaram a degradação da superfície das amostras solidificadas.

Quantidades maiores de lama, até 15% em massa, não resultaram em sólidos íntegros e estáveis. Esta prática de imobilização é desaconselhada.

Lamas neutralizadas também tiveram um comportamento semelhante e por este motivo também desaconselha-se a prática da imobilização em cimento.

7.3.3 Imobilização de soluções descarboxiladas

A descarboxilação do ácido cítrico foi adotada para resolver o problema da demora observada na solidificação das pastas de cimento causada pelo hidroxicarboxilato.

A descarboxilação do ácido cítrico que causa a destruição completa de sua molécula, permitiu observar uma outra faceta do problema da pega.

Cada molécula de ácido cítrico, destruída pelo método de Dumas, transforma-se em três moléculas de Na_2CO_3 . Então a mistura de soluções descarboxiladas com cimento Portland, permitiu reverter drasticamente o tempo de pega das pastas, por causa de grandes quantidades de carbonato de sódio. Se antes o tempo de pega era exageradamente longo, a presença de carbonato de sódio acelerou o processo e esse tempo ficou muito curto (em torno de 25 minutos).

Caso seja adotada a mistura no tambor o tempo de pega final mais conveniente é de 5h e se a mistura for feita fora do tambor, em um misturador industrial apropriado, este tempo deve ser mais curto e de pelo menos 3h.

A imobilização em cimento das soluções descarboxiladas não é possível, nem mesmo adicionando-se retardadores de pega usados em obras civis como já foi testado.

Mas o problema pode ser contornado e para isso foi proposto um meio termo. Porque não misturar soluções de descontaminação ácidas com as soluções descarboxiladas ? É o que se propões no próximo item.

7.3.4 Imobilização de soluções balanceadas

As soluções balanceadas foram preparadas misturando-se soluções ácidas com soluções descarboxiladas. Após inúmeros testes com diversas proporções chegou-se às misturas que foram preparadas conforme a Tabela VII - Capítulo 6 . O teor e a razão de sais em cada mistura podem ser vistas na Tabela VIII - Capítulo 6.

Os resultados obtidos em diversos experimentos que permitiram avaliar algumas propriedades dessas misturas solidificadas em cimento são discutidas no próximo item.

7.4 *Características físicas das pastas solidificadas*

Trabalhabilidade

Todas as misturas preparadas com pastas e soluções balanceadas apresentaram boa tabalhabilidade quando misturadas manualmente.

A mistura no próprio tambor, ou em unidade externa, que será feita mecanicamente não deve exigir nenhuma qualificação específica além das que já existem nos equipamentos encontrados no mercado.

Cura

A cura selada durou, para fins dos testes de resistência mecânica e porosidade, 28, 90 e 180 dias conforme prescreve a norma específica.

7.4.1 Tempo de pega

Os resultados dos testes de pega podem ser vistos na Tabela XI que mostra o tempo final de pega medido nos três tipos de misturas SB1, SB2 e SB3.

Tabela XI - Tempos de pega em corpos-de-prova onde se imobilizou soluções balanceadas.

Solução balanceada	A/C	Tempo de Pega (h:min)	
		Testemunho	Com SB
SB1	0,4	8:00	2:11
SB2	0,5	9:00	2:35
SB3	0,6	9:30	3:18

Cada valor da Tabela XI é a média aritmética, resultante de ensaio de três corpos de prova. O desvio padrão nas medidas está entre 7% e 12%.

O tempo de pega medido é muito curto se for aplicado para imobilização de soluções de descarboxilação em cimento, numa instalação industrial se a mistura for efetuada fora do tambor de 200 L. Neste caso deve-se aumentar o tempo de pega para no mínimo 3,5 a 5 horas.

7.4.2 Integridade

A integridade dos corpos-de-prova só ficou comprometida para misturas cimento - solução balanceada com $A/C = 0,6$. A Figura 8 mostra as superfícies fissuradas. Todas as outras misturas não apresentaram fissuras, nem exsudação, nem degradação nos tempos de cura adotados.

