

IMOBILIZAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO EM CIMENTO PORTLAND

Valdir M. Lopes e Barbara M. Rzycki

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Os processos de descontaminação com ácido cítrico de certos itens usados na área nuclear, podem resultar em grandes volumes de rejeitos líquidos com atividade baixa, ou de efluentes, contaminados com urânio e alguns elementos nocivos ao meio ambiente. A filosofia adotada por muitas instalações, que envolvem essas atividades de descontaminação, é a "descarga zero". Desta forma, uma das maneiras de isolar as soluções é reduzir seu volume através da evaporação. As lamas geradas neste processo podem ser neutralizadas e encapsuladas ou imobilizadas em cimento Portland. O presente trabalho propõe uma técnica química de destruição do ácido cítrico nas soluções de descontaminação ao invés da neutralização e, conforme a conveniência da instalação, a imobilização em cimento, dessas soluções ou das lamas de evaporação. Os resultados obtidos envolvem dados sobre a trabalhabilidade, o tempo de pega e a resistência mecânica, aos 28 dias de cura selada, para razões água - cimento de 0,4; 0,5 e 0,6, em massa.

I. INTRODUÇÃO

A descontaminação de muitos itens provenientes de diversos setores da área nuclear, pode ser feita com ácido cítrico. Este ácido é classificado como ácido fraco embora tenha a qualidade de ser um ótimo quelante para certos tipos de contaminantes químicos.

Em trabalhos anteriores^(1,2) foi descrito o processo de redução de volume, por evaporação, de rejeitos líquidos gerados nessas atividades de descontaminação. As lamas resultantes, com 7,5%, em massa, de ácido cítrico, podem conter também, elementos químicos que foram arrastados durante a descontaminação e que são nocivos ao meio ambiente.

Os líquidos que contêm elementos radioativos em concentração acima dos limites fixados para a liberação no meio ambiente são considerados rejeitos radioativos⁽³⁾. E quando os valores da concentração estão abaixo daqueles limites, são classificados como efluentes. Porém, pode acontecer que, durante a descontaminação, outros elementos, não radioativos, sejam carregados para o volume final. Neste caso, é necessário avaliar todos os contaminantes, cujo teor é limitado pelas normas do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA⁽⁴⁾, para efeito da eliminação no meio ambiente.

Muitas instalações adotam a filosofia da "descarga zero". Esta filosofia, embora possa apresentar custos

maiores do que benefícios, porque em outra situação seria possível dispor certos efluentes no meio ambiente, dá preferência em mantê-los armazenados nas unidades geradoras.

Para armazenar os líquidos resultantes da descontaminação é necessário otimizar os volumes gerados e pode-se fazê-lo de vários modos. Por evaporação seguida de neutralização ou imobilização em matriz adequada. No primeiro caso as lamas resultantes podem ser acondicionadas em recipientes adequados ou imobilizadas em matrizes como o cimento. No segundo caso, pode-se imobilizar os líquidos da descontaminação diretamente em cimento. Nesta última forma, em que a fase de evaporação não seria usada, é possível aproveitar a água presente nos líquidos para hidratar o cimento.

O cimento é a matriz de imobilização mais barata e os custos que envolvem os processos de solidificação também são muito baixos. Porém, o ácido cítrico é um retardador de pega neste tipo de matriz. Portanto, qualquer quantidade, acima de 1%, em massa, de ácido cítrico na mistura cimento-água, inviabiliza o processo de pega nas 24 horas iniciais após a mistura.

Diante deste quadro, foram feitos inúmeros testes que envolveram os três processos propostos acima. O processo de acondicionamento em recipientes duráveis cria a necessidade de estudos posteriores de durabilidade do invólucro. Nos outros casos, isto é, imobilização em

cimento, de lamas ou de líquidos da descontaminação, foi necessário averiguar qual seria o procedimento mais adequado. Um dos desafios foi o de obter pega em 24 horas e aumentar a carga de rejeito na matriz de solidificação.

Neste trabalho dá-se ênfase ao processo que elimina a etapa de evaporação dos líquidos gerados pela descontaminação, tendo-se optado pela destruição do ácido cítrico nas soluções que permite formar compostos que não retardam a pega. Analisa-se também as propriedades físicas mais importantes da imobilização em cimento Portland. Os procedimentos propostos podem ser adotados em instalações nucleares como também em indústrias convencionais porque foi observado que após o processo químico as soluções se mantêm estáveis e homogêneas a temperatura ambiente durante longos períodos de tempo.

II. MATERIAIS E TESTES

Características da matriz de imobilização. O cimento usado no presente trabalho é do tipo Portland CP F - 32. A sigla F introduzida atualmente na identificação do tipo de cimento refere-se à presença de "Filler" (fill = preencher) que é constituído de um pó mineral de grande finura. Este "Filler" pode ser calcário, carvão, pó de pedra, cinzas volantes etc. A introdução do "Filler" na mistura de cimento permite baratear o custo no mercado além de melhorar certas propriedades de solidificação. A razão entre a água e o cimento, em massa, foram fixados em 0,4; 0,5 e 0,6. O processo de mistura entre o cimento e as soluções deu origem às pastas.

Os testes relativos à trabalhabilidade, pega e resistência mecânica, seguiram as prescrições das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT.

Trabalhabilidade. A trabalhabilidade, que é uma noção subjetiva de um estado que oferece maior facilidade de mistura do cimento com uma solução, foi adequada para as três razões água - cimento testadas.

Pega. A pega de uma mistura de cimento e água, é avaliada pela evolução das propriedades mecânicas da pasta, isto é o endurecimento, com o passar do tempo após o contato dos componentes⁽⁵⁾. Para o ensaio do tempo de pega foi usado o aparelho de Vicat que contém uma sonda, de Tetmajer, que é introduzida na pasta em tempos espaçados após a preparação da mistura.

Ao final da pega, quando a sonda deixa apenas uma marca imperceptível na superfície da amostra, a matriz solidificada possui uma resistência mecânica de 5 MPa que aumenta com o tempo de armazenagem, denominado tempo de cura. Neste ensaio verificou-se, dentro das 24 horas iniciais após a mistura, qual a quantidade mais adequada de solução contendo ácido cítrico que é possível imobilizar em cimento.

Resistência mecânica. A forma mais comum de avaliar o produto final resultante da imobilização é através da

resistência mecânica, pela ruptura à compressão axial⁽⁵⁾ de corpos de prova após diferentes tempos de cura. Os corpos de prova devem ter 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura.

Se este produto contém material radioativo, o valor mínimo da resistência mecânica, aos 28 dias após a mistura, é determinado pelos critérios de aceitação exigidos pelo repositório final. Caso contrário, para o cimento comum, espera-se um valor de aproximadamente 50, 35 e 22 MPa, respectivamente para misturas em que a razão água - cimento é de 0,4; 0,5 e 0,6.

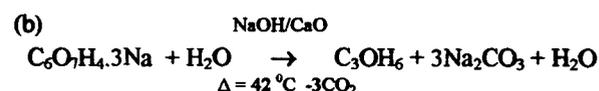
Soluções ácidas. Foram usadas soluções simuladas e aquelas provenientes de um processo real de descontaminação de itens contaminados com urânio. Os testes iniciais foram feitos com as soluções simuladas porque não continham material radioativo. Após a fixação de certos parâmetros de trabalho foram usadas as soluções "reais" para confirmar os procedimentos adotados no trabalho. A questão básica nestes dois tipos de soluções é o ácido cítrico e seus sais carboxilatos que agem no cimento como retardadores de pega.

Para os testes de pega e resistência mecânica foram preparados 15 litros de solução simulada contendo 7,5% de ácido cítrico, em massa. Para as reações de descarboxilação foram usados 690 g de hidróxido de sódio, NaOH (50%) e cal sodada, NaOH/CaO, numa razão de 351,5 g para 492 g respectivamente.

III. QUÍMICA DAS REAÇÕES

A imobilização em cimento de lamas geradas em processos de evaporação de líquidos, contendo ácido cítrico, sem nenhum tratamento químico, mostrou ser inviável. Foram testadas 28 misturas com diferentes quantidades de lama, de 0,5 a 20% em massa, e as razões água - cimento escolhidas. Todas as composições contendo desde 1% , em massa, de lama não apresentaram pega nas 24 horas iniciais após a mistura. O mesmo ocorreu com os líquidos antes do processo de evaporação.

Após a pesquisa bibliográfica⁽⁶⁾ outra solução foi proposta - a de destruir quimicamente a molécula de ácido cítrico. Este procedimento não poderia resultar em obtenção de outros retardadores de pega na solução nova, por exemplo os carboxilatos. Escolheu-se então a descarboxilação, pela reação de Dumas⁽⁶⁾, que se processa pela (a) neutralização com hidróxido de sódio e (b) aquecimento com adição de cal sodada. As reações, de forma resumida, são:



Em um litro de solução simulada contendo 7,5 g de ácido cítrico, $C_6O_7H_8$, que se deseja neutralizar, são adicionados 4,6 g de NaOH. Em seguida a mistura é

aquecida até 42 °C, adicionada a cal sodada, na proporção de 4,68 g de NaOH para 6,56 g de CaO, e mantida nesta temperatura por um tempo de 15 min. Neste procedimento formam-se o carbonato de sódio e a água.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No procedimento adotado, a formação de carbonato de sódio, como produto final, viabilizou o processo por que o mesmo é, nas quantidades obtidas, um excelente acelerador de pega. Os testes preliminares de imobilização, usando a solução obtida da descarboxilação, apresentaram bons resultados com relação à pega. Foram testados 100 corpos de prova, com várias cargas de solução tratada.

O procedimento de descarboxilação, quando ocorrerem concentrações mais elevadas de ácido cítrico nos líquidos de descontaminação, até 15% por exemplo, também foi testado. Este estudo permitiu definir que concentrações mais altas de ácido cítrico nas soluções de descontaminação, não causam problemas no processo de imobilização em cimento após a descarboxilação.

Outro fator estudado foi a redução da quantidade de cal sodada na etapa de aquecimento da solução a ser descarboxilada, com o intuito de diminuir o custo da operação química. Neste caso foi possível reduzir de 90% para 10% a quantidade de cal sodada.

Nos dois casos o procedimento é válido e foi possível imobilizar as soluções resultantes, sem prejuízo das propriedades mecânicas do produto final.

Pega. O tempo de pega das misturas cimento-solução, encontra-se na Tabela 1. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, para cada composição testada. O erro envolvido nas medidas é de 8,6%.

Tabela 1. Tempo de pega para misturas cimento com água e cimento com solução rejeito.

A/C	PEGA (min)	
	Amostras só com água	Amostras com a solução rejeito
0,4	900	27
0,5	1100	40
0,6	1300	45

O tempo de pega em amostras com a solução que sofreu a descarboxilação é drasticamente reduzido. Não causa problemas quando se trabalha em laboratório em que as quantidades de pasta são reduzidas. Porém o fato está sendo estudado para situações de uma instalação industrial, em que o tempo mínimo de pega deve estar em torno de 2 horas.

Resistência Mecânica. A resistência dos corpos de prova, submetidos à compressão axial, está apresentada na Tabela 2. Cada valor da tabela é resultante de testes em

três corpos de prova por composição. O erro determinado nas medidas foi de 6,5%.

Tabela 2. Resistência mecânica de corpos de prova de cimento com água e de cimento com solução rejeito.

A/C	RESISTÊNCIA MECÂNICA (MPa)	
	Amostras só com água	Amostras com a solução rejeito
0,4	50	33
0,5	35	27,3
0,6	22	13,2

Dos resultados pode-se observar que a resistência mecânica aos 28 dias é menor em corpos de prova com a solução rejeito. Isto é considerado normal porque a hidratação neste caso foi afetada pelo carbonato de sódio. A razão 0,6 apresenta valores de resistência 62% menores em amostras com a solução rejeito do que as que contêm apenas água. Isto não chega a ser um inconveniente porque espera-se resistências mais altas com o passar do tempo.

Valores de resistência em outros tempos de cura, 90, 180 dias, estão sendo avaliados.

V. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos até o presente momento, pode-se concluir que:

- a imobilização de soluções que contenham ácido cítrico, neutralizadas ou não, não podem ser imobilizadas em cimento se a carga estiver acima de 1%, em massa;
- é mais adequado promover a descarboxilação das soluções de descontaminação e pode-se fazê-lo mesmo que a solução inicial tenha até 15% , em massa, de ácido cítrico;
- a quantidade de cal sodada introduzida durante o processo de aquecimento, na descarboxilação, pode ser reduzida para 10% do valor usado estequiometricamente, sem prejuízo do processo;
- após a descarboxilação, as soluções podem ser imobilizadas em cimento, embora o tempo de pega seja curto. É necessário aumentar esse tempo para intervalos acima de 2 horas; e
- a resistência mecânica encontrada é adequada para os 28 dias de cura.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer ao Prof.Dr. João Valdir Comasseto do Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelas valiosas discussões. Extendem-se esses agradecimento ao grupo de Gerência de Rejeitos Radioativos do IPEN pelo incentivo e empréstimo das instalações para os testes mecânicos, e às Srtas Vera Isiki e Claudenice dos Santos pelo seu apoio nos laboratórios.

REFERÊNCIAS

- [1] Lopes, V.M., Rzycki, 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 Jul, 1995, Rio de Janeiro, RJ, p.133, 1995.
- [2] Lopes, V.M., Rzycki, 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.
- [3] Comissão Nacional de Energia Nuclear, **Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas**, Norma CNEN-NE 6.05, 1985.
- [4] Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Classificação de Águas Doces, Salobras e Salinas do Território Nacional**, CONAMA, Resolução nº 20, 1986.
- [5] Associação Brasileira de Normas Técnicas, **Ensaio de Cimento Portland**, Norma MB-1, ABNT, 1978.
- [6] Amaral, Luciano do, **Química Orgânica**. Editora Moderna, 1ª edição, p. 305, 1981.

ABSTRACT

Decontamination processes by using citric acid on certain items used in the nuclear area, can result in large volumes of liquid wastes with low activity or effluents, contaminated with uranium and some elements dangerous to the environment. A great number of installations that have decontamination processes adopt the "zero discharge" philosophy. So, one of the forms to isolate the solutions is by reducing its volume through the evaporation process. The generated mud can be neutralized and encapsulated or immobilized in Portland cement. This work propose a chemical technique to destroy the citric acid in the decontamination solutions instead of neutralization and, depending on the installation convenience, a direct cement immobilization of these solutions or of the evaporation mud. The results obtained in this work involve data about the workability, setting time and mechanical resistance, after 28 days of sealed cure, for samples with water-cement ratios of 0.4, 0.5 and 0.6, by weight.