



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# USO DE MICROSSÍLICA COMO ADITIVO NA IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS EM CIMENTO

**JOSÉ CLAUDIO DELLAMANO**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:  
Dr. André Luiz da Rocha Dórea**

**São Paulo  
1995**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**USO DE MICROSSÍLICA COMO ADITIVO NA IMOBILIZAÇÃO  
DE REJEITOS RADIOATIVOS EM CIMENTO**

**JOSÉ CLAUDIO DELLAMANO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

**Orientador: Dr. André Luiz da Rocha Dórea**



**SÃO PAULO**

**1995**

**Aos Josés,  
pai e filhos**

**dedico**

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. André Luiz da Rocha Dórea, pela orientação, dedicação, discussões, revisões e incentivo.

Aos amigos Roberto Vicente e Laura Sakiko Endo, pelas discussões, sugestões, revisões e incentivo.

Aos amigos Goro Hiromoto e Júlio Takehiro Marumo, pelas discussões e sugestões.

Aos amigos Maristela Gouveia Pinto e Marcos Antonio de Araujo pela grande ajuda na realização dos ensaios deste trabalho.

Ao amigo Robson de Jesus Ferreira pela ajuda na elaboração dos gráficos.

Ao Dr. Claudio Kerr do Amaral da Empresa Microsilica S.A., pelas discussões e sugestões e pela doação de microsilica para elaboração dos ensaios.

Aos amigos Eliane Pocobi e Marcelo Francis Maduar pelas análises realizadas.

## SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO	01
2. GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS	02
3. MATERIAIS	12
3.1 FLUXOS DE REJEITOS ESTUDADOS	12
3.1.1 Rejeito da produção de Mo-99 de fissão ( AG 1x8 )	12
3.1.2 Resinas de troca-iônica	19
3.2 CIMENTO PORTLAND COMUM	21
3.3 MICROSSÍLICA	27
4. EXPERIMENTAL	39
4.1 PREPARAÇÃO DOS FLUXOS DE REJEITOS	39
4.1.1 Fluxo AG 1x8	39
4.1.2 Resinas de troca-iônica	40
4.2 PROPRIEDADES DO PRODUTO FINAL	41
4.3 RECEITAS UTILIZADAS	43
4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA ( CP )	45

4.5 ENSAIOS DAS PROPRIEDADES ESTUDADAS	46
4.5.1 Tempo de pega final	46
4.5.2 Resistência mecânica à compressão	46
4.5.3 Temperatura de hidratação	47
4.5.4 Lixiviabilidade	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 TEMPO DE PEGA FINAL	52
5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO	53
5.3 TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	56
5.4 LIXIVIABILIDADE	58
6. CONCLUSÕES	61
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	62
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

# USO DE MICROSSÍLICA COMO ADITIVO NA IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS EM CIMENTO

JOSÉ CLAUDIO DELLAMANO

## RESUMO

Alguns fluxos de rejeitos radioativos líquidos e sólidos úmidos devem ser imobilizados de forma a obter um bloco sólido monolítico. O cimento tem sido mundialmente utilizado como a principal matriz para imobilizar estes rejeitos radioativos de níveis de atividade baixo e médio.

O produto final cimentado, embalado, deve cumprir alguns requisitos a fim de garantir o manuseio seguro nas etapas subsequentes da Gerência de Rejeitos Radioativos.

A microsilica pode melhorar ou mesmo implementar as propriedades do embalado. Este material foi utilizado como aditivo na cimentação de resinas de troca-iônica exauridas provenientes do circuito secundário de um reator tipo PWR e um fluxo de rejeitos proveniente do processo de produção de Mo-99 de fissão. O comportamento dos embalados produzidos foi avaliado por meio da medida de quatro propriedades: tempo de pega final, temperatura de hidratação da pasta fresca, resistência mecânica à compressão e taxa de lixiviação do produto hidratado.

# **RADIOACTIVE WASTE CEMENTATION USING SILICA-FUME AS ADMIXTURE**

**JOSÉ CLAUDIO DELLAMANO**

## **ABSTRACT**

Some liquid and wet-solid radioactive wastes must be immobilized in order to obtain a monolithic block. Cement has been used around the world as the main matrix to immobilize low- and intermediate- level wastes.

Cemented waste forms must comply with some requirements in order to guarantee the safe handling in the subsequent waste management steps.

Silica-fume can improve the properties of the cemented waste forms. It was used as admixture in the cementation of ion-exchange resins and liquid waste from fission Mo-99 production. The behaviour of the waste forms produced were evaluated by measuring four required properties: setting time, hydration temperature of the fresh mixture, mechanical compressive strength and leaching rate of the hydrated product.



## 1. INTRODUÇÃO

Para que um rejeito radioativo seja aceito em um repositório é imprescindível que o embalado (embalagem e conteúdo) apresente uma série de propriedades mínimas necessárias e suficientes para garantir o desempenho e a segurança das etapas sucessivas da gerência de rejeitos radioativos como a estocagem intermediária, o transporte e a disposição final.

Os rejeitos radioativos que após tratamento não atendem a estes requisitos devem ser imobilizados de forma a atendê-los. Os rejeitos líquidos e sólidos úmidos fazem parte deste grupo de rejeitos.

O cimento é a matriz de imobilização mais utilizada para este grupo de rejeitos radioativos com nível de atividade baixo e médio devido ao seu baixo custo, à compatibilidade química com vários tipos de rejeitos e ao desempenho do conteúdo (produto final). Contudo, em alguns casos é necessário a utilização de aditivos ao sistema rejeito-cimento a fim de melhorar as propriedades do produto cimentado.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do uso da microsilica empregada como aditivo na imobilização com cimento de diferentes tipos de rejeitos, como resinas de troca-iônica exauridas provenientes de reatores nucleares tipo PWR, assim como determinados rejeitos resultantes da produção de Mo-99 de fissão. A microsilica é um subproduto da produção de ferro-silício e tem sido utilizada na construção civil, principalmente na Europa, como aditivo para o concreto com o objetivo de melhorar suas propriedades.

Com base nos bons resultados observados na construção civil, foi estudado o comportamento do produto final cimentado quando da utilização deste aditivo no sistema rejeito-cimento.

Este trabalho trata inicialmente de conceitos básicos de gerência de rejeitos radioativos, passando por uma descrição e caracterização básica dos materiais utilizados nos ensaios e finalmente apresenta a metodologia e os resultados obtidos no trabalho experimental.

## 2. GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS

Todas as atividades em que são usados materiais radioativos geram rejeitos, da mesma forma que as demais atividades humanas. Esses rejeitos contém radionuclídeos, emissores de radiação ionizante, e são classificados como rejeitos radioativos.

Rejeito radioativo é definido pela Agência Internacional de Energia Atômica como sendo "qualquer material que contenha ou esteja contaminado com radionuclídeos em concentrações ou níveis de atividade maiores que os limites de isenção estabelecidos pela autoridade competente" [ 1 ]. A Comissão Nacional de Energia Nuclear por sua vez, define rejeito radioativo como sendo "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" [ 2 ]. O termo "limite de isenção" de rejeitos, citado em ambas definições, pode ser compreendido como sendo níveis tão baixos de radioatividade que representem riscos insignificantes para o homem e para o meio ambiente, podendo ser classificados como rejeitos não radioativos.

Os rejeitos radioativos podem ser classificados com base nos requisitos de segurança, de acordo com o estágio de desenvolvimento da indústria nuclear, de acordo com os regulamentos e normas de transporte e com base nas características físico-químicas dos mesmos.

Esta classificação varia entre países e até entre Instituições de um mesmo país. No Brasil a classificação utilizada baseia-se na forma física, na concentração de atividade e nos tipos de emissores presentes [ 2 ]. Nas Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5 é apresentada esta classificação.

Tabela 1 - Classificação de rejeitos líquidos contendo emissores  $\beta$ - $\gamma$ , com concentração de emissores  $\alpha$  inferior a  $3,7 \times 10^8$  Bq/m<sup>3</sup> [ 2 ]

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m <sup>3</sup> )	(Ci/m <sup>3</sup> )
Baixo Nível de Radiação	$c \leq 3,7 \times 10^{10}$	$c \leq 1$
Médio Nível de Radiação	$3,7 \times 10^{10} < c \leq 3,7 \times 10^{13}$	$1 < c \leq 10^3$
Alto Nível de Radiação	$c > 3,7 \times 10^{13}$	$c > 10^3$

Tabela 2 - Classificação de rejeitos líquidos contendo emissores  $\beta$ - $\gamma$ , com concentração de emissores  $\alpha$  superior a  $3,7 \times 10^8$  Bq/m<sup>3</sup> [ 2 ]

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m <sup>3</sup> )	(Ci/m <sup>3</sup> )
Alfa de Baixo Nível de Radiação	$3,7 \times 10^8 < c \leq 3,7 \times 10^{10}$	$10^{-2} < c \leq 1$
Alfa de Médio Nível de Radiação	$3,7 \times 10^{10} < c \leq 3,7 \times 10^{13}$	$1 < c \leq 10^3$
Alfa de Alto Nível de Radiação	$c > 3,7 \times 10^{13}$	$c > 10^3$

Tabela 3 - Classificação de rejeitos sólidos contendo emissores  $\beta$ - $\gamma$ , com concentração de emissores  $\alpha$  inferior a  $3,7 \times 10^8$  Bq/m<sup>3</sup> [ 2 ]

CATEGORIA	TAXA DE EXPOSIÇÃO (X) NA SUPERFÍCIE	
	( $\mu$ C/Kg.h)	(R/h)
Baixo Nível de Radiação	$X \leq 50$	$X \leq 0,2$
Médio Nível de Radiação	$50 < X \leq 500$	$0,2 < X \leq 2$
Alto Nível de Radiação	$X > 500$	$X > 2$

Tabela 4 - Classificação de rejeitos sólidos contendo emissores  $\beta$ - $\gamma$ , com concentração de emissores  $\alpha$  superior a  $3,7 \times 10^8$  Bq/m<sup>3</sup> [ 2 ]

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m <sup>3</sup> )	(Ci/m <sup>3</sup> )
Alfa de Baixo Nível de Radiação	$3,7 \times 10^8 < c \leq 3,7 \times 10^{11}$	$10^{-2} < c \leq 10$
Alfa de Médio Nível de Radiação	$3,7 \times 10^{10} < c \leq 3,7 \times 10^{13}$	$10 < c \leq 10^3$
Alfa de Alto Nível de Radiação	$c > 3,7 \times 10^{13}$	$c > 10^3$

Tabela 5 - Classificação de rejeitos gasosos [ 2 ]

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m <sup>3</sup> )	(Ci/m <sup>3</sup> )
Baixo Nível de Radiação	$c \leq 3,7$	$c \leq 10^{-10}$
Médio Nível de Radiação	$3,7 < c \leq 3,7 \times 10^4$	$10^{-10} < c \leq 10^{-6}$
Alto Nível de Radiação	$c > 3,7 \times 10^4$	$c > 10^{-6}$

Os rejeitos radioativos podem ser ainda classificados de acordo com os locais onde são gerados, sendo divididos em três principais grupos: rejeitos institucionais, rejeitos do ciclo do combustível e rejeitos de desmantelamento [ 3 ].

Os rejeitos institucionais são aqueles gerados pelo uso de materiais radioativos em indústrias, medicina, agricultura e centros de pesquisa. Os volumes gerados são de algumas dezenas de metros cúbicos por ano, as composições químicas e radiológicas variam muito, porém em geral são de nível de atividade baixo e médio, contendo radionuclídeos de meia-vida ( $T_{1/2}$ ) curta ( $T_{1/2} < 60$  dias) e média ( $60 \text{ dias} < T_{1/2} < 30 \text{ anos}$ ). Está presente também neste grupo a produção de radioisótopos, cujos rejeitos variam de acordo com o radionuclídeo produzido e com o processo utilizado, podendo em alguns casos excluir-se das características gerais dos rejeitos deste grupo.

Os rejeitos do ciclo do combustível compreendem todos os rejeitos gerados nas etapas do ciclo desde a mineração até o reprocessamento ou o armazenamento do elemento combustível. Por se tratar de etapas bastante distintas, os rejeitos gerados variam largamente em volume, composição e atividade. Apenas como exemplo podemos citar milhares de toneladas de minério com nível de atividade baixo produzidas na mineração e beneficiamento contrapondo-se às poucas dezenas de litros com nível de atividade alto, produzidas no reprocessamento.

Os rejeitos de desmantelamento são aqueles gerados no descomissionamento de unidades que manipulam material radioativo, ao final de suas vidas úteis. Estes rejeitos são em geral de níveis de atividade baixo e médio e constituem-se de materiais utilizados na descontaminação de equipamentos ou componentes, de partes dos componentes da unidade ou mesmo de partes do edifício possivelmente contaminados durante suas operações rotineiras.

Todos estes rejeitos radioativos, independente da origem, devem ser gerenciados de forma segura e eficiente. Levando em consideração que a energia nuclear tem sido largamente utilizada para produção de energia, que as aplicações de radioisótopos na indústria, medicina e agricultura vêm crescendo dia a dia e que muitas instalações já estão em idade de descomissionamento, parece claro que, a gerência dos rejeitos radioativos gerados, independentemente da origem, de forma segura e eficiente é uma necessidade para o progresso do homem.

O objetivo principal da gerência de rejeitos radioativos é proteger o homem e seu meio-ambiente dos efeitos nocivos associados à radiação ionizante. Todos os princípios de Radioproteção, embora não tenham sido elaborados especificamente para este fim, são aplicados para a gerência de rejeitos. Estes princípios são baseados na percepção geral de risco e no fato de que a população, em suas atividades normais, aceita um certo nível de risco, mesmo que este seja diferente de zero.

Para o caso do risco associado com radiação ionizante, há um consenso de que 1 mSv de dose de radiação anual acima daquela da radiação de fundo natural para membros do público expostos à radiação por um período prolongado, corresponde ao risco de um em cem mil de desenvolver um câncer fatal, por ano. Existe também um consenso que apenas 10% destes valores deve ser devido ao caso específico da gerência de rejeitos, ou seja, como resultado destas práticas, a população como um todo estaria exposta a uma dose individual máxima de 0,1 mSv/ano, com o risco reduzido também de um fator 10 [ 3 ].

Outro aspecto importante é que os princípios de Proteção Radiológica usados em gerência de rejeitos aplicam-se em primeiro plano aos grupos críticos da população, os quais devido à sua localização e hábitos de vida poderiam ser mais expostos que a população em geral. Além disso são aplicados para populações presentes, bem como para futuras, de modo a garantir que estas não estejam mais expostas que as populações presentes às doses resultantes de radiação das atividades realizadas presentemente.

A gerência de rejeitos radioativos engloba uma série de etapas, as quais devem ser realizadas de forma a cumprir os requisitos de radioproteção para que seu objetivo principal de salvaguardar a saúde do homem e de seu meio-ambiente seja cumprido.

As etapas da gerência de rejeitos podem ser descritas, resumidamente, como sendo:

- segregação e coleta - é a separação dos rejeitos de acordo com suas características físico-químicas e radiológicas e o transporte destes para a área de tratamento.
- caracterização primária - é a identificação e quantificação dos radionuclídeos relevantes e das propriedades físico-químicas de interesse, a fim de inventariar os rejeitos.

- tratamento - é o processamento físico e/ou químico dos rejeitos, cujos objetivos principais são a redução de volume, o condicionamento físico ou químico e a redução de custos das etapas subseqüentes.

- imobilização - é a conversão dos rejeitos tratados em uma forma sólida, visando reduzir o potencial de migração ou dispersão dos radionuclídeos presentes.

- armazenamento - é a estocagem dos rejeitos, já tratados e imobilizados, em local apropriado, de forma não definitiva. Esta etapa objetiva o decaimento dos radionuclídeos de meia-vida curta e a melhor organização da disposição final.

- disposição final - é a colocação dos rejeitos no meio-ambiente de forma controlada, não recuperável e definitiva, de modo que o detrimento para o homem e seu meio-ambiente devido às doses provocadas pelos rejeitos radioativos seja minimizado.

Todas estas etapas são inter-relacionadas, interferindo diretamente uma nas outras, porém são realizadas de acordo com dois princípios básicos da gerência de rejeitos: a dispersão e o confinamento [ 4 ].

A dispersão é a liberação dos rejeitos radioativos no meio-ambiente de maneira controlada e de tal forma a minimizar qualquer impacto detrimental no homem e na natureza. Este princípio é adotado para rejeitos contendo radionuclídeos de meia-vida curta e nível de atividade baixo. Estudos de rotas preferenciais garantem que o tempo decorrido entre a liberação e o momento em que pode ocorrer exposição no homem é suficiente para que a atividade dos radionuclídeos presentes tenha decaído a valores tais que as doses sejam aceitáveis. A adoção deste princípio dispensa a utilização das etapas de imobilização e estocagem intermediária e se utiliza da dispersão como técnica de disposição final.

Confinamento implica no isolamento dos rejeitos e a restrição da liberação dos radionuclídeos presentes para o ambiente em quantidades ou concentrações aceitáveis. O isolamento é feito em sítios de disposição final e a

restrição da liberação de radionuclídeos é conseguida por meio de barreiras naturais e artificiais que dificultam e retardam o escape dos mesmos.

Para os rejeitos de nível de atividade baixo e médio contendo radionuclídeos de meia-vida média, o confinamento é feito em sítios de disposição à pouca profundidade, onde são utilizadas, além da barreira natural do sítio, barreiras artificiais de engenharia compostas principalmente de camadas de concreto e argila que dificultam a intrusão de água no local e retardam a migração dos radionuclídeos eventualmente liberados.

Para os rejeitos de nível de atividade alto, o confinamento é feito em grandes profundidades e a dispersão de radionuclídeos no meio-ambiente é dificultada pelo próprio meio geológico (barreira natural).

Além das barreiras artificiais e naturais inerentes aos locais de disposição final, há uma outra barreira que visa também a restrição da liberação de radionuclídeos. Esta barreira é denominada embalado, o qual é definido como sendo o conjunto do produto final (conteúdo) mais a embalagem externa. O produto final pode ser definido como sendo a forma final do rejeito já tratado e imobilizado. O embalado é a primeira barreira a ser vencida pelos radionuclídeos presentes no rejeito para alcançar o meio-ambiente. Além disso, é conferido a ele as propriedades de estabilidade físico-química, mecânica e durabilidade. Efetivamente, na prática, o desempenho do embalado é transferido para a embalagem ou para o produto final.

Quando a opção recai sobre a embalagem, o desempenho do produto final tem pouca importância e em alguns casos o rejeito é acondicionado diretamente dentro da embalagem, controlando-se apenas seu teor de umidade. A embalagem, por outro lado, é dimensionada, projetada e construída de tal maneira que garanta as propriedades de estabilidade e durabilidade. Este tipo de embalagem é conhecida como "embalagem de alta integridade".



Quando a opção é o produto final, despreza-se a presença da embalagem, ou seja, considera-se que esta seja destruída em curto período de tempo. O produto final, por conseguinte, deve garantir o desempenho necessário e por esse motivo, os rejeitos cujas características não atendam as exigências mínimas, devem ser imobilizados.

A imobilização objetiva justamente a conversão dos rejeitos já tratados, em uma forma sólida, que reduza o potencial de migração ou dispersão dos radionuclídeos por processos naturais durante o armazenamento, o transporte e a disposição final, além de garantir estabilidade e durabilidade.

Genericamente a imobilização envolve o uso de uma matriz para fixar o rejeito como monólito, geralmente na própria embalagem usada nas etapas subsequentes da gerência de rejeitos radioativos.

Os materiais utilizados como matrizes de imobilização devem ser compatíveis com as propriedades físico-químicas e radiológicas dos rejeitos a fim de obter-se um produto final que atenda as exigências básicas, tais como: solubilidade baixa, permeabilidade baixa, resistência à compressão, resistência ao calor e à radiação e estabilidade durante as etapas subsequentes da gerência. Além disso, a matriz de imobilização deve ser relativamente fácil de manusear, ser acessível comercialmente e não diluir o rejeito excessivamente, minimizando assim o aumento de volume.

Entre as matrizes mais utilizadas mundialmente para rejeitos de nível de atividade baixo e médio estão o cimento, o betume e os polímeros e para os rejeitos de nível de atividade alto, o vidro e as cerâmicas. Todas estas matrizes possuem características específicas que lhes facultam vantagens e desvantagens [ 5 ]. A escolha de uma matriz de imobilização adequada é bastante complexa e deve levar em consideração os aspectos tecnológicos e econômicos do país, bem como os locais candidatos à repositório.

A matriz de imobilização mais utilizada para rejeitos de níveis baixo e médio de atividade é o cimento, embora o betume e os polímeros também sejam estudados.

As principais razões para o uso do cimento são [ 6 ]:

- a compatibilidade química da maioria dos rejeitos com a matriz;
- o custo relativamente baixo do cimento;
- a simplicidade de manuseio;
- a vasta experiência com cimento na engenharia civil;
- a disponibilidade da matéria prima;
- a densidade elevada e a resistência mecânica conferida ao produto final.

Além destas razões, o produto final obtido com o uso do cimento pode atender aos três critérios básicos de aceitação em repositórios que são: resistência mecânica, permeabilidade e estabilidade.

As propriedades do produto final cimentado variam bastante em decorrência do grande número de fatores envolvidos, dentre os quais pode-se citar o tipo de rejeito, a relação água/cimento, a relação rejeito/cimento, o tipo de cimento utilizado e o processo de imobilização.

Quando os principais parâmetros são estabelecidos, ainda é possível modificar e/ou melhorar algumas propriedades do produto final lançando-se mão de aditivos.

Embora o termo aditivo pertença à uma terminologia antiga, será utilizado neste trabalho, como sendo o material, exceto água, rejeito, agregados e cimento, que é usado como ingrediente antes ou durante a mistura.

Os aditivos podem ser genericamente divididos como [ 7 ]:

- agentes de aeração: usados para melhorar a resistência à alternâncias de temperatura;
- aditivos químicos: usados para controlar tempo de pega, endurecimento, e água de hidratação e mistura;

- aditivos minerais: usados para melhorar a trabalhabilidade, durabilidade, ou ainda promover propriedades adicionais;
- outros aditivos: todos aqueles que não se incluem nas categorias anteriores mas que implementam alguma propriedade em particular.

Dentre as categorias citadas, as mais importantes no que diz respeito à cimentação de rejeitos radioativos são os aditivos químicos e os aditivos minerais.

Os aditivos químicos são usados para acelerar o tempo de pega (aceleradores), retardar o tempo de pega (retardantes) e para reduzir a quantidade de água necessária para amassamento (redutores de água).

Os aditivos minerais são basicamente materiais pozolânicos (naturais ou artificiais) ricos em silicatos e aluminatos, sendo por isso usados para melhorar a resistência mecânica final, a durabilidade química, a permeabilidade e a resistência à temperatura. Como aditivos minerais naturais pode-se citar as cinzas vulcânicas e as diatomitas e como aditivos minerais artificiais pode-se citar as cinzas volantes, as cinzas de casca de arroz e particularmente a microssílica.

A cimentação, como já dito anteriormente, é utilizada como processo de imobilização de rejeitos radioativos e até a presente data poucos trabalhos visam a utilização de aditivos para melhorar as propriedades do produto final cimentado [ 7 ].

Os aditivos minerais são muito importantes no contexto da Gerência de Rejeitos Radioativos já que influenciam diretamente a resistência mecânica, a permeabilidade e a estabilidade a longo prazo.