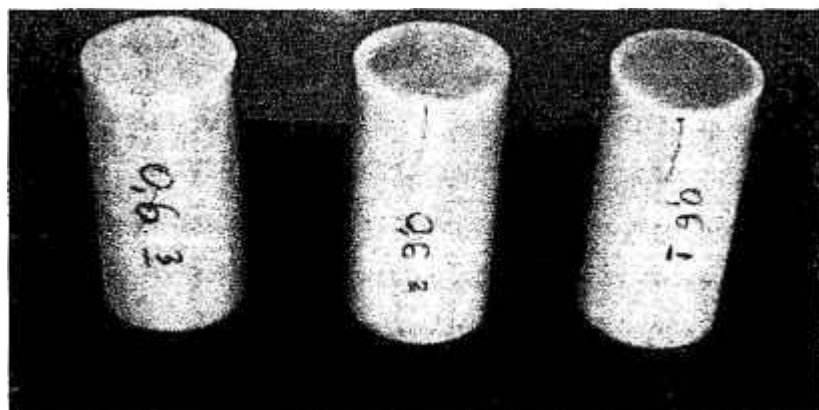


Figura 8 - Corpos-de-prova $A/C = 0,6$ com a solução balanceada SB3.

Misturas com $A/C = 0,6$ não são recomendadas.

7.4.3 Resistência mecânica

A resistência mecânica dos corpos-de-prova, submetidos à compressão axial, está apresentada na Tabela XII. Cada valor da Tabela é a média aritmética resultante de ensaios com três corpos-de-prova por composição. O desvio padrão é de 10 a 16% para as diferentes relações A/C .

Tabela XII - Resistência mecânica de corpos-de-prova de pastas de cimento onde se incorporou soluções balanceadas.

A/C	Resistência Mecânica (MPa)					
	Testemunhos			c/SB		
	28 dias	90 dias	180 dias	28 dias	90 dias	180 dias
0,4	15,75	19,05	22,50	19,25	22,90	22,90
0,5	17,80	18,20	22,00	20,10	21,20	22,50
0,6	18,30	20,88	23,75	22,30	25,30	28,85

Os resultados obtidos neste ensaio não mostraram uma diferença muito significativa da resistência mecânica para a mesma A/C e diferentes tempos de cura. A diferença entre o valor da resistência dos testemunhos e de amostras com a solução balanceada também não é apreciável.

7.4.4 Porosidade

Nos ensaios para determinar a porosidade foram feitas outras medidas também: absorção de água, densidade específica absoluta e índice de vazios. A Tabela XIII mostra os valores das massas em diferentes etapas do teste.

Para efeito de cálculo foram denominados de: A_i a absorção percentual de água, após a imersão da amostra, $A_{i,f}$ a absorção percentual, após a imersão e fervura, D_1 a densidade específica absoluta, da amostra seca, D_2 a densidade

específica absoluta, após a imersão, D_3 , a densidade específica absoluta após a imersão e fervura, D a densidade específica aparente e P a porosidade representada pelo volume percentual de vazios (índice de vazios). A Tabela XIV mostra os resultados para todos estes parâmetros que são expressos como média aritmética dos três valores para cada composição. O desvio padrão da média está entre 0,01% e 2%.

Tabela XIII - Valores da massa de corpos-de-prova para determinação da absorção de água, densidade específica e porosidade.

A/C	M_1 (g)	M_2 (g)	M_3 (g)	M_4 (g)
Testemunhos				
0,4	343,2	384,7	388,7	189,3
	343,3	391,8	399,8	192,5
	352,4	389,2	396,4	193,2
0,5	292,5	336,5	343,2	154,8
	304,3	352,4	359,6	162,7
	308,0	353,1	359,9	163,2
c/SB				
0,4	358,5	394,5	403,1	200,0
	350,1	398,4	416,0	202,5
	355,2	396,9	408,4	201,1
0,5	317,9	363,5	370,8	176,6
	309,3	360,4	367,3	174,9
	308,5	352,6	360,2	170,5

Tabela XIV - Valores médios da absorção de água, densidade e porosidade em corpos-de-prova testemunhos e com solução balanceada.

A/C	A_i (%)	A_{if} (%)	D_1	D_2	D_3	D	P (%)
Testemunhos							
0,4	10,78	14,06	1,70	1,91	1,94	2,36	23,88
0,5	13,17	17,45	1,55	1,79	1,83	2,13	27,10
c/SB							
0,4	11,85	15,40	1,71	1,90	1,97	2,31	26,16
0,5	15,05	17,38	1,63	1,87	1,91	2,26	28,21

As composições referentes a $A/C = 0,6$ não foram testados porque apresentaram fissuras após a secagem e imersão em água.

De todas as discussões e resultados obtidos quanto à caracterização de amostras sólidas de cimento onde se incorporou as soluções balanceadas, pode-se afirmar que o cimento pode ser adotado como matriz de imobilização.

Outro aspecto interessante é que, escolhendo-se a Descarga Zero, podem ser adotadas diferentes opções de tratamento das soluções de descontaminação que contêm ácido cítrico em quantidades apreciáveis.

De todas as opções, a que gera menor número de tambores com efluentes é a segunda opção, a evaporação e armazenagem das lamas em tambores de 100 L ou 200 L. Porém, à longo prazo, dever-se-ia observar a degradação que esta lama pode causar na embalagem.

A terceira opção, que é a imobilização das soluções em cimento Portland, gera um número bem maior de embalagens, mas permite obter produtos finais mais duráveis. Neste caso, adotando-se conhecimentos da área nuclear, quanto à segurança da armazenagem por longos períodos, é aconselhável fazer testes de lixiviação de urânio. Os testes de lixiviação não puderam ser feitos por falta de padrões de urânio, e porque o mesmo não tem substituto químico para este tipo de análise.

8 CONCLUSÕES

- Os limites de descarga em rios brasileiros estabelecidos pelo CONAMA, para diversos produtos químicos, são bastante restritivos para o urânio, contaminante majoritário nas soluções de descontaminação.

Por este motivo as soluções de descontaminação, neutralizadas ou não, só podem ser emitidas para o meio ambiente em descargas no esgoto, após a diluição em grandes volumes de água.

- O evaporador elétrico/solar, construído para reduzir o volume dos efluentes líquidos gerados na descontaminação de peças e equipamento, é muito simples, barato e prático. Além disso tem aplicação não só na área nuclear mas em indústrias químicas convencionais.
- O evaporador permite economizar 40% de energia em épocas do ano em que o período de insolação é mais demorado e intenso. O custo não chega a 15% do valor de um evaporador vendido no mercado.
- O fator de redução de volume é de aproximadamente 10, igual ao encontrado nos evaporadores clássicos.
- A lama resultante da evaporação pode ser encapsulada, sob controle, em tambores de 100 L e 200 L. Essa lama não pode ser imobilizada em cimento, por causa dos altos teores de ácido cítrico.
- A opção da destruição do ácido cítrico por descarboxilação, teve como objetivo reduzir o tempo de pega das misturas efluente-cimento e mostrou ser viável. A descarboxilação pode ser feita mesmo que as soluções de descontaminação possuam até 15% em massa, de ácido cítrico.
- O tempo de pega de pastas de cimento nas quais se mistura soluções descarboxiladas é muito curto por este motivo foi sugerida a preparação de soluções balanceadas - descarboxiladas e ácidas. O resultado foi adequado para instalações de porte industrial.

- Avaliação dos parâmetros físicos mais importantes dos produtos da imobilização atendeu as expectativas referentes a esta opção de tratamento, que é viável apesar de gerar um número mais alto de tambores, que naquele em que se encapsula as lamas;
- Após o processo químico de descarboxilação, as soluções se mantêm estáveis e homogêneas, à temperatura ambiente, durante longos períodos de tempo. A imobilização dessas soluções em cimento Portland CP II F-32, juntamente com as soluções ácidas não só é possível mas é uma forma segura para a retenção dos compostos nocivos ao meio ambiente.
- O evaporador elétrico/solar construído pode ser usado também para fazer a descarboxilação das soluções ácidas.

“A retenção de efluentes nas unidades geradoras é uma opção interessante nos dias atuais, em que o acúmulo exagerado dos mesmos e de diversos tipos de resíduos industriais, abala as previsões de boa qualidade de vida no planeta. Por isso a tendência atual, em diversos países desenvolvidos, mormente em complexos industriais de porte, é adotar a filosofia da Descarga Zero e reduzir ao máximo a emissão de efluentes para o meio ambiente e reciclar os resíduos.”

Sugestões para trabalhos futuros :

- fazer a imobilização das soluções descarboxiladas com outros tipos de cimento ;
- usar o evaporador, como um reator, para descarboxilar as soluções resultantes da descontaminação;
- fazer a lixiviação, para verificar a eficiência da retenção dos produtos imobilizados nos monólitos;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GIORDANO, F.M. Working the 18% Ni Maraging Steels, **The Tool and a Manufacturing Engineer**, 16(7):67-9; July, 1963.
- [2] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas, Norma **CNEN - NE 6.05**, 1985.
- [3] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Licenciamento de Instalações Nucleares, Norma **CNEN-NE 1.04**, 1991.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Resíduos sólidos, Norma **ABNT NBR - 10.004**, 1987.
- [5] LOPES, V.M., RZYSKI, B.M. Redução de volume de rejeitos radioativos de operações de descontaminação através de evaporação, *Proceedings* do Simpósio sobre Integração Regional de Energia Nuclear - Seção Latino-Americana da American Nuclear Society, 2-6 Julho, 1995, Rio de Janeiro, RJ, p.133, 1995.
- [6] LOPES, V.M., RZYSKI, B.M., Análise de um sistema de evaporação de líquidos contendo Urânio e outros elementos químicos em função das Leis e Normas vigentes, *Proceedings* do VI Congresso Geral de Energia Nuclear, seção 13.12, 27 Out - 01 Nov, 1996, CD - ROM, 1996.
- [7] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Classificação de Águas Doces, Salobras e Salinas do Território Nacional, CONAMA, **Resolução nº 20**, 1986.
- [8] TANG, Y.; GODBEE, H.W **Radioactive Waste Management**, U.S.A. 1990.

- [9] CONSTITUIÇÃO FEDERAL DO BRASIL, 5 de outubro de 1988.
- [10] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR Diretrizes Básicas de Radioproteção, Norma CNEN NE - 3.01, 1988.
- [11] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Design and Operation of Evaporators for Radioactive Wastes, Vienna, 1968 (Technical Reports Series 87).
- [12] RZYSKI, B.M. Tratamento de Rejeitos Radioativos Sólidos e Líquidos”. **Publicação IPEN 242**, São Paulo, S.P., 1989.
- [13] COUTINHO, A. de SOUZA, **Fabrico e Propriedades do Betão**, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, LNEC Editora, Lisboa 1974.
- [14] LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete** , Edward Arnold Ed., 3rd Edition, London, 1970.
- [15] DELLAMANO, J.C. - Uso de Microsílica como Aditivo na Imobilização de Rejeitos Radioativos em Cimento. **Dissertação de Mestrado**, IPEN / CNEN-SP, 1995.
- [16] ZAKON, A.; FLORINDO, M.C; MARQUES, J.C. ; DONIZETTI, J. Fator água/cimento, uma abordagem estequiométrica, Reunião Anual do Instituto Brasileiro de Cimento, 14 a 18 de julho de 1986, 1986.
- [17] MARUMO, J.T. Difusão de cloretos e ataque por sulfatos em pastas e argamassas de cimento Portland. **Dissertação de Mestrado**, IPEN-CNEN/SP, 1997.
- [18] MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.N. **Concrete:Structure, Properties, and Materials**, 2nd Ed. New Jersey (USA), Prentice Hall, 1993.
- [19] COLLEPARDI, M. **Scienza e Tecnologia Del Calcestruzzo**, Milano, Hoepli , 1980.
- [20] PETRUCCI, E.G.R. **Concreto de Cimento Portland**, 11^a Ed., Editora

Globo, Rio de Janeiro, 1987, ISBN 85-250-0225-9.

- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Ensaio de Cimento Portland, Norma **ABNT NBR - 7215**, 1978.
- [22] LOPES, V.M., RZYSKI, B.M. Imobilização de soluções contendo ácido cítrico em cimento Portland, *Proceedings* do IV Encontro de Aplicações Nucleares, Agosto 18-22, 1997, Poços de Caldas - MG Brasil, 1997.
- [23] SOLOMONS, T.W.G. **Fundamentals of Organic Chemistry**, 3rd Ed., Editora Weber, Cap.18.11, pág.753, 1990.
- [24] AMARAL, LUCIANO DO, **Química Orgânica**, Editora Moderna, 1^a Ed., pág. 305, 1981.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS Cal hidratada para argamassa - Especificação, **ABNT NBR 7175**, 1986.
- [26] BAUMGARDT, OTTO. **Aditivos para cimento**, Manual técnico, 33^a Ed., São Paulo, S.P., 1997.
- [27] RZYSKI, B. M. Dispositivo Acoplável ao Aparelho de VICAT, Carta Patente n^o MU 6.901.241, 1987.
- [28] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Time of setting of hydraulic cement by Vicat needle Standard Test Method, **ASTM C 191-82**, 1982.
- [29] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa e Concreto Endurecido - Determinação da Absorção de Água por Imersão - Índice de Vazios e massa Específica, Norma **ABNT NBR-9778**, 1987.
- [30] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Specific gravity, absorption and voids in hardened concrete, **ASTM C642-90**, 1990.

[31] RAMACHANDRAN, V.S. ; FELDMAN, R.F. ; BEAUDOIN, J.J.

Concrete Science, Hyden & Son Ltd. Editors, London, 1981.