



SOLUÇÃO EFICIENTE PARA REJEITOS RADIOATIVOS: APLICAÇÃO DE ARGILAS NO PROCESSO DE SORÇÃO

Hellen K S de Souza¹, Maria J A Haucz², Carolina B Freire³, Mariana Ávila Zanetti⁴

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 -
Pampulha hellen.santos@cdtn.br

Palavras-Chave: Rejeito, Sorção, Tratamento, Argila

RESUMO

Os rejeitos radioativos são gerados em diversas atividades e podem se apresentar nas formas sólida, líquida ou gasosa. Eles precisam ser gerenciados corretamente para evitar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Para isso, é necessário estabelecer um sistema eficaz de gestão e manejo desses rejeitos. O manuseio, armazenamento e tratamento devem ser realizados de acordo com suas características físicas, químicas e radiológicas. No caso de rejeitos líquidos, é fundamental aplicar tratamentos que visem à redução de volume, alteração da composição e diminuição da concentração de radionuclídeos. No Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), os rejeitos líquidos gerados passam por tratamentos com o objetivo de reduzir sua radioatividade, permitindo, assim, sua liberação segura no meio ambiente. A eficiência desses tratamentos é avaliada por meio da análise estatística ANOVA, utilizando amostras dos rejeitos tratados por precipitação e sorção em argilas. Os resultados da atividade total são então comparados com os limites estabelecidos na norma CNEN 8.01.

1. INTRODUÇÃO

Rejeitos radioativos são materiais sem previsão de utilização ou reutilização [1], eles são gerados em diversas atividades, como pesquisas, radioterapia, contaminação de materiais e filtros usados em reatores, entre outros. Fatores físicos, químicos e a concentração de radionuclídeos influenciam a definição do tratamento, gerenciamento e destinação desses rejeitos. A gestão desses rejeitos é regulamentada pela norma CNEN NN 8.01, que define critérios para segregação, embalagem, armazenamento provisório e intermediário, tratamento e dispensa. Além disso, a norma estabelece requisitos para veículos de transporte interno e externo, com o transporte externo condicionado à norma CNEN NE 5.01. A CNEN NN 8.01 também estabelece os níveis de dispensa para radionuclídeos presentes em rejeitos líquidos e gasosos [2].

A gestão de rejeitos radioativos envolve atividades administrativas e técnicas desde a geração até a deposição final. O objetivo é preservar a vida humana e o meio ambiente, com princípios como a não geração, redução de volume e proteção de trabalhadores, meio ambiente e público, evitando ônus para as gerações futuras [3]. Essas atividades incluem coleta, segregação, manuseio, tratamento, acondicionamento, transporte, armazenamento, controle e deposição [1].

O tratamento dos rejeitos radioativos líquidos visa reduzir o volume, remover radionuclídeos e alterar sua composição para atingir os níveis de dispensa estabelecidos pela CNEN NN 8.01. Os processos de tratamento incluem precipitação, sorção, filtração por membrana, troca iônica e evaporação [4]. Após o tratamento, alguns rejeitos podem ser considerados isentos e liberados como resíduos normais. As condições para dispensa desses radionuclídeos são rigorosamente estabelecidas pela CNEN. Os rejeitos radioativos que não atingem os níveis de dispensa devem



ser armazenados em segurança, de modo a não afetar os trabalhadores, o público e o meio ambiente [2].

As técnicas de tratamento inicialmente implementadas para rejeitos radioativos foram baseadas nas utilizadas para tratamento de água e efluentes. No entanto, devido aos requisitos de descontaminação, essas técnicas precisaram ser adaptadas para se tornarem mais eficientes, o que resultou na alteração dos precipitantes químicos utilizados e no uso de processos combinados que demonstraram resultados satisfatórios [4]. Dessa forma, para os rejeitos gerados pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), foram propostos dois tratamentos combinados: precipitação e sorção.

A precipitação química é amplamente utilizada no tratamento de rejeitos radioativos. Nesse processo, uma substância solúvel torna-se insolúvel por meio de uma reação química ou pela mudança na composição do solvente, visando diminuir a solubilidade da substância. O resultado são duas fases: uma líquida, chamada sobrenadante, e outra sólida, o precipitado. Esse método é aplicado a resíduos e rejeitos em solução aquosa que contenham constituintes tóxicos, os quais podem ser convertidos para uma forma insolúvel [4].

A precipitação pode ocorrer pela neutralização com hidróxidos metálicos, dependendo da concentração dos íons metálicos e de hidroxila. Para que o precipitado se forme, a concentração desses íons deve ser superior ao valor permitido pelo produto de solubilidade (K_{sp}), sendo o processo principalmente condicionado pelo pH da solução [5].

Por outro lado, a sorção envolve fenômenos como adsorção, adsorção química, absorção e troca iônica. Durante a adsorção, o soluto adere à superfície do adsorvente, geralmente composto de argilominerais ou matéria orgânica. Isso ocorre devido ao desequilíbrio de cargas na superfície das partículas, à substituição iônica na estrutura cristalina dos minerais ou à quebra de ligações nas estruturas moleculares. Na absorção, o soluto se difunde dentro do adsorvente. Embora adsorção e absorção sejam processos semelhantes, a adsorção é um fenômeno químico, enquanto a absorção é um fenômeno de superfície que envolve uma reação química, resultando em rompimento e formação de ligações. Ambos os processos envolvem a transferência de massa entre as fases e, de forma geral, são referidos como sorção [6].

Assim, foi proposto um tratamento para os rejeitos radioativos provenientes de atividades de pesquisa, com o objetivo de determinar a eficiência dos tratamentos de precipitação e sorção em argilas comerciais. Para isso, foi elaborado um planejamento fatorial 2^2 com réplica para avaliar a diminuição da atividade total, somando as atividades alfa e beta. Observou-se que, após o primeiro tratamento, os valores foram reduzidos; no entanto, foi necessário realizar uma nova etapa de tratamento para aumentar a eficiência do processo.

2. METODOLOGIA

2.1– Planejamento experimental fatorial 2^2

Foi definido a realização de um planejamento fatorial 2^2 , com réplica que resultou na realização de 8 experimentos, com a variação da quantidade de argila utilizada. Através do planejamento desenvolvido foi possível a realização da análise de variância, que permitiu avaliar a influência dos fatores variados com a diminuição da atividade total do rejeito, na tabela 1 está disposto o planejamento realizado, bem como a quantidade é tipo de argila utilizada nas amostras. Os códigos -1 e 1 são referentes ao tipo de argila e à quantidade utilizada, sendo -1 correspondente



à caulinita e à quantidade de 1 grama, e o código 1 correspondente à bentonita e à quantidade de 5 gramas.

Tab.1. Planejamento experimental

Quantidade de Argila	Tipo de Argila	Amostra
-1	-1	Caulinita 1 g
1	-1	Bentonita 1g
-1	1	Caulinita 5g
1	1	Bentonita 5g
-1	-1	Caulinita 1 g
1	-1	Bentonita 1g
-1	1	Caulinita 5 g
1	1	Bentonita 5g

Fonte: elaborado pelo autor

2.2 – Caracterização do rejeito

O rejeito foi caracterizado através da Espectrometria de emissão óptica -ICP OES, que foram identificados e quantificados, conforme a tabela 2.

Tab.2. Caracterização do rejeito

Elementos mg L-1		
Fe	Ferro	6,5
P	Fósforo	517
SO4	Sulfato	275
U	Urânio	2,2

Fonte: elaborado pelo autor

2.3 Tratamento 1

O primeiro tratamento foi realizado por meio de precipitação, utilizando NaOH para neutralizar o pH. O rejeito foi colocado em um béquer em um agitador magnético, e 0,5 ml de NaOH foram adicionados com o auxílio de uma bureta até que o pH alcançasse o valor de 6. Após o ajuste do pH, a argila, na quantidade e tipo estabelecidos pelo planejamento fatorial, foi adicionada ao rejeito em agitação.

Depois da adição da argila, o rejeito foi mantido em agitação por uma hora e trinta minutos. Após esse período, o rejeito foi deixado em decantação por vinte e quatro horas e, em seguida, filtrado. A lama gerada pelo processo foi armazenada para posterior tratamento, e da parte aquosa foram retiradas alíquotas para quantificação da atividade total, utilizando a técnica de evaporação de líquidos pelo contador proporcional APHA 7110B. Os resultados obtidos foram fornecidos como atividade alfa (α) e beta (β), que foram utilizados na equação 1 para o cálculo da atividade total.



Eq.1. Atividade Total

$$A_t = A_\alpha + A_\beta$$

Após o cálculo da atividade foi elaborado a tabela 2 que dispõem os dados obtidos conforme o planejamento executado.

Tab.2 – Atividade após o tratamento

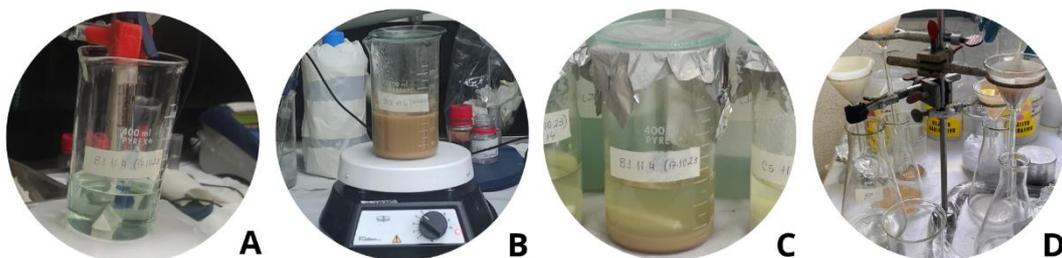
Amostra	Tipo de argila	Quantidade	Atividade Total (Bq /L ⁻¹)
1	Caulinita (-1)	1g	2100
2	Bentonita (1)	1g	2600
3	Caulinita (-1)	5g	2400
4	Bentonita (1)	5g	3300
5	Caulinita (-1)	1g	2600
6	Bentonita (1)	1g	2300
7	Caulinita (-1)	5g	2300
8	Bentonita (1)	5g	1900

Fonte: elaborado pelo autor

2.4 – Retratamento

O retratamento foi realizado após a análise de variância (ANOVA) dos resultados da atividade, que indicou a necessidade de um novo procedimento nas amostras previamente submetidas ao Tratamento 1. Esse retratamento consistiu na repetição do procedimento original, utilizando uma quantidade menor de argila e variando o tipo de argila empregado. Durante o retratamento, o pH das amostras foi ajustado para aproximadamente 6,30, e os procedimentos do Tratamento 1 foram repetidos. As etapas do tratamento estão ilustradas na Figura 1.

Fig.1. Etapas do Tratamento



Fonte: elaborado pelo autor



Na figura acima, estão representadas as etapas do tratamento: A corresponde à neutralização do pH no processo de precipitação; B refere-se ao procedimento de sorção após a precipitação; C representa o processo de decantação; e D, a etapa de filtração.

Após o retratamento, as amostras foram analisadas novamente para quantificar a atividade total dos rejeitos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tab.3 - Atividade após o retratamento

Número da amostra	Amostra	Atividade Total (Bq/L ⁻¹)
01	Caulinita 1 g + Bentonita 1 g	1800
02	Bentonita 1 g + Caulinita 1 g	2040
03	Caulinita 5 g + Bentonita 1 g	2250
04	Bentonita 5 g + Caulinita 1 g	2490
05	Caulinita 1 g + Bentonita 1 g	2560
06	Bentonita 1g + Caulinita 1 g	2150
07	Caulinita 1 g + Bentonita 1 g	1790
08	Bentonita 5 g + Caulinita 1 g	1770

Fonte: elaborado pelo autor

2.5 – Eficiência do tratamento

Para calcular a eficiência do tratamento, é necessário determinar o fator de descontaminação (FD), que avalia a eficácia do processo, esse fator é obtido pela equação 2.

Eq.2 – Fator de Descontaminação

$$FD = \frac{\text{Concentração inicial de contaminação}}{\text{Concentração final de contaminação}}$$

Após determinar o fator de descontaminação, calcula-se a eficiência da descontaminação usando a equação 3.

Eq. 3 – Eficiência de Descontaminação



$$\eta = \left(1 - \frac{1}{\text{Concentração final de contaminação}}\right) \cdot 100$$

3. RESULTADOS

3.1 – ANOVA

Os dados de atividade obtidos foram analisados por meio de um planejamento fatorial com confiabilidade de 95%. Os resultados são avaliados pelo valor-P, que indica a probabilidade de os resultados ocorrerem por acaso. Valores de P acima de 0,05 não são estatisticamente significativos. O valor F, por sua vez, indica a razão entre a variância entre os grupos e a variância dentro dos grupos. Valores de F maiores que 1 indicam que há uma maior variação entre os grupos do que dentro deles, a tabela 4 demonstra os resultados obtidos pela ANOVA.

Tab.4. Anova

Fonte	Valor F	Valor-P
Modelo	0,08	0,968
Linear	0,06	0,942
Tipo de argila	0,12	0,750
Quantidade de argila	0,00	0,949
Interações de 2 fatores	0,12	0,750
Tipo de argila*Quantidade de argila	0,12	0,750
Erro		
Total		

Fonte: elaborado pelo autor

Com base na Tabela 4, observa-se que os valores de P para os fatores variados, como quantidade e tipo de argila, assim como as interações entre eles, permanecem acima de 0,05. Isso indica que, estatisticamente, esses fatores não tiveram influência significativa sobre a atividade total dos rejeitos. Além disso, os valores de F abaixo de 1 indicam que não houve diferença significativa entre os grupos analisados.

Diante desses resultados, foi proposto o retratamento, utilizando uma quantidade menor de argila e variando o tipo em relação ao Tratamento 1. Os resultados permitiram verificar se a eficiência do retratamento foi superior à do Tratamento 2.

3.2 – Eficiência da descontaminação

Após o retratamento, foi calculada a eficiência de ambos os tratamentos conforme as equações 2 e 3, os resultados estão apresentados na tabela 4.

Tab.4. Comparação entre os tratamentos



Número da amostra	Amostra	% Redução da Atividade (Rejeito sem tratamento)	Número da amostra	Amostra	% Redução da atividade (Rejeito sem tratamento)
01	Caulinita 1 g	87,70 %	01	Caulinita 1 g + Bentonita 1 g	90,37 %
02	Bentonita 1g	86,10 %	02	Bentonita 1 g + Caulinita 1 g	89,09 %
03	Caulinita 5g	87,17 %	03	Caulinita 5 g + Bentonita 1 g	87,97 %
04	Bentonita 5g	82,35 %	04	Bentonita 5 g + Caulinita 1 g	86,68 %
05	Caulinita 1 g	86,10 %	05	Caulinita 1 g + Bentonita 1 g	86,31 %
06	Bentonita 1g	87,70 %	06	Bentonita 1g + Caulinita 1 g	88,50 %
07	Caulinita 5 g	87,70 %	07	Caulinita 1 g + Bentonita 1 g	90,43 %
08	Bentonita 5g	89,84 %	08	Bentonita 5 g + Caulinita 1 g	90,53 %

Fonte: elaborado pelo autor

O valor inicial da atividade dos rejeitos era de 18.700 Bq/L. Durante o primeiro tratamento, observou-se uma redução de aproximadamente 89,84% na amostra 08, e no segundo tratamento, essa redução chegou a 90,53%. No entanto, os valores obtidos após os tratamentos ainda permaneceram acima do limite de dispensa estabelecido pela norma CNEN NN 8.01. Essa norma determina que, para rejeitos em que os radionuclídeos são conhecidos, mas suas concentrações são incertas, ou em casos em que um ou mais radionuclídeos são desconhecidos, o nível de dispensa deve ser baseado no radionuclídeo mais restritivo. Para o Urânio natural, o limite estabelecido é de 5×10^3 Bq/L. Diante desse cenário, foi realizada uma análise detalhada dos radionuclídeos presentes no rejeito, tanto antes quanto após o tratamento, para identificar a presença de Ra-226, Ra-228 e Pb-210.

4. CONCLUSÃO

A análise ANOVA revelou, por meio dos valores de P e F, que os fatores variáveis não influenciaram significativamente a redução da atividade total dos rejeitos. Com base nesses resultados, foi realizado o retratamento nas amostras tratadas no primeiro tratamento, variando-se o tipo de argila utilizado e empregando a menor quantidade possível (1 grama). Isso resultou em uma diminuição adicional na atividade, mas, de acordo com os requisitos da CNEN NN 8.01, os valores relacionados ao Urânio ainda permaneceram acima dos limites de dispensa.



Portanto, foi decidida a realização de uma análise elementar para determinar a presença de outros radionuclídeos, bem como a quantificação da concentração desses radionuclídeos tanto nos rejeitos quanto nas amostras tratadas.

TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da concentração dos radionuclídeos presentes.
- Tratamento com Caulinita calcinada
- Combinação de outras metodologias de tratamento, as técnicas já realizadas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CDTN pela disponibilização das instalações, aos pesquisadores e técnicos pelo apoio experimental, e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Comissão Nacional de Energia Nuclear, “Glossário do Setor Nuclear e Radiológico Brasileiro”, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

[2] Comissão Nacional de Energia Nuclear, “Norma CNEN 08.01 Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação”, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

[3] FREIRE, Carolina Braccini et al. Rejeitos e gerência de rejeitos radioativos. 2007.

[4] International Atomic Energy Agency, *Treatment of Low- and Intermediate-Level Liquid Radioactive Wastes*, IAEA-TECDOC-236, International Atomic Energy Agency, Vienna (1984).

Agência Internacional de Energia Atômica, “Gerência de Rejeitos Radioativos”, Viena, Áustria, s.d

[4] N.V Possignolo et al, Emprego da precipitação química como técnica de tratamento de resíduos laboratoriais contendo flúor e cobre, 42ªed., São Paulo, Ed. Revista Analítica (2009).

[5] A.I Vogel, Química Analítica Qualitativa, 5ªed., São Paulo, (1981)

[6] H.S Ferreira, Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas, Dissertação, Centro de tecnologias Universidade Federal do Paraiba, Brasil (2013)