Dentre os aditivos minerais, a microssílica destaca-se por várias razões, tais como disponibilidade da matéria prima, compatibilidade química com vários fluxos de rejeitos e principalmente pela experiência com seu uso na construção civil.

### **3. MATERIAIS**

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: dois fluxos de rejeitos radioativos, o cimento como matriz de imobilização e a microssílica como aditivo.

#### **3.1 FLUXOS DE REJEITOS ESTUDADOS**

A escolha dos fluxos de rejeitos a serem estudados no presente trabalho baseou-se em duas necessidades distintas, uma de cunho Institucional e outra de cunho técnico.

A escolha do primeiro rejeito fundamentou-se no fato de que o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, prevê a implantação de uma unidade para produção de Mo-99 de fissão em curto ou médio prazo. Nesta unidade serão gerados diversos tipos de rejeitos, dentre os quais um fluxo de rejeito líquido de média atividade que contém quase a totalidade dos produtos de fissão produzidos, denominado fluxo AG 1x8 e para o qual necessitava-se desenvolver um método de tratamento.

O segunda escolha recaiu sobre as resinas de troca-iônica provenientes do tratamento de água de reatores. Este rejeito tem sido objeto de vários estudos de tratamento e imobilização, muitos dos quais originaram processos comerciais, porém com resultados não totalmente satisfatórios [ 8, 9 ].

##### **3.1.1 Rejeito da produção de Mo-99 de fissão (AG 1x8)**

O Mo-99 pode ser obtido por meio de dois métodos de produção: reação Mo-98 (n,y) Mo-99 e reação U-235 (n,f) Mo-99. No primeiro método, mesmo utilizando-se alvos de Mo-98 enriquecidos, a atividade específica obtida é baixa (10-100 GBq / gMo), não atendendo algumas vezes a demanda por este radioisótopo. No segundo método as atividades específicas obtidas são da ordem de dez mil vezes maiores, justificando por isso a complexidade do processo.

O processo de obtenção do Mo-99 por fissão pode ser descrito resumidamente como sendo: irradiação do alvo contendo U-enriquecido; dissolução do alvo; separação química do Mo-99; purificação do Mo-99. Além das etapas apresentadas, pode-se optar pela recuperação do U-235 para produção de novos alvos. A Figura 1 apresenta um diagrama do processo de produção de Mo-99 [ 10 ].

Todas estas etapas são bastante complexas envolvendo altos níveis de radioatividade, além de produzir quantidades consideráveis de produtos de fissão.

Baseando-se no processo descrito, no comportamento químico dos elementos em cada fase do processo e dados de literatura, Endo [ 11 ] identificou os fluxos de rejeitos a serem gerados e definiu o inventário radioativo do processo. As Figuras 2, 3, e 4 apresentam os diversos fluxos de rejeitos radioativos gerados em cada fase do processo e a Figura 5 apresenta um diagrama do inventário radioativo de todo o processo.

Dando prosseguimento ao trabalho de caracterização dos rejeitos e baseando-se no trabalho de Endo, Vicente [ 12 ] definiu o inventário radioisotópico destes rejeitos. A Tabela 6 apresenta o resumo dos resultados obtidos neste trabalho.

Dentre os fluxos identificados, os rejeitos líquidos são os mais problemáticos do ponto de vista de gerência de rejeitos, e dentre estes, o fluxo denominado AG 1x8 detém quase que a totalidade dos produtos de fissão e da atividade do processo, sendo por este motivo um dos fluxos escolhidos para o presente estudo.

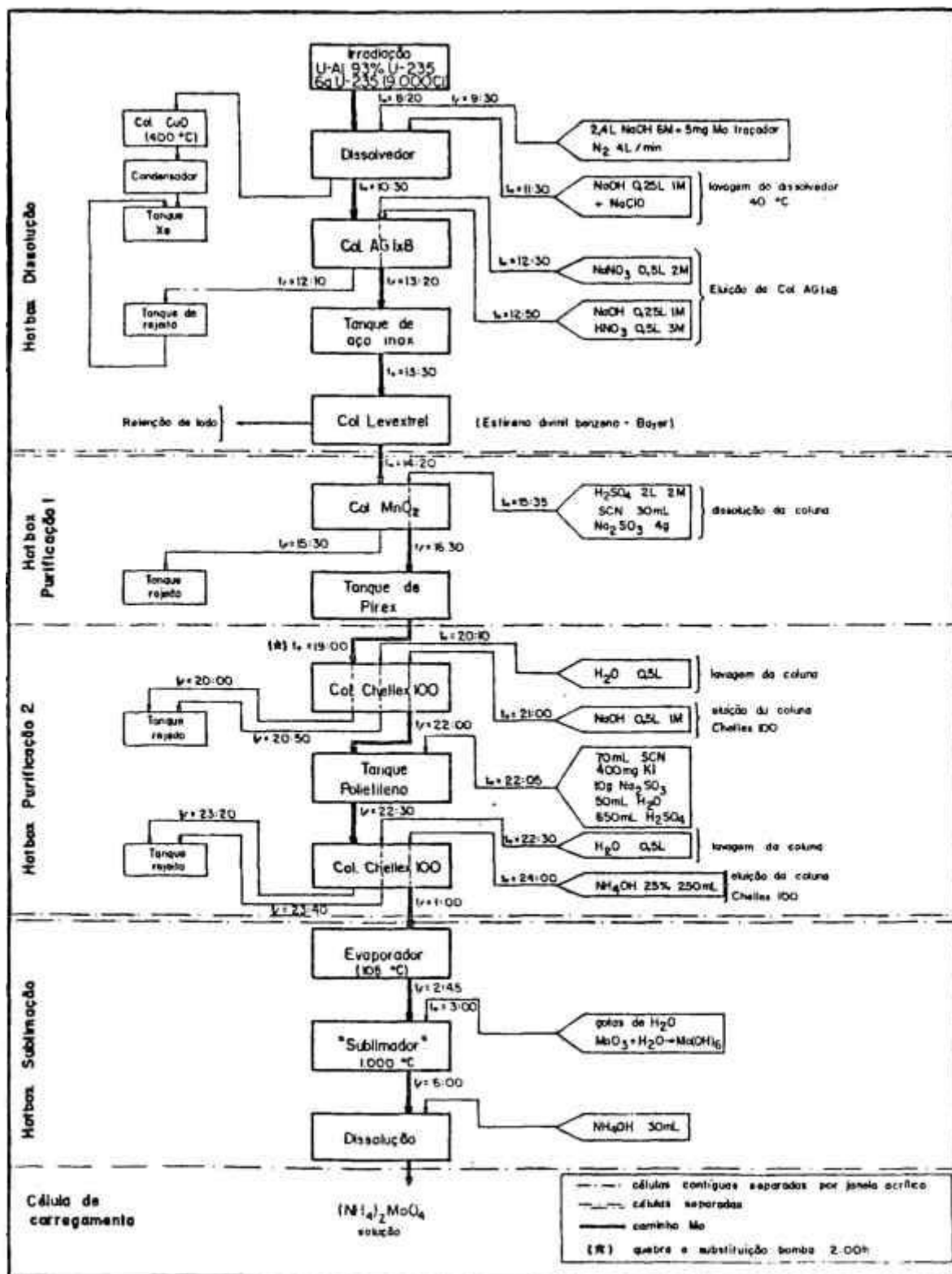


Figura 1 - Diagrama do processo de produção de Mo-99 de fissão [ 10 ]

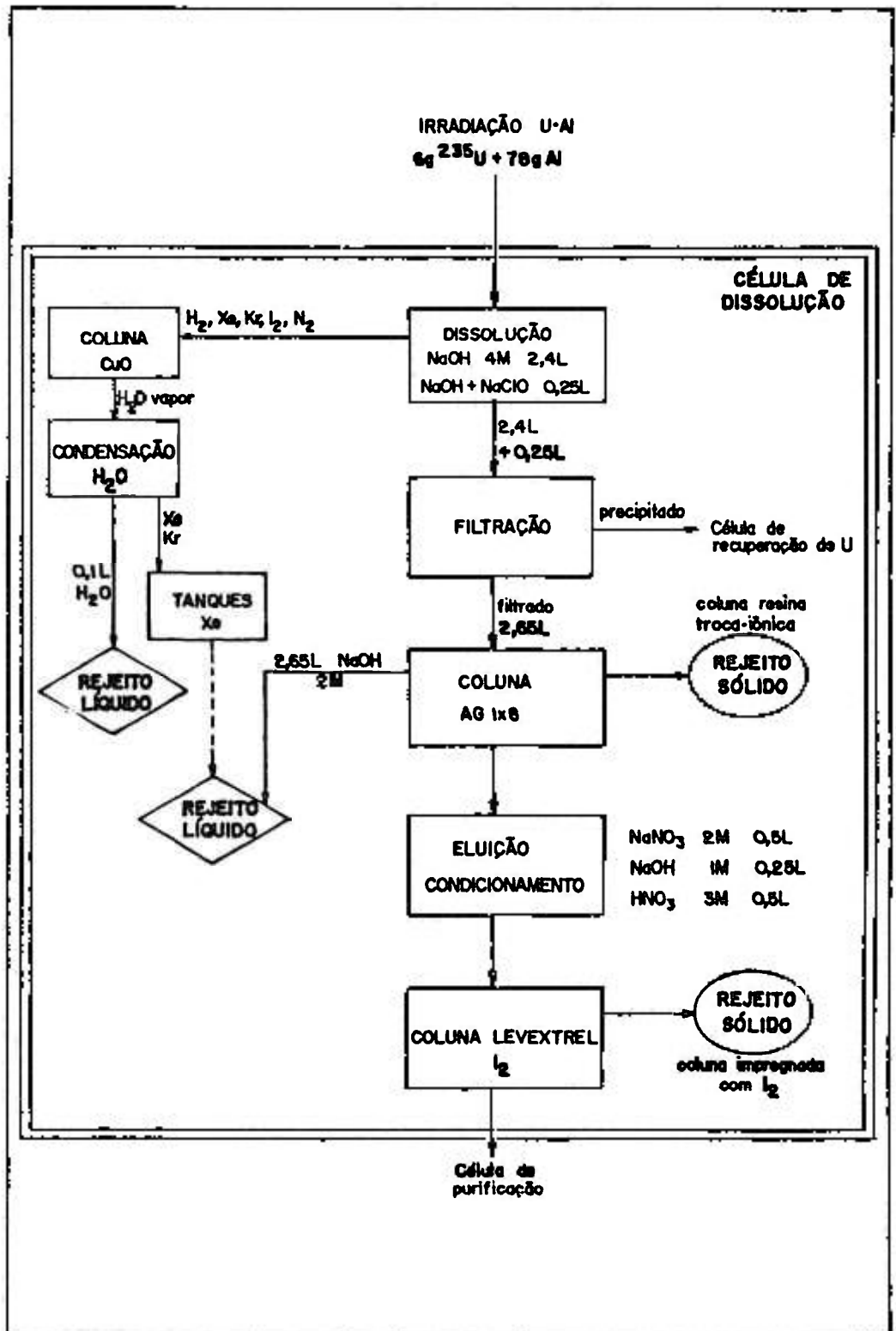


Figura 2 - Diagrama de geração de rejeitos da célula de dissolução [ 11 ]

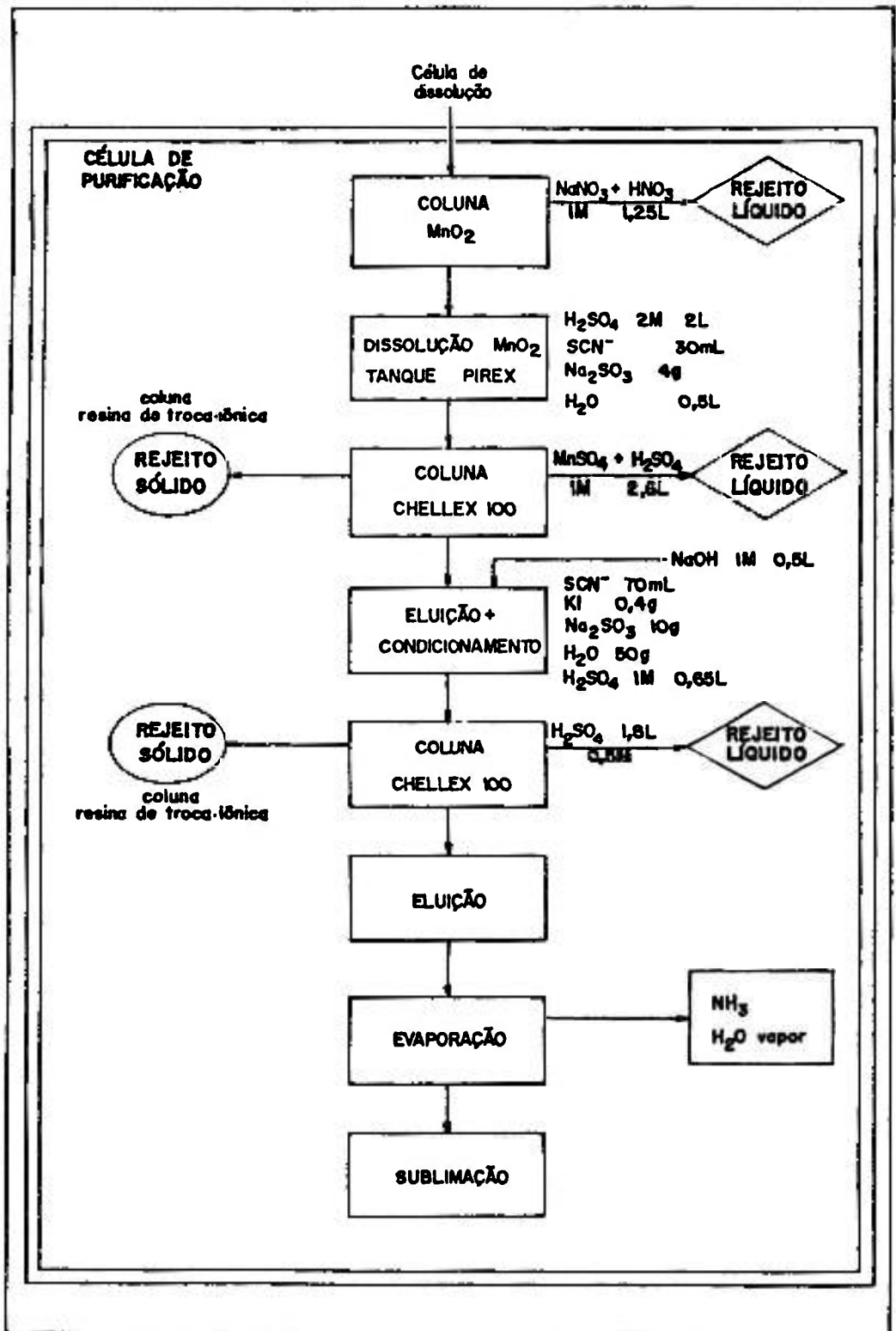


Figura 3 - Diagrama de geração de rejeitos da célula de purificação [ 11 ]



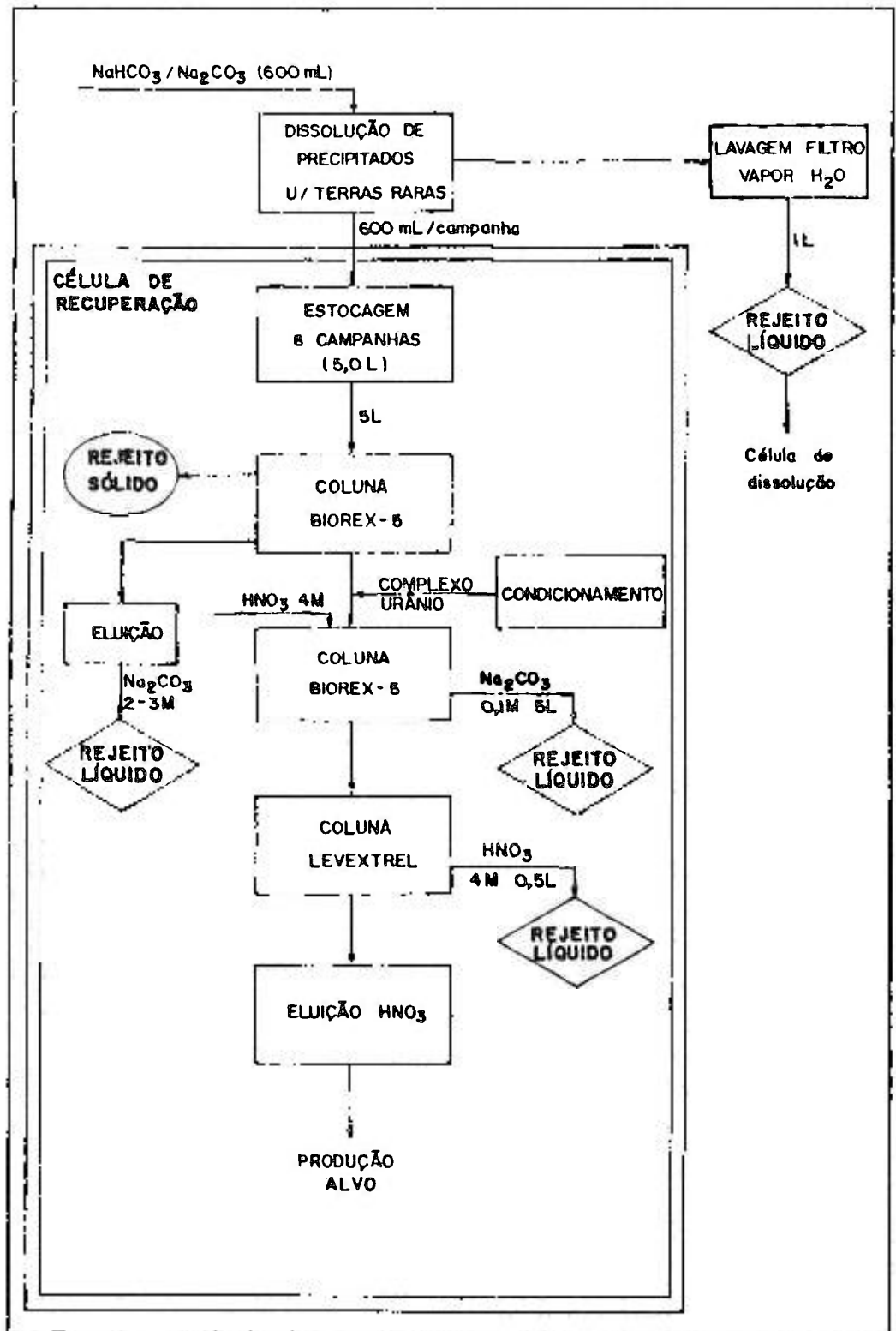


Figura 4 - Diagrama de geração de rejeitos da célula de recuperação [ 11 ]

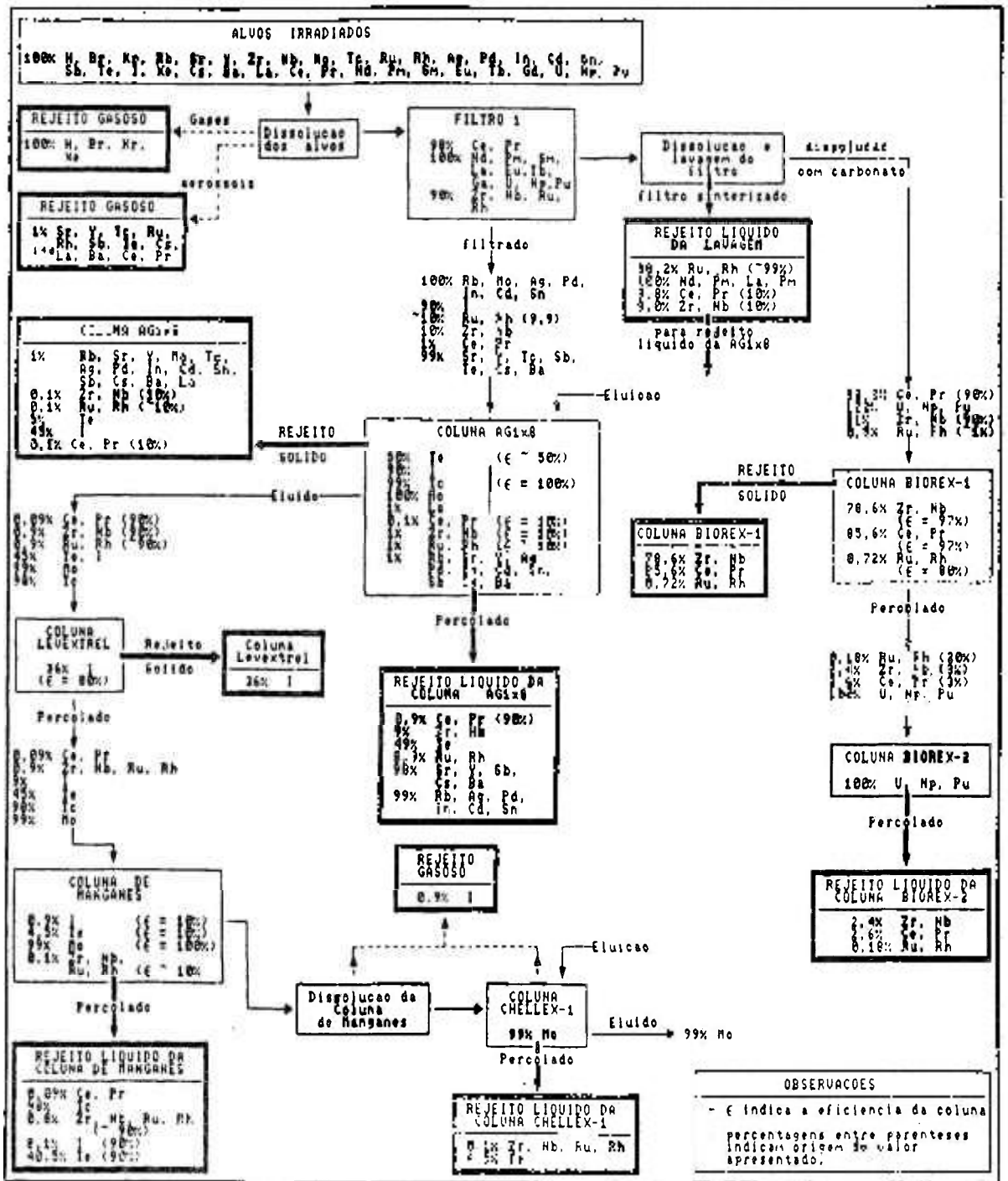


Figura 5 - Diagrama resumo do inventário radioativo do processo de produção de Mo-99 de fissão [ 11 ]

Tabela 6 - Quadro resumo do inventário radioisotópico dos rejeitos do processo de produção de Mo-99 de fissão [ 12 ]

FLUXO DE REJEITO	REJEITOS LÍQUIDOS				REJEITOS SÓLIDOS			
	AG 1	BIOX	CHX	Mn	AG 1	BIOX	LEV	FILTRO
ATIVIDADE DESCARTADA POR CAMPANHA (TBq)	42	0,9	0,4	17	11	31	8	0,7
NÚMERO DE CAMPANHAS ATÉ INÍCIO DO DECAIMENTO	50	50	50	50	50	8	50	50
ATIVIDADE TOTAL NO INÍCIO DO DECAIMENTO (TBq)	142	3	0,7	20	14	64	10	2
VOLUME TOTAL NO INÍCIO DO DECAIMENTO (LITROS)	150	30	250	75	50 COL.	1 COL.	50 COL.	1 FILTRO
INÍCIO DO TRATAMENTO (MESES APÓS INÍCIO DO DECAIMENTO)	12	3	1	1	2	36	1	3
NÚMERO DE EMBALAGENS TIPO A1 RESULTANTES	12	2	1	1	1	1	1	1

**REJEITOS LÍQUIDOS**

AG 1 - Rejeito líquido da coluna AG 1x8  
 BIOX - Rejeito líquido da coluna Biorex  
 CHX - Rejeito líquido da coluna Cheliex  
 Mn - Rejeito líquido da coluna manganês

**REJEITOS SÓLIDOS**

AG 1 - Coluna AG 1x8 descartada  
 BIOX - Coluna Biorex descartada  
 LEV - Coluna levextrel descartada  
 FILTRO - filtro absoluto substituído

### 3.1.2 Resinas de troca-iônica

As resinas de troca-iônica têm sido largamente utilizadas em reatores resfriados ou moderados à água, para purificação da água tanto do sistema primário quanto do secundário.

As razões principais deste uso são:

- desmineralização;
- remoção de contaminantes radioativos (produtos de ativação e corrosão);
- controle de concentração de aditivos (p.ex. inibidores de corrosão).

As resinas de troca-iônica são utilizadas também para tratamento de determinados fluxos de rejeitos, seja como processo principal, seja em conjunto com outros processos, embora seu uso nesta área seja limitado a vários parâmetros tais como concentração de sólidos em suspensão e teor total de sólidos.

Para ambos os usos o método mais utilizado é a operação em colunas, ou seja, as resinas de troca-iônica são acondicionadas em uma coluna e por esta passa o fluxo a ser descontaminado. O fator de descontaminação obtido com este processo pode atingir valores da ordem de  $10^6$ . A Figura 6 apresenta um esquema simplificado do processo.

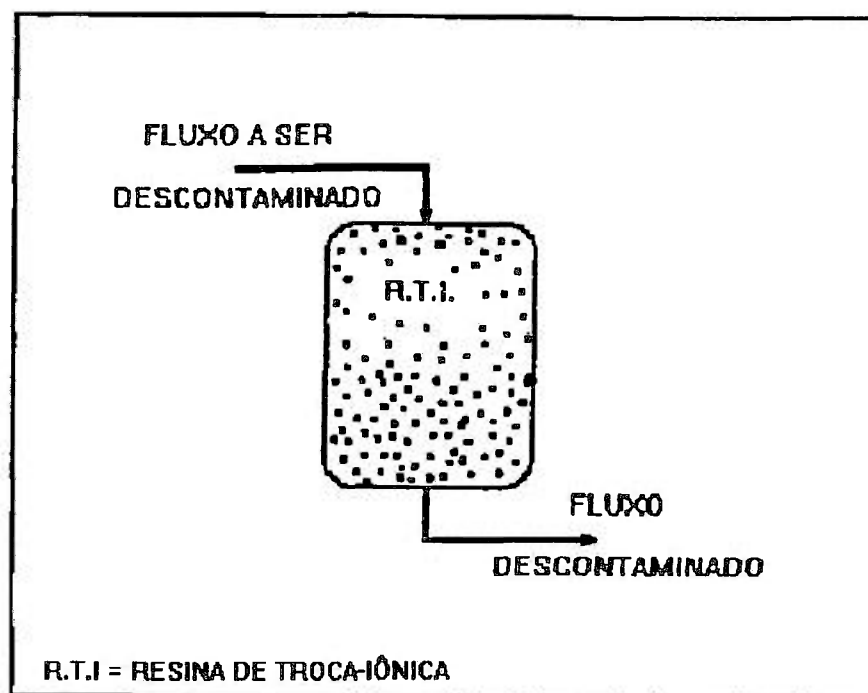


Figura 6 - Processo esquemático de tratamento de rejeitos por troca-iônica.

Dependendo das características do fluxo a ser descontaminado pode-se utilizar resinas catiônicas, aniônicas ou ainda leitos mistos, sendo as últimas as mais utilizadas.

Após descontaminação dos fluxos, esgotada sua capacidade de troca, as resinas contaminadas podem ser regeneradas ou então tratadas como rejeito radioativo. Os volumes de rejeitos gerados na regeneração das resinas são maiores que o volume da própria resina, além disso a regeneração em alguns casos não atinge valores satisfatórios. Por estes motivos e também por questões econômicas, a prática comumente utilizada é considerar-se, depois de um certo período de uso, as resinas de troca-iônica exauridas como rejeito radioativo.

O tratamento usual deste tipo de rejeito é a imobilização em matrizes sólidas, como por exemplo o cimento.

### **3.2 CIMENTO PORTLAND COMUM [ 13, 14, 15, 16 ]**

Os aglomerantes hidráulicos são constituídos por pós muito finos que misturados com água formam uma pasta cujo endurecimento se dá apenas pela reação com a mesma. A designação de aglomerantes deve-se a propriedade que tem de poder aglomerar uma proporção elevada de materiais inertes, como por exemplo areia e brita, conferindo ao conjunto grande coesão e resistência. Consideram-se hidráulicos porque, além de endurecerem ao ar, são capazes de adquirir elevadas resistências mesmo submersos em água.

Dentre os aglomerantes hidráulicos, o mais utilizado na construção civil é o cimento. Apesar da existência de um grande número de tipos de cimento, o presente trabalho trata apenas do cimento portland comum (CPC).

O CPC é obtido pela calcinação (  $\cong 1500$  °C ) de uma mistura devidamente proporcionada de matérias primas ricas em CaO, SiO<sub>2</sub>, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo os calcários e as argilas os minerais típicos que fornecem estes óxidos.

A calcinação a esta temperatura permite a combinação dos componentes das matérias primas formando quatro fases principais, denominadas constituintes maiores do cimento, que são:

Silicato tricálcico -  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_3\text{S}$ ;

Silicato dicálcico -  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_2\text{S}$ ;

Aluminato tricálcico -  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_3\text{A}$ ;

Aluminoferrato tetracálcico -  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_4\text{AF}$  ou solução sólida ferrita, além de constituintes menores como  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$  e outros óxidos presentes como impurezas na matéria prima utilizada.

O conjunto destes constituintes maiores e menores é denominado clínquer. O clínquer é então moído e a ele é adicionado uma pequena quantidade ( 2%) de gesso ( $\text{CaSO}_4$ ). Portanto pode-se dizer que o CPC é constituído de clínquer e pequena percentagem de gesso, tendo uma composição típica como a apresentada na Tabela 7.

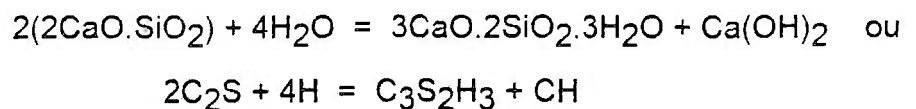
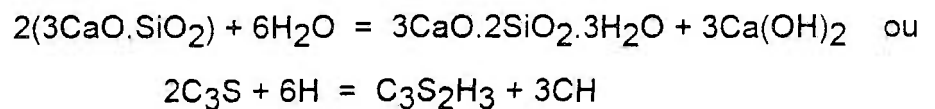
Tabela 7 - Composição típica de CPC

	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{MgO}$	$\text{CaSO}_4$	cal livre	outros
%	45	27	11	8	4,5	2	0,5	2

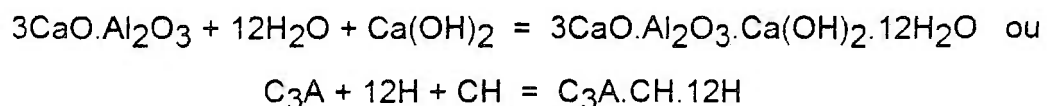
Todos os constituintes presentes são anidros, mas quando colocados em contato com água, reagem com ela dando origem a um novo sistema de compostos hidratados. As reações químicas resultantes da mistura cimento-água são bastante complexas e ainda não compreendidas em sua totalidade, porém são todas exotérmicas resultando em liberação de calor.

Considerando-se os constituintes maiores isoladamente, as reações de hidratação podem ser genericamente descritas como se segue:

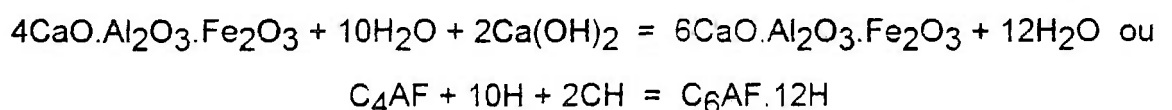
a) A hidratação do  $C_3S$  e do  $C_2S$  são semelhantes, apresentando como produto final o  $C_3S_2H_3$ , que é denominado tobermorita por apresentar estrutura semelhante a este mineral, além do hidróxido de cálcio, denominado mineralogicamente portlandita. As seguintes equações representam a hidratação destes constituintes:



b) O  $C_3A$  é o constituinte que reage mais rapidamente com a água e os produtos de hidratação formados dependem da temperatura do sistema e da presença de outros constituintes. De modo geral pode-se representar a reação de hidratação deste constituinte como sendo:

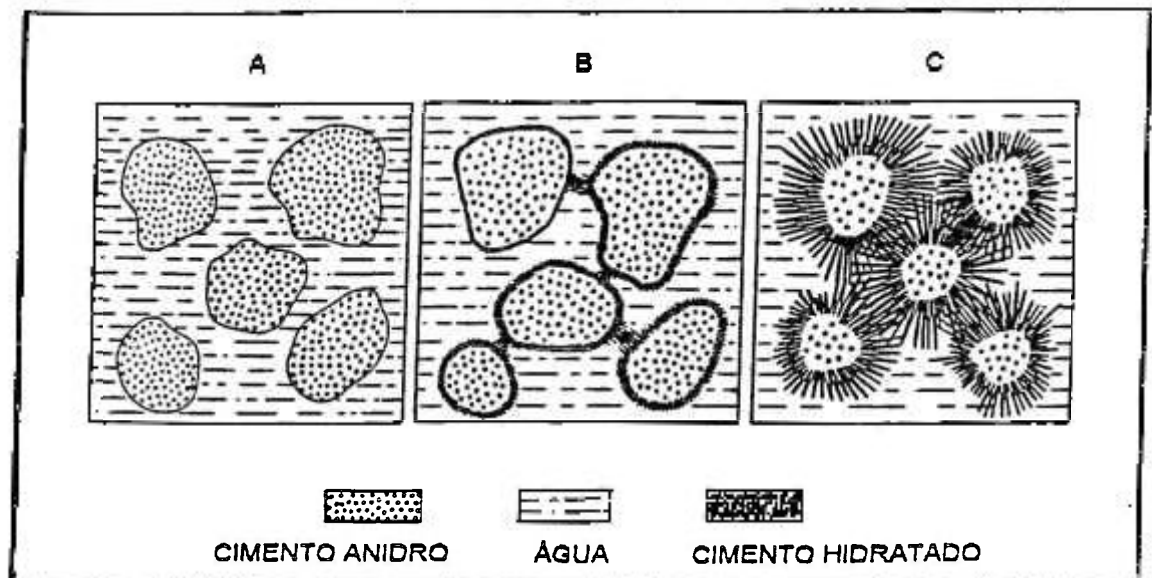


c) A hidratação do  $C_4AF$  é compreendida em termos gerais como sendo semelhante àquela do  $C_3A$ , sendo que há uma substituição de  $Al_2O_3$  por  $Fe_2O_3$ . De forma simplificada pode-se representar sua hidratação como sendo:



Vale ressaltar que o mecanismo de hidratação do CPC, bem como as reações envolvidas são bastante complexas, tendo sido apresentadas de maneira superficial, porém com informações suficientes para compreender o mecanismo de hidratação.

Esquemáticamente, pode-se dividir o mecanismo da hidratação do CPC em três estágios, conforme ilustra a Figura 7.



A- estado inicial após a mistura cimento-água (minutos)

B- pega do cimento (horas)

C- endurecimento (dias)

Figura 7 - Hidratação esquemática do CPC [ 17 ]

No primeiro estágio (A) a pasta é constituída de uma mistura de clínquer e gesso, cuja mobilidade depende da quantidade de água adicionada. A medida que inicia a hidratação, parte do espaço ocupado pela água é substituída pelos produtos das reações iniciais, determinando menor mobilidade e maior consistência à pasta.



Na segunda fase (B) a formação dos produtos de hidratação do  $C_3A$  e  $C_4AF$  contribuem para a perda da plasticidade, determinando a pega do cimento.

Na terceira fase (C) a hidratação dos silicatos formam produtos que vão preencher o volume ainda ocupado pela água. Os compostos hidratados sob a forma de fibras entrelaçadas, devido às suas pequenas distâncias e dimensões, possibilitam forças de Van der Waals de grande monta, contribuindo para o endurecimento e resistência da pasta (desenvolvimento de resistência mecânica).

Os estágios mencionados podem ser verificados por meio das Figuras 8 e 9, onde são mostrados a evolução da hidratação e da resistência mecânica dos constituintes maiores do cimento.

Pode-se observar que a hidratação dos aluminatos ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ) é bem mais rápida do que a hidratação dos silicatos ( $C_2S$  e  $C_3S$ ), tendo portanto uma contribuição decisiva no tempo de pega da pasta fresca.

Por outro lado, a elevação dos valores de resistência mecânica em idades mais avançadas deve-se quase que exclusivamente aos silicatos.

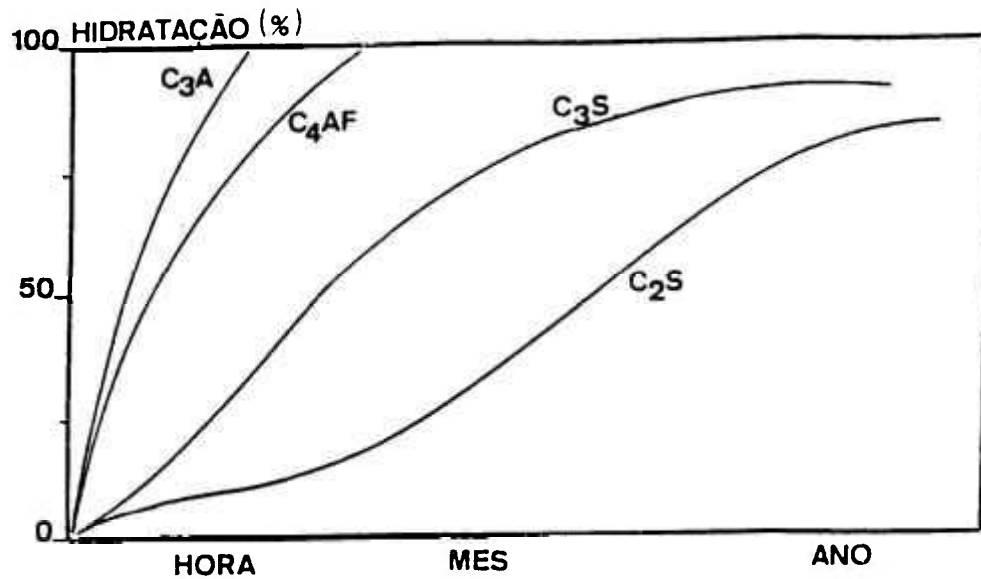


Figura 8 - Evolução esquemática do grau de hidratação dos compostos do CPC

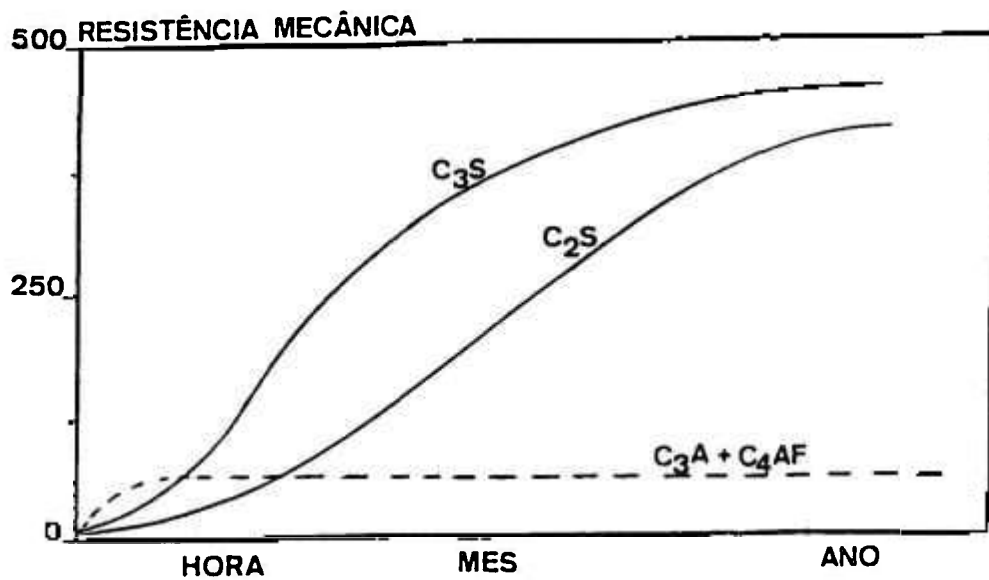


Figura 9 - Evolução esquemática da resistência mecânica dos compostos de CPC

A pega e o endurecimento, bem como outras propriedades da pasta e do produto solidificado, como o calor de hidratação, a permeabilidade e a resistência química, dependem de vários fatores como o tamanho de partícula e a composição química do cimento empregado, a temperatura de hidratação e a quantidade de água de amassamento. A Tabela 8 apresenta de forma simplificada algumas características de hidratação dos constituintes maiores do CPC.

Tabela 8 - Características de hidratação dos constituintes maiores do CPC [ 5 ].

Característica \ Constituinte	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Calor de hidratação	120	62	207	100
Taxa de hidratação	0,4	0,05	0,8	0,9
Aumento da temperatura	médio	baixo	alto	médio
Taxa de desenvolvimento de RM	média	lenta	rápida	rápida
RM 28d (MPa)	47	5	3	2
RM 360d (MPa)	72	71	8	5

RM - Resistência mecânica

### 3.3 MICROSSÍLICA [ 18, 19 ]

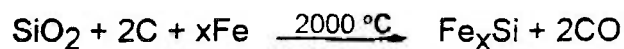
A microssílica é um sub-produto da produção de silício metálico, ferro-silício e outros ferro-ligas, constituindo-se de partículas de sílica amorfa extremamente finas. Vários nomes têm sido utilizados para este material, tais como fumos de sílica, pó de sílica, sílica volátil, porém neste trabalho será usado microssílica como terminologia.

Até a década de 50 a microssílica era considerada resíduo de processo, problemática do ponto de vista ambiental, tendo como destino final o enterro. Em 1950 o Norwegian Institute of Technology (NHT) realizou os primeiros experimentos utilizando a microssílica como aditivo em concreto, obtendo

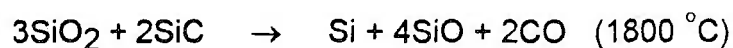
resultados promissores [ 20 ]. A partir desta data a microsilica passou a ser considerada um material valioso para a indústria da construção civil em vista da melhoria de várias propriedades do concreto. Passou então de resíduo de processo a sub-produto, viável do ponto de vista técnico e econômico.

A produção de silício, ferro-silício e portanto de microsilica baseia-se na redução de  $\text{SiO}_2$  à temperaturas acima de  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  em fornos elétricos. As matérias-primas utilizadas são o quartzo e o carbono (carvão, coque ou madeira). Quando ferro-silício é produzido, uma fonte de ferro é também adicionada.

A reação química desejada no processo é a seguinte



O processo entretanto é muito mais complexo e reações secundárias também desencadeiam-se, tais como:

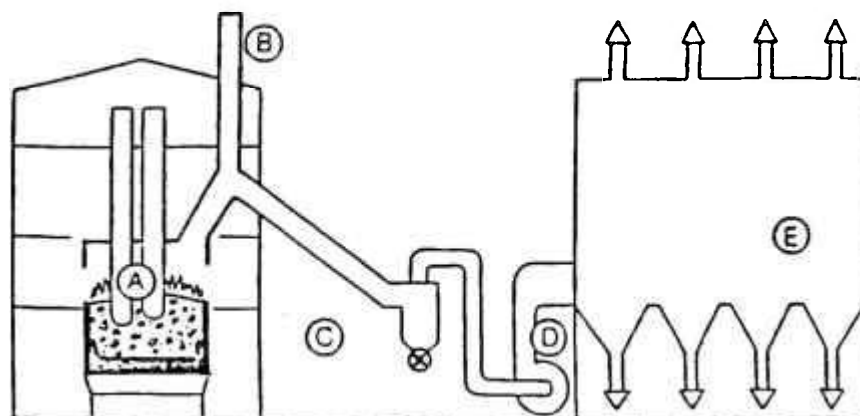


Parte do gás instável  $\text{SiO}$  deixa o forno e é em seguida oxidado, pelo ar, formando assim a microsilica:



Tipicamente 10-20% do quartzo alimentado transforma-se em microsilica.

A Figura 10 apresenta um esquema simplificado do processo de produção de microsilica.



- A - FORNO
- B - CHAMINÉ
- C - PRÉ-COLETOR
- D - SISTEMA DE VENTILAÇÃO
- E - SISTEMA DE FILTROS

Figura 10 - Esquema simplificado da produção de microsilica [ 21 ]

A matéria-prima é alimentada pelo topo do forno "A". A microsilica produzida é arrastada pelos gases de escape do forno e antes que atinja a chaminé "B" é succionada por um sistema de ventilação "D" passando por um pré-coletor "C", o qual separa partículas mais grosseiras, indesejáveis ao produto final. Finalmente a microsilica alcança um sistema de filtros "E" e é coletada. Tratamentos posteriores são necessários para adequar o produto às propriedades desejadas.

A quantidade de microsilica produzida varia com o processo de produção, com a matéria-prima utilizada e com o tipo de liga produzida, mas de forma geral pode-se afirmar que tipicamente são produzidos 400-600 kg de microsilica para cada tonelada de liga. A Tabela 9 apresenta o rendimento de alguns processos.

Tabela 9 - Produção de microssílica por tonelada de liga/metál produzida [ 21 ]

Liga/Metal	Microssílica (kg)
Silício metálico	550
Ferro-silício 75%	350
Ferro-silício 50%	90

A microssílica, do ponto de vista macroscópico, é um pó fino, com cores variadas que vão desde o branco opaco até o cinza escuro. Tomando-se como base a percentagem de luz refletida, onde o branco representa 100% e o preto 0% temos a microssílica variando de 10% a 80%. Esta variação depende basicamente do teor de carbono da amostra.

Analisando-se microscopicamente verifica-se que a microssílica é um conjunto de microesferas com tamanho estimado de 0,15  $\mu\text{m}$ , constituindo-se essencialmente de sílica amorfa, conferindo-lhe elevada área específica (15-30  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Estas microesferas aglomeram-se devido a forças de van der Waals quando apresentam-se em estado seco, porém tais ligações são quebradas quando a microssílica é dispersa em água. A forma esférica, bem como o tamanho das partículas, podem ser confirmadas na Figura 11, a qual foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

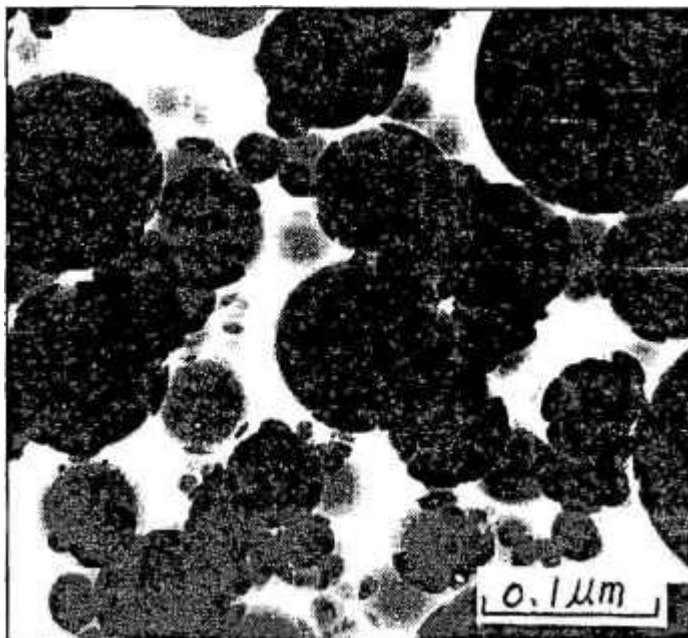


Figura 11 - Micrografia eletrônica da microssilica [ 22 ]

Algumas propriedades físicas podem ser generalizadas, como apresentadas por Dastol [21]:

Cor (% de reflexão)	- 10-80
Difração padrão	- SiO <sub>2</sub> amorfa
Área específica	- 15-30 m <sup>2</sup> /g
Densidade específica	- 2200 kg/m <sup>3</sup>
Tamanho de partículas	- 0,1-0,2 μm
Forma de partículas	- esférica

A composição química da microssilica, assim como suas propriedades físicas, varia com o tipo de liga produzida, com o processo utilizado e com a matéria-prima utilizada.

A Tabela 10 apresenta a composição química da microssilica obtida na produção de silício metálico e de ferro-silício 75%.

Tabela 10 - Análise química de microssilica proveniente da produção de silício metálico e ferro-silício 75% [ 18 ]

Composto	Silício metálico	Ferro-silício 75%
SiO <sub>2</sub> (%)	94 - 98	86 - 90
C (%)	0,2 - 1,3	0,8 - 2,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,02 - 0,15	0,3 - 1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,1 - 0,4	0,2 - 0,6
CaO (%)	0,08 - 0,3	0,2 - 0,6
MgO (%)	0,3 - 0,9	1,0 - 3,5
Na <sub>2</sub> O (%)	0,1 - 0,4	0,8 - 1,8
K <sub>2</sub> O (%)	0,2 - 0,4	1,5 - 3,5
S (%)	0,1 - 1,5	0,2 - 0,4

Pode-se considerar, com base nestas análises, que a microssilica é quase sílica pura com quantidades pequenas de alumina, ferro e alcalis. O carbono livre está presente como alcatrão e como partículas finas de grafite.

O uso da microssilica em materiais cimentícios tem sido atribuído à melhoria em propriedades importantes destes materiais, tais como propriedades mecânicas e durabilidade do produto solidificado. A razão para estas melhorias são atribuídas à dois efeitos principais, chamados de efeito de micro-enchimento e efeito pozolânico.

Efeito de micro-enchimento - As partículas da microssilica são 100 vezes menor que os grãos de cimento e portanto facilmente introduzidas nos espaços entre estes grãos. Por este motivo o espaço disponível para a água é reduzido. Além disso, agem como pontos de nucleação para os produtos de hidratação, por possuírem uma grande área específica.



Efeito pozolânico - Como as partículas de microssílica são compostas basicamente por sílica amorfa, com área específica elevada, estas reagem quimicamente com os íons em sua volta formando produtos semelhantes aos produtos de hidratação encontrados em materiais cimentícios.

As alterações das propriedades dos produtos cimentícios com a adição de microssílica varia com a quantidade de microssílica adicionada, com o processo de mistura utilizado, bem como com o tipo de material utilizado. Entretanto, de modo geral, as propriedades podem ser analisadas em três estágios distintos: pasta fresca; hidratação e cura; e, pasta endurecida.

Na pasta fresca a microssílica altera o comportamento reológico. A pasta contendo microssílica é mais coesa, com uma redução significativa na tendência a segregação e separação, quando comparada a uma pasta de CPC. Além disso a viscosidade e as forças de atração interna são aumentadas. Na prática, a principal consequência desta adição é a obtenção de um produto mais homogêneo.

Estes efeitos da microssílica na reologia da pasta são conhecidos como "efeito estabilizador" e podem ser explicados pelos seguintes mecanismos:

- presença de partículas ultra-finas reduz a taxa de fluxo de líquido interno na pasta;
- a coesão interna aumenta já que o número de pontos de contato também aumenta;
- as partículas de cimento e microssílica são ligadas por produtos de reações de hidratação.

Durante a hidratação e cura a microssílica influencia de forma moderada nas propriedades de velocidade de hidratação, temperatura de hidratação e tempo de pega.

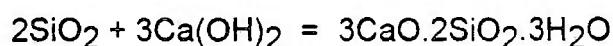
A aceleração na velocidade de hidratação é considerada resultado de efeito físico, ou seja, é causada pela ação das pequenas partículas que agem como pontos de nucleação para os produtos de hidratação.

Embora as reações de hidratação da microsilica sejam exotérmicas, a temperatura de hidratação de pastas contendo microsilica são da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas com pasta de CPC isentas desta adição.

A adição de pequenas quantidades de microsilica (10%) também não altera de forma significativa os tempos de pega (inicial e final), sendo as variações obtidas da ordem de 30 minutos.

A influência da adição de microsilica à pasta de CPC é verificada com maior intensidade nas propriedades da pasta endurecida. As propriedades mais afetadas neste estágio são: resistência mecânica, permeabilidade e ataque químico.

A melhoria na resistência mecânica se dá principalmente devido ao efeito pozolânico da microsilica, já que o  $\text{SiO}_2$  nela presente reage com hidróxido de cálcio da pasta formando a tobermorita conforme a reação

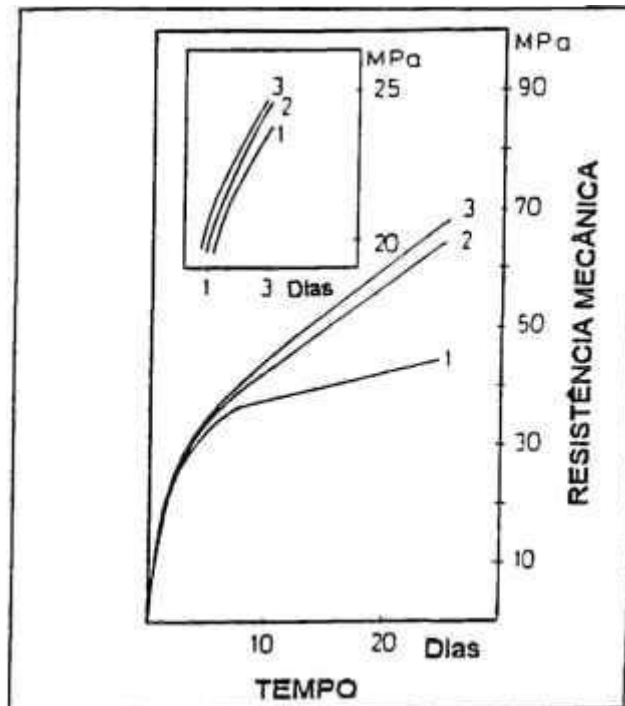


Como visto anteriormente, este produto de hidratação tem influência decisiva na resistência mecânica dos produtos com idade de dias. Uma vez que é aumentada sua concentração na pasta, aumenta-se também a resistência mecânica.

Na Figura 12 pode-se verificar a elevação da resistência mecânica para adição de microsilica em pasta de CPC.

Muitos estudos têm investigado a permeabilidade de concretos e pasta contendo microsilica concluindo que existe uma redução significativa dos valores desta propriedade. A título de exemplo, podemos citar o estudo feito por Hustad and Loland [ 24 ], onde os valores obtidos para coeficiente de permeabilidade para concreto com adição de 10% de microsilica e sem a adição foram  $17,5 \times 10^{-5}$  e  $615 \times 10^{-5}$  m/s, respectivamente.

O efeito da microsilica sobre a porosidade é conhecido como um "refinamento" do sistema de poros e pode ser ilustrado como mostra a Figura 13.



1 = sem microsilica; 2 = 15% de microsilica; 3 = 25% de microsilica

Figura 12 - Resistência mecânica de pasta de CPC contendo microsilica [ 23 ]

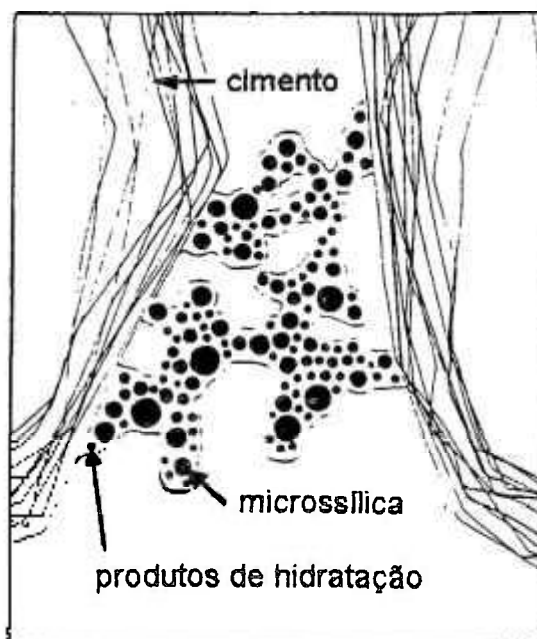


Figura 13 - Esquema genérico do efeito da microsilica na formação do sistema de poros do CPC [ 25 ]

Durante a hidratação a microsilica funciona como núcleo de cristalização para os produtos de hidratação formados, preenchendo os espaços ocupados pela água, diminuindo a porosidade e por conseguinte a permeabilidade.

Com a diminuição da permeabilidade, a resistência a ataques químicos é aumentada, entretanto este não é o fator preponderante na influência da microsilica na resistência química. O fator principal é a redução do teor de hidróxido de cálcio na pasta, o qual decresce linearmente com a quantidade de microsilica utilizada, como pode ser visto na Figura 14.

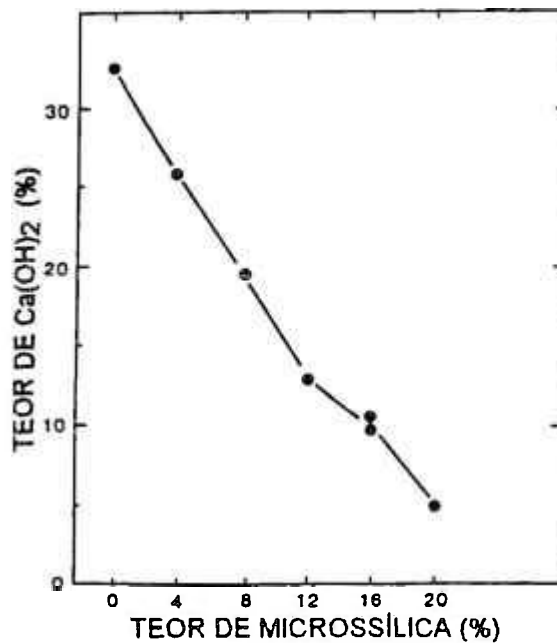


Figura 14 - Influência da microsilica no teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  de pastas de CPC [ 26 ]

A redução do teor de hidróxido de cálcio diminui as reações com agentes externos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) e portanto minimiza a formação de carbonato ácido de cálcio e sulfato de cálcio, os quais são mais solúveis que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando caminhos preferenciais para os ataques químicos.

Quando a microssílica é adicionada ao concreto, seu efeito é mais destacado no que diz respeito às propriedades apresentadas para pasta de CPC. O efeito de micro-enchimento destaca-se muito mais, pois o concreto utiliza agregados maiores como brita e areia. Por esse motivo, a construção civil, principalmente em países europeus, vêm utilizando, desde a década de 70, a microssílica em diversas modalidades de obras como túneis, silos e barragens.

As principais vantagens apresentadas devido à adição de microssílica ao concreto são:

- boa trabalhabilidade sem segregação de componentes;
- elevada resistência mecânica
- diminuição da permeabilidade
- aumento da durabilidade

Mais recentemente, a indústria nuclear iniciou estudos visando também o uso de microssílica na imobilização de rejeitos radioativos [ 7 ]. Os objetivos principais deste uso são : melhorar as propriedades desejadas, como por exemplo resistência mecânica e lixiviação, ou obter valores de propriedades da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas sem o uso de microssílica porém com uma carga de rejeitos maior.

Estudos iniciais, principalmente aqueles relacionados à imobilização de resinas de troca-iônica têm demonstrado resultados satisfatórios no uso da microssílica [ 27, 28 ].

As principais conclusões dos trabalhos mencionados são:

- A adição de pequena quantidade de microssílica (5-10%) ao sistema rejeito-cimento escolhido melhorou a resistência mecânica em idades superiores a 28 dias;

- A permeabilidade nestes sistemas foi reduzida com a adição de microsilica tendo como consequências o aumento da resistência à ataques químicos e a redução das taxas de lixiviação;
- A adição de microsilica reduziu a quantidade de hidróxido de cálcio livre, reduzindo assim a susceptibilidade à ataques externos de sulfatos, cloretos e dióxido de carbono.

## 4. EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi realizado com os dois fluxos de rejeitos citados anteriormente e basicamente objetivou verificar o efeito da adição de microsilica ao sistema rejeito/cimento em relação a quatro propriedades do produto final que são: tempo de pega, temperatura de hidratação, resistência mecânica a compressão e lixiviabilidade.

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS FLUXOS DE REJEITO

#### 4.1.1 Fluxo AG 1x8

Para preparação do simulado do fluxo AG 1x8 utilizou-se alumínio metálico proveniente do Departamento de Materiais (MC) do IPEN-CNEN/SP, cujas especificações são apresentadas no Anexo 1, solução 4M de hidróxido de sódio PA e compostos inativos dos principais produtos de fissão obtidos na irradiação de alvos de U-235 enriquecidos a 93%. Como a contribuição dos produtos de fissão, em massa, é muito pequena, foram selecionados os elementos principais para preparação do simulado e utilizando-se do CÓDIGO ORIGEN-II [ 29 ] foram calculadas as massas destes elementos. A Tabela 11 apresenta a formulação dos produtos de fissão do simulado do fluxo AG 1x8.

Tabela 11 - Concentração dos produtos de fissão presentes no simulado AG 1x8

ELEM.	MASSA ELEM. (mg)	FORMA QUÍMICA	MASSA TOTAL (mg)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
Ba	3,5	BaCl <sub>2</sub>	5,3	2,00
Cs	6,6	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,1	3,05
Rb (*)	1,0	KNO <sub>3</sub>	2,6	0,98
Sr	3,6	SrNO <sub>3</sub>	8,7	3,28
La	3,0	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	1,32
Nd	7,2	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,4	3,16
Pr	2,0	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	2,4	0,91
Sm	1,0	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,45
Ru	4,5	RuCl <sub>3</sub>	9,2	3,47
Zr	9,6	Zr(NO <sub>3</sub> )	30,0	11,32
I	0,4	KI	0,6	0,23
Te	0,8	TeO <sub>2</sub>	1,0	0,38
Ce	9,0	CeO <sub>2</sub>	11,0	4,15
Y	1,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	3,21

(\*) Foi utilizado K em substituição ao Rb

Foram preparados 30 litros de simulado, dissolvendo-se 29,4g de alumínio metálico para cada litro de solução 4M de NaOH e adicionando-se os principais elementos dos produtos de fissão nas concentrações apresentadas na Tabela 11. O simulado obtido foi então filtrado para reter impurezas presentes após a dissolução e reservado em recipiente de vidro para posterior imobilização.

#### 4.1.2 Resinas de troca-iônica

As resinas de troca-iônica utilizadas no trabalho experimental são provenientes do sistema de purificação de água do circuito secundário do Reator Nuclear ANGRA 1, geradas durante a fase pré-operacional. Estas resinas são de dois tipos, sendo uma catiônica forte, IRN-77 e outra aniônica forte, IRN-78, fabricadas pela Rohm and Hass Co e utilizadas como uma mistura devidamente dosada na proporção 43:57 (% em peso).

Dois lotes de resinas foram recebidos de ANGRA e ambos continham uma grande quantidade de impurezas de proveniência e características desconhecidas, sendo necessário por isso, realizar uma lavagem anteriormente à imobilização.

Estudos anteriores de Marumo [ 30 ] mostraram que a carga de imobilização, em CPC, das resinas lavadas é muito pequena, cerca de 5%, sendo que cargas maiores resultam em produtos sem resistência mecânica adequada que se desintegram nas condições ambiente. Tais estudos indicaram ainda que condicionando-se quimicamente estas resinas, satura-se os sítios de troca da resina e obtém-se cargas de imobilização maiores, da ordem de 10 a 13%. O condicionamento químico proposto por Marumo consiste em:

- lavagem com água;
- filtração;
- determinação do teor de sólidos para dosagem dos reagentes de condicionamento;
- preparo de soluções 3M de nitrato de sódio e 1,5M de nitrato de



cálcio;

- condicionamento das resinas: 100 mL de cada solução de nitrato para cada 40 g de resina seca, sob agitação vigorosa por 2 horas.

Os ensaios realizados no presente trabalho utilizaram resinas de troca-iônica condicionadas quimicamente. Foram preparados 8 kg de resinas com umidade de 36% e reservados em recipiente hermético para garantia dos valores de umidade determinados.

#### 4.2 PROPRIEDADES DO PRODUTO FINAL

O objetivo da imobilização é converter o rejeito radioativo em uma forma monolítica estável, minimizando assim a liberação de radionuclídeos para o ambiente durante as etapas posteriores da gerência de rejeitos, que são o armazenamento, o transporte e a disposição final. Por isso o produto final deve possuir estabilidade química, mecânica, térmica e radiolítica, tal que sua integridade possa ser garantida pelo tempo necessário.

O desempenho do produto final varia com o tipo de matriz utilizada na imobilização. No Brasil, o cimento tem sido utilizado como matriz de imobilização para vários tipos de rejeitos. A Tabela 12 apresenta o grau de importância de algumas propriedades do produto final cimentado, nas etapas da gerência de rejeitos [ 31 ].

As propriedades selecionadas para avaliação da adição de microsilica ao sistema cimento-rejeito foram:

- resistência mecânica à compressão;
- lixiviabilidade (taxa de lixiviação);

A resistência mecânica à compressão indica a carga de compressão necessária para romper o produto final. São desejáveis valores elevados para esta carga, uma vez que o rompimento do produto final facilita a dispersão dos radionuclídeos presentes, devido ao aumento da área específica.

Tabela 12 - Grau de importância de algumas propriedades do produto final cimentado [ 31 ]

PROPRIDADES DO PRODUTO FINAL	ESTOCAGEM INTERMEDIÁRIA	TRANSPORTE	DISPOSIÇÃO FINAL
DENSIDADE	-	+	-
HOMOGENEIDADE	-	-	o
POROSIDADE	+	+	o
RESIST. À COMPRESSÃO	o	o	o
RESISTÊNCIA AO IMPACTO	+	o	+
TEOR DE SÓLIDOS	+	+	o
CONDUTIVIDADE TÉRMICA	+	o	+
EXPANSÃO TÉRMICA	-	o	-
NÍVEL DE RADIAÇÃO	+	o	+
TAXA DE DOSE ABSORVIDA	o	-	o
GERAÇÃO DE GASES	-	-	+
INCHAMENTO SOB IMERSÃO	+	+	o
ABSORÇÃO DE ÁGUA	+	+	o
SOLUBILIDADE EM ÁGUA	+	+	o
LIXIVIABILIDADE	+	+	o
CORROSÃO	-	-	o
DUREZA	+	+	+

(o) Muito importante

(+) Importante

(-) Pouco importante

A lixiviabilidade indica a taxa de liberação de radionuclídeos contidos no produto final, quando este é exposto à água. Esta propriedade é de extrema importância, visto que a maioria dos conceitos de disposição final envolvem a possibilidade do produto final ser eventualmente exposto à água. A capacidade do produto final de reter radionuclídeos é por isso uma propriedade importante, sendo que quanto menor a taxa de lixiviação melhor o produto.

Além destas duas propriedades estudou-se também a temperatura de hidratação e o tempo de pega.

A temperatura de hidratação foi selecionada por ser uma propriedade indicativa de outras, cujos ensaios são mais complexos. Por meio da medida desta propriedade pode-se inferir o comportamento do produto final quanto a porosidade, homogeneidade e até mesmo taxa de lixiviação. Elevadas temperaturas de hidratação ocasionam a evaporação da água do sistema água-cimento resultando em um produto final com muitas fissuras, as quais elevam os valores de porosidade além de formar caminhos preferenciais para o meio lixiviante.

O tempo de pega final foi selecionado para uma prévia avaliação de parâmetros de processo. O tempo de pega final indica o tempo transcorrido entre a mistura dos componentes do produto final (cimento, rejeito, água) e o endurecimento do bloco.

Alguns fluxos de rejeito quando misturados ao sistema água-cimento alteram as reações de hidratação do mesmo, retardando a pega final do produto (vários dias), ou acelerando-a em demasia, fazendo com que o produto endureça instantaneamente (flash set). Por estes motivos, esta propriedade é importante para certificar-se que o produto final endurece e que este tempo de endurecimento é suficiente para a finalização do processo de mistura.

#### 4.3 RECEITAS UTILIZADAS

Para cada um dos fluxos de rejeitos estudados foi formulado um conjunto de receitas, variando-se a adição de microssílica e fixando-se os demais parâmetros que influenciam nas propriedades do produto final.

Os teores de microssílica estudados foram de 0, 5, 8 e 10% em relação à massa de cimento da mistura. Todos estes percentuais foram adicionados em substituição às respectivas massas de cimento.

Os demais parâmetros foram distintos para cada tipo de rejeito. Para o caso do fluxo AG 1x8 utilizou-se duas relações água/cimento,  $A/C = 0,6$  e  $A/C = 0,7$ . As relações  $A/C$  mencionadas representam uma relação rejeito/cimento,  $R/C$ , de 0,7 e 0,8 respectivamente, já que o teor total de sais é aproximadamente 15%.

Para o caso das resinas de troca-iônica variou-se a carga de resina seca em 10 e 15% da massa total, fixando-se a relação  $A/C$  em 0,4.

Os materiais utilizados para preparação dos corpos de prova são descritos como se segue:

- água destilada
- cimento portland CP II - E32 (Serrana S/A de Mineração)
- microssílica (Microsilica Ltda)

As Tabelas 13 e 14 apresentam as receitas utilizadas para confecção dos corpos de prova utilizados para os ensaios das propriedades estudadas.

Tabela 13 - Receitas utilizadas para o fluxo de rejeito AG 1x8

CODIGO	A/C	$\mu$ Si/C
L1	0,6	0
L2	0,6	0,05
L3	0,6	0,08
L4	0,6	0,10
L5	0,7	0
L6	0,7	0,05
L7	0,7	0,08
L8	0,7	0,10

A/C = Relação água / cimento  
 $\mu$ Si/C = Relação microssilica / cimento

Tabela 14 - Receitas utilizadas para as resinas de troca-iônica

CODIGO	A/C	$\mu$ Si/C	R/mT
R1	0,4	0	0,10
R2	0,4	0,05	0,10
R3	0,4	0,08	0,10
R4	0,4	0,10	0,10
R5	0,4	0	0,15
R6	0,4	0,05	0,15
R7	0,4	0,08	0,15
R8	0,4	0,10	0,15

A/C = Relação água / cimento  
 $\mu$ Si/C = Relação microssