

TRATAMENTO DE REJEITOS GERADOS EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO QUE  
UTILIZAM ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE DESCONTAMINANTE

José Carlos MIERZWA<sup>1</sup>  
Elita URANO DE CARVALHO  
Humberto Gracher RIELLA<sup>2</sup>

Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05508-900- São Paulo - Brasil

RESUMO:

Este trabalho tem como objetivo principal, o estudo do tratamento de rejeitos gerados em processos de descontaminação de dispositivos e equipamentos, de instalações do Ciclo do Combustível Nuclear, onde é utilizado o ácido cítrico como agente descontaminante. O processo é baseado no princípio da precipitação química do urânio e demais impurezas metálicas, presentes no rejeito. Para este fim, utilizou-se o rejeito gerado no processo de descontaminação de equipamentos da CNEN-SP/COPESP e como agente de precipitação, o hidróxido de sódio e o óxido de cálcio, além de um auxiliar de floculação, o rejeito em questão era constituído por uma solução de ácido cítrico a 7,5%, contendo urânio (2,1 g/l), e impurezas metálicas (Cu=6,8 ppm, Fe=44,1 ppm, Mg=1,5 ppm e Zn=9,5 ppm), e DQO (41.944 mg/l), após o processo de precipitação, obteve-se uma eficiência de remoção com relação ao urânio, de 95% e 99%, para o hidróxido de sódio e o óxido de cálcio respectivamente, a eficiência de remoção da DQO chegou a 97,5% no caso da precipitação com óxido de cálcio, mostrando que o processo pode ser utilizado para o tratamento deste rejeito.

<sup>1</sup> COPESP - Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Butantã - SP

<sup>2</sup> COPESP - Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Butantã - SP

Simpósio sobre Energia Nuclear e Meio Ambiente,  
Rio de Janeiro, RJ, 28 de junho - 1º de julho, 1993

n.º pág. par  
↓

n.º pág. impar  
↓

**TREATMENT OF WASTES ARISING FROM DECONTAMINATION PROCESS WHICH USE  
CITRIC ACID AS A DECONTAMINATION AGENT**

José Carlos MIERZWA  
Elita URANO DE CARVALHO  
Humberto Gracher RIELLA

Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05508-900- São Paulo - Brasil

**ABSTRACT:**

This work has as objective the study of the wastes arising from equipment decontamination process from Nuclear Fuel Cycle facilities, where citric acid is used as a decontamination agent. The work has been based in the chemical precipitation principle of uranium and other metallic impurities which are presents in the waste. In this study a waste generated at CNEN-SP/COPEP in equipment decontamination process was utilized and as a precipitation agent, sodium hydroxide and calcium oxide more a flocculation agent. The waste was an aqueous solution of citric acid at 7.5% containing 2.1 g/l of uranium, 6.8 ppm of copper, 44.1 ppm of iron, 1.5 ppm of magnesium, 9.5 ppm of zinc and 41,944 mg/l of COD. After the precipitation tests the uranium removal efficiency was 95% and 99% for sodium hydroxide and calcium oxide, COD removal was 97,5% with calcium oxide, these results show that the process can be utilized to treat wastes arising from decontamination process where citric acid is used as a decontamination agent.

n.º pág. par.

n.º pág. ímpar



Índice	Página
1 - Introdução .....	02
2 - Descrição do Processo .....	02
3 - Desenvolvimento do Estudo .....	03
4 - Conclusões .....	06
5 - Referências .....	08

Índice de Figuras	Página
Figura-1: Fórmula Molecular dos Complexos Formados pelo Ácido Cítrico .....	09
Figura-2: Gráfico da Remoção de Urânio com NaOH .....	09
Figura-3: Gráfico da Remoção de Urânio com CaO .....	10
Figura-4: Gráfico da Remoção de Urânio com NaOH e um Auxiliar de Floculação .....	10
Figura-5: Gráfico da Remoção de Urânio em Duas Etapas, sem Neutralização do Filtrado da Etapa de Precipitação com NaOH .....	11
Figura-6: Gráfico da Remoção de Urânio em Duas Etapas, com Neutralização do Filtrado da Etapa de Precipitação com NaOH .....	11
Figura-7: Gráfico da Remoção da DQO em Duas Etapas, sem Neutralização do Filtrado da Etapa de Precipitação com NaOH .....	12
Figura-8: Gráfico da Remoção da DQO em Duas Etapas, com Neutralização do Filtrado da Etapa de Precipitação com NaOH .....	12



m.º pág. par  
↓

m.º pág. ímpar  
↓

**1 - INTRODUÇÃO:**

Entende-se por descontaminação, a remoção de radioisótopos da superfície de materiais, na qual os mesmos tenham sido depositados. /1/

Em certos casos, há a necessidade de se remover um equipamento para uma área não contaminada, sendo então necessária a utilização de um processo de descontaminação, a fim de permitir o seu manuseio, sem a possibilidade de expor o indivíduo responsável pela sua manutenção, a qualquer risco com relação a contaminações radioativas.

Para esta finalidade, existem várias técnicas de descontaminação, sendo uma delas, a descontaminação química, que utiliza como agente descontaminante, o ácido cítrico. Esta técnica de descontaminação assemelha-se ao processo de tratamento de superfícies metálicas, onde utiliza-se um agente decapante, que irá remover a camada oxidada. No caso da descontaminação, serão removidos os radioisótopos presentes na superfície do componente contaminado.

Neste processo de descontaminação é gerado um rejeito, constituído basicamente pela solução de descontaminação e radioisótopos que estavam presentes na superfície, além de outras impurezas e traços de compostos metálicos que faziam parte da composição da liga que é constituído o componente.

Este trabalho tem a finalidade de propor e estudar um método simples e econômico para o tratamento de rejeitos gerados em processos de descontaminação de equipamentos de instalações do ciclo do combustível nuclear, que é baseado no processo de precipitação química e cujos resultados obtidos neste estudo, bem como uma descrição resumida do desenvolvimento do mesmo, encontram-se nas seções que se seguem.

**2 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO:**

O processo de tratamento selecionado, baseia-se no comportamento químico apresentado pelos compostos formados na reação do ácido cítrico, com os radioisótopos e outras impurezas metálicas. Estes compostos formados, são complexos altamente solúveis, ficando os mesmos dissolvidos na solução de descontaminação, fato que permite que a descontaminação do equipamento ocorra.

No caso da descontaminação de equipamentos de instalações do ciclo do combustível nuclear, o principal contaminante presente, será o urânio, que ao reagir com o

n.º pág. par.  
↓

n.º pág. ímpar  
↓

ácido cítrico, forma um complexo muito estável e solúvel, cuja fórmula molecular é apresentada na Figura-1./2/

Da mesma forma que o ácido cítrico reage com o urânio, o mesmo reage com outros metais, formando complexos que podem apresentar as fórmulas moleculares mostradas na Figura-1.

Levando-se em conta o fato de que estes complexos, em certas condições insolúveis e por processo de filtração consegue-se isolar os mesmos. Após esta etapa, pode-se precipitar os íons citratos presentes na solução, utilizando-se óxido de cálcio, uma vez que o composto formado, ou seja, citrato de cálcio, é insolúvel. Deve-se ressaltar, que o citrato de um metal alcalino é solúvel em meio básico./3/

Após a segunda etapa de precipitação, obtem-se um efluente adequado para liberação a uma área não controlada, ou então ao meio ambiente, desde que específicas, apresentam comportamento diferente, ou seja, em meio alcalino os mesmos tornam-se insolúveis, ao se neutralizar o ácido cítrico presente no rejeito com hidróxido de um metal alcalino, consegue-se fazer com que os contaminantes tornem-se e este obedeça aos padrões de normas ambientais.

### 3 - DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO:

A primeira etapa do estudo consistiu apenas na verificação experimental, do comportamento dos compostos presentes em um rejeito de descontaminação, sendo o urânio o componente controlado.

O primeiro teste foi realizado, utilizando-se hidróxido de sódio e óxido de cálcio como agentes de precipitação. A concentração inicial de urânio era de 0,64 g/l, sendo que após a precipitação, esta concentração chegou a 33,0 mg/l no caso do hidróxido de sódio e 2,4 mg/l no caso da utilização do óxido de cálcio.

Foi observado nesta etapa, que o volume de sólido gerado na precipitação com óxido de cálcio, era muito maior que o volume de sólido gerado na precipitação com hidróxido de sódio, confirmando o fenômeno apresentado em literatura./3/

Constatada a viabilidade de utilização do método, passou-se a estudar as dosagens ótimas de agente de precipitação.

Todos os ensaios foram realizados utilizando-se uma solução real, obtida na CNEN-SP/COPESP, gerada no processo de descontaminação de equipamentos e cujas características são apresentadas na Tabela-1.

Inicialmente estudou-se a precipitação do urânio e impurezas metálicas, utilizando-se hidróxido de sódio. Este estudo foi realizado a fim de se obter a dosagem ótima do agente de precipitação e consistiu basicamente na adição de quantidades variadas de uma solução de hidróxido de sódio à amostras de 250 ml da solução em estudo, mantendo-se o sistema sob agitação por 10 minutos, observou-se a formação de um precipitado amarelo, que após decantação era separado do sobrenadante, por processo de filtração em papel quantitativo.

A eficiência de precipitação foi avaliada em função da porcentagem de remoção de urânio da solução. Ao todo, foram realizados onze ensaios, onde se variou a quantidade da solução de hidróxido de sódio (5,0 N) adicionada de 50 ml a 100 ml, com variação de 5 ml entre cada amostra, compreendendo as amostras identificadas de NaOH-1/1A a NaOH-1/11A. Os resultados obtidos neste ensaio são apresentados em forma de gráfico, na Figura-2.

Da mesma forma que para a precipitação com hidróxido de sódio, efetuou-se um estudo para a determinação da dosagem ótima de óxido de cálcio, sendo este composto adicionado a seco na solução em estudo. A dosagem deste composto variou de 8,0 g a 35,0 g de acordo com a Tabela-2.

Os resultados obtidos são apresentados na forma de gráfico na Figura-3.

**TABELA-1:** Características do Rejeito em Estudo.

Parâmetro	Concentração
Urânio	2,1 g/l
DQO	41.944 mg/l
Ferro	44,1 mg/l
Magnésio	1,5 mg/l
Cobre	6,8 mg/l
Níquel	13,9 mg/l
Zinco	9,5 mg/l
Pb, Cd, Co	Não detectado

Concluídas estas duas etapas, decidiu-se estudar a influência que um auxiliar de floculação teria sobre a eficiência de remoção dos contaminantes (no caso deste trabalho, o urânio), na precipitação com NaOH. Para tanto, seguiu-se o mesmo procedimento adotado anteriormente, só que neste caso, em função dos resultados obtidos, adicionou-se volumes constantes de NaOH (70,0 ml de NaOH 5,0 N), à 250 ml da solução em estudo, sendo o auxiliar de floculação adicionado ao término de 10 minutos, ao

no. páq. par  
↓

no. páq. impar  
↓

mesmo tempo que se reduzia a velocidade de agitação, para que o processo de floculação pudesse ocorrer, o sistema foi mantido nestas condições por mais 10 minutos. A dosagem do auxiliar de floculação (SEPARAN-AP273-B da DOW Química), variou de 0,0 mg/l até 4,0 mg/l, de acordo com a Tabela-3.

Os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se na forma de gráfico, na Figura-4.

**TABELA-2:** Variação da dosagem de CaO por amostra.

Amostra	Dosagem de CaO (g)
CaO-1/1A	8,0
CaO-1/2A	10,0
CaO-1/3A	12,0
CaO-1/4A	14,0
CaO-1/5A	16,0
CaO-1/6A	20,0
CaO-1/7A	26,0
CaO-1/8A	35,0

**TABELA-3:** Variação da dosagem de Auxiliar de Floculação por amostra.

Amostra	Dosagem de Coagulante (mg/l)
NaOH-2/1A	0,0
NaOH-2/2A	0,1
NaOH-2/3A	0,2
NaOH-2/4A	0,3
NaOH-2/5A	0,4
NaOH-2/6A	0,5
NaOH-2/7A	0,6
NaOH-2/8A	1,0
NaOH-2/9A	2,0
NaOH-2/10A	4,0

Em função da concentração de urânio presente na solução e da necessidade de tratar o rejeito em questão de forma a se obter um efluente com características adequadas para liberação à uma unidade de tratamento convencional, ou então ao meio ambiente, decidiu-se ampliar o estudo e promover o tratamento deste rejeito em duas etapas, ou seja, na primeira etapa, promove-se a descontaminação do rejeito, obtendo-se um precipitado que pode ser armazenado para posterior recuperação do urânio e na segunda etapa, obtem-se a redução da carga poluidora do efluente da primeira etapa; pela precipitação dos íons

n.º páq. par

n.º páq. ímpar

citrato, com óxido de cálcio, sendo que após a separação das fases, o efluente estaria em condições adequadas para encaminhamento a uma estação de tratamento convencional, ou liberação para o meio ambiente, verificando-se neste caso, se o mesmo atende aos padrões especificados em normas ambientais.

Esta etapa do estudo foi realizada utilizando-se dois procedimentos, sendo que no primeiro, ao filtrado da etapa de precipitação com NaOH e auxiliar de floculação, adicionava-se quantidades variadas de óxido de cálcio, para se verificar a eficiência de remoção de urânio residual e da DQO. No segundo procedimento, antes da adição do óxido de cálcio, o filtrado era neutralizado com ácido sulfúrico concentrado. A quantidade de ácido adicionado foi era suficiente para reverter a reação da etapa de precipitação com NaOH, ou seja, era adicionada uma quantidade de ácido sulfúrico capaz de neutralizar o NaOH adicionado ao rejeito na primeira etapa de precipitação. A variação da dosagem de óxido de cálcio para os dois procedimentos é apresentada na Tabela-4 e os resultados destes ensaios nas figuras 5,6,7 e 8.

TABELA-4: Variação da dosagem de CaO nas amostras.

Procedimento - 1		Procedimento - 2	
Amostra	Dosagem	Amostra	Dosagem
CaO-2/1A	2,5 g	CaO-2/1B	10,0 g
CaO-2/2A	5,0 g	CaO-2/2B	20,0 g
CaO-2/3A	10,0 g	CaO-2/3B	30,0 g
CaO-2/4A	15,0 g	CaO-2/4B	40,0 g
CaO-2/5A	20,0 g	CaO-2/5B	50,0 g
CaO-2/6A	25,0 g	---	---
CaO-2/7A	30,0 g	---	---

4 - CONCLUSÕES:

Pelos resultados obtidos neste estudo, verificou-se que rejeitos gerados em processos de descontaminação, onde se utiliza o ácido cítrico como agente descontaminante, podem ser tratados pelo processo de precipitação química proposto neste trabalho, obtendo-se uma boa eficiência com relação à redução do teor de urânio e da DQO, sendo que a escolha entre a utilização do tratamento em uma ou duas etapas será função da concentração de urânio presente neste rejeito, bem como do interesse em se reaproveitar este urânio, ressaltando-se apenas que quando da realização do tratamento em duas

n.º pág. par



n.º pág. ímpar



etapas, deve-se neutralizar o filtrado da etapa de precipitação com NaOH, com ácido sulfúrico, antes de se proceder a precipitação com óxido de cálcio, devido ao fato do citrato de sódio ser um complexo muito estável em meio alcalino, o que pode ser confirmado, com os resultados obtidos para a remoção de DQO, na Figura-7.

Deve-se observar ainda, que mesmo com os bons resultados obtidos, este estudo restringiu-se apenas a verificar a viabilidade de utilização do processo de precipitação química para o tratamento do rejeito, estudando-se apenas a dosagem dos agentes de precipitação e utilização de um auxiliar de floculação, desta forma, outros parâmetros que influenciam na eficiência do processo, tais como tempo e velocidade de agitação, tempo e velocidade de floculação, utilização de auxiliares de filtração, temperatura de precipitação entre outros, não foram estudados, mas que com certeza poderiam contribuir positivamente no desenvolvimento do processo de tratamento.

n.º pág. par.  
↓

n.º pág. ímpar  
↓

8

5 - REFERÊNCIAS:

/1/ - REMARK J.F. - *Plant Decontamination Methods Review* (Babcock and Wilcox Co., Lynchburg, VA(USA). Lynchburg Research Center), May 1981 - (EPRI-NP-1168).

/2/ - A.J. FRANCIS; C.J. DODGE; J.B. GILLOW - Biodegradation of Metal Citrate Complexes - Implications for Toxic Metal Mobility - *Nature* - vol. 356:140-142, May 1992.

/3/ - R. MORRISON; R. BOYD *Química Orgânica*. 8 edição. Fundação Calouste Gulbenkian.

n.º páq. par

n.º páq. ímpar

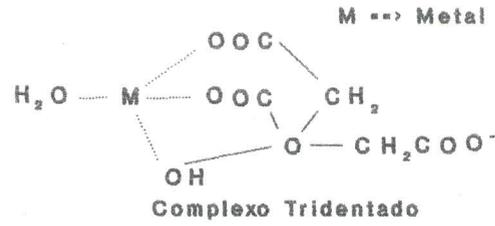
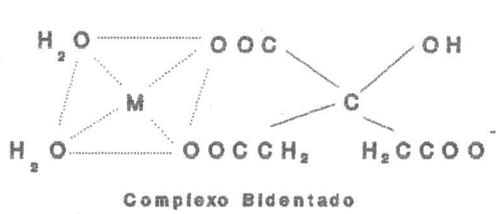
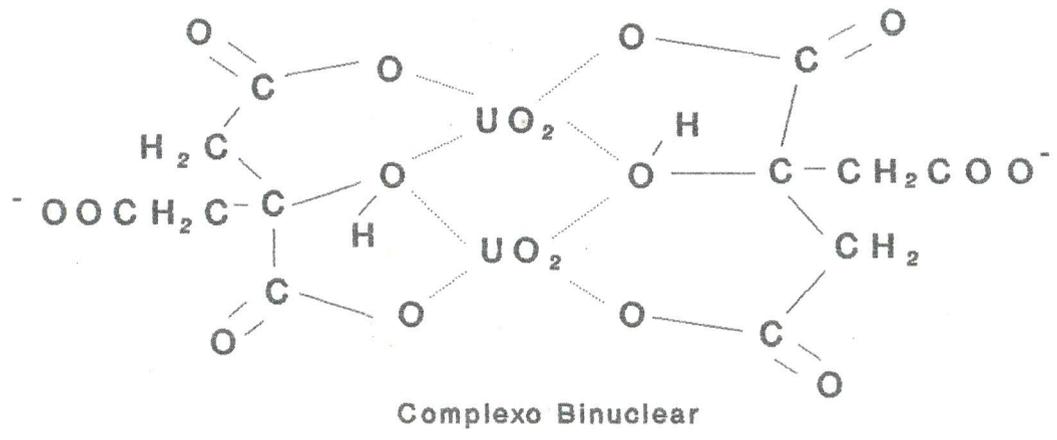


FIGURA-1: Formula Molecular dos Complexos Formados

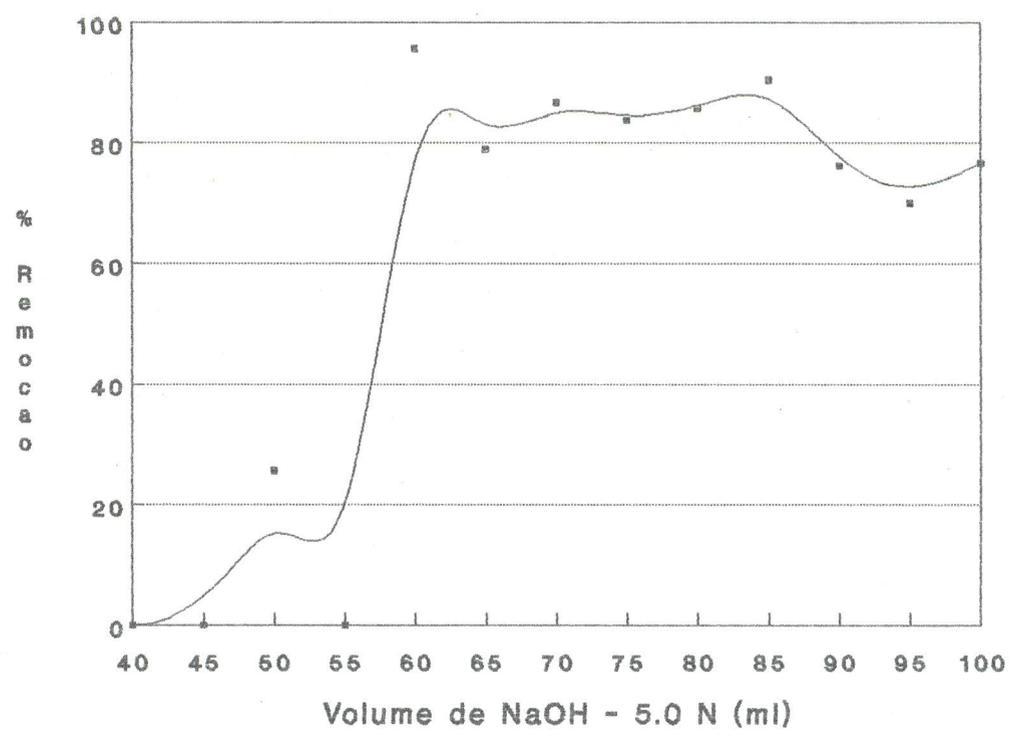


FIGURA-2: Remocao de Uranio com NaOH

no. pág. par  
↓

no. pág. impar  
↓

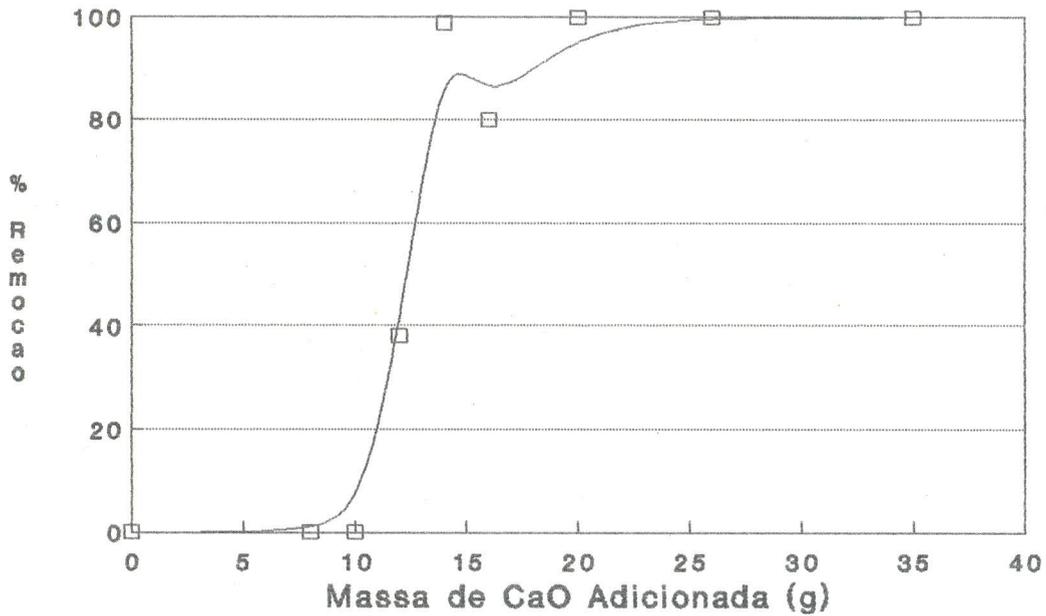


FIGURA-3: Remocao de Uranio com CaO

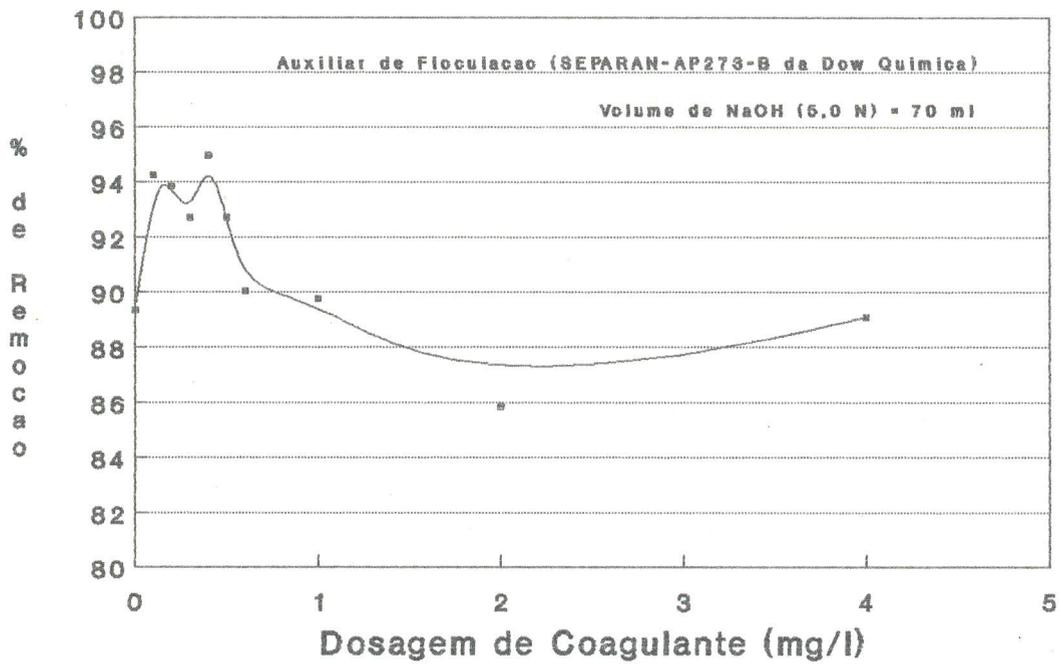
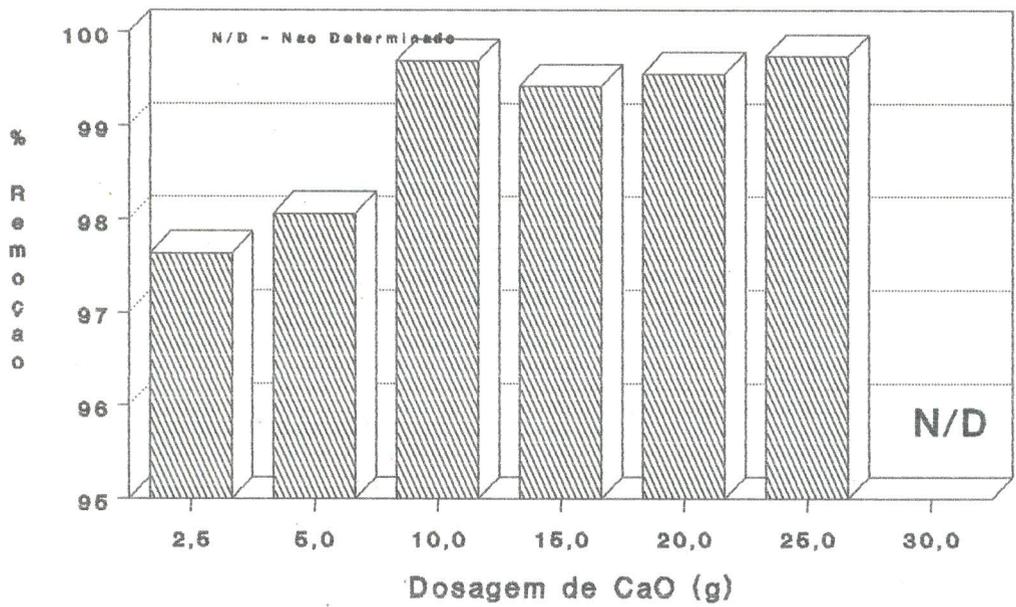


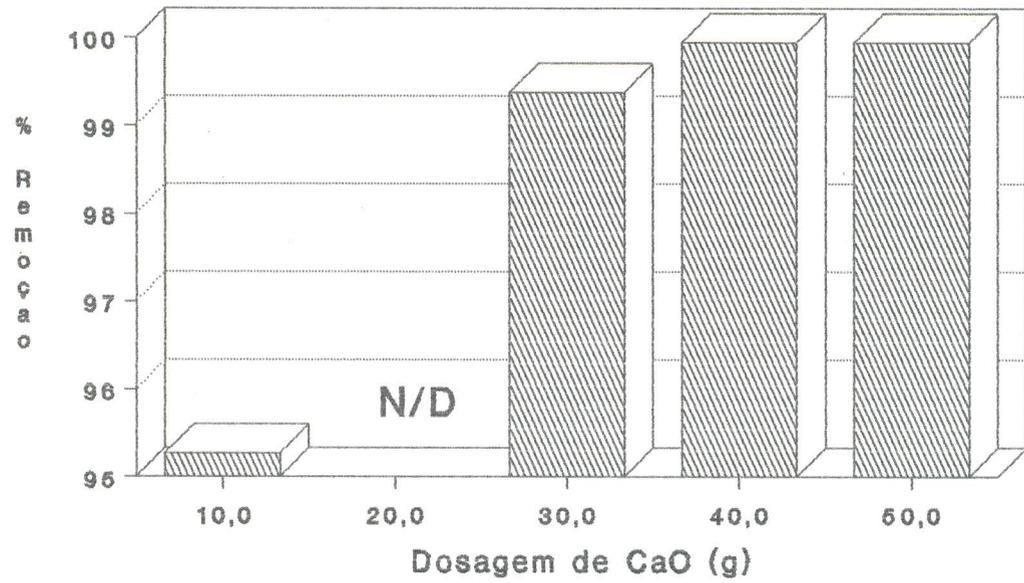
FIGURA-4: Remocao de Uranio com NaOH e Auxiliar de Floculacao

n.º páq. par

n.º páq. ímpar



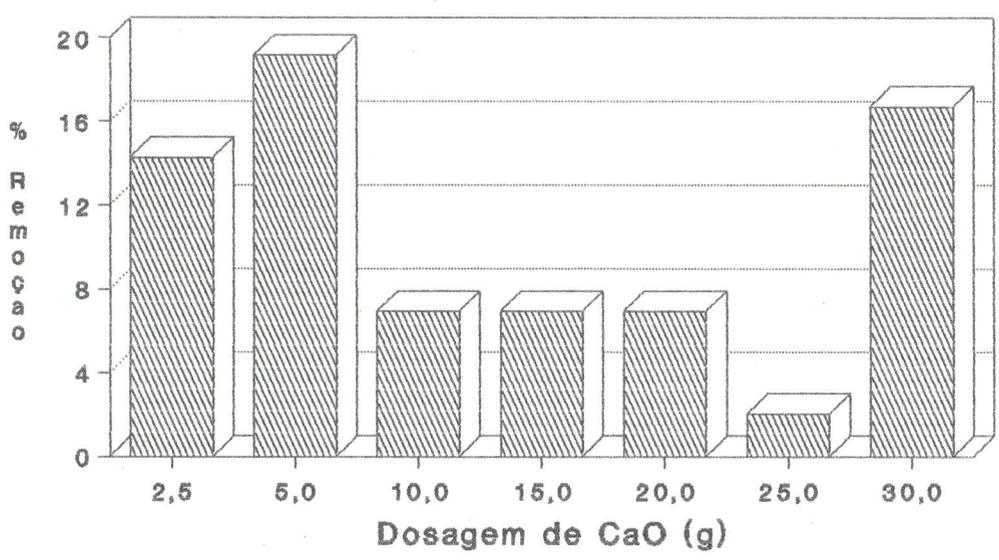
**FIGURA-5: Remocao de Uranio em Duas Etapas, sem Nuetrizacao do Filtrado da Etapa de Precipitacao com NaOH**



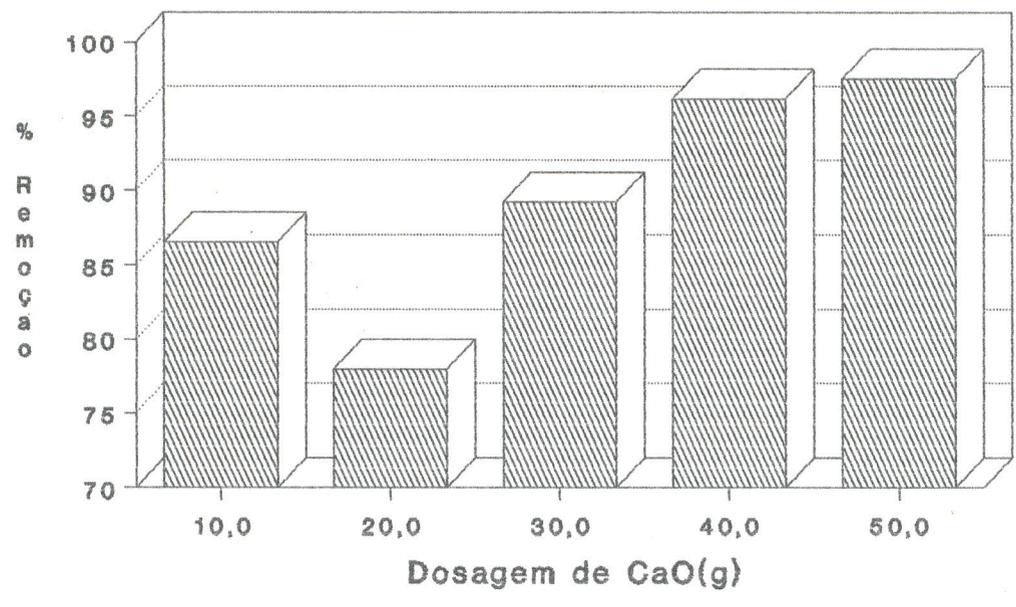
**FIGURA-6: Remocao de Uranio em Duas Etapas, com Nuetrizacao do Filtrado da Etapa de Precipitacao com NaOH**

n.º pág. par  
↓

n.º pág. ímpar  
↓



**FIGURA-7: Remocao da DQO em Duas Etapas, sem Neutralizacao do Filtrado da Etapa de Precipitacao com NaOH**



**FIGURA-8: Remocao da DQO em Duas Etapas, com Neutralizacao do Filtrado da Etapa de Precipitacao com NaOH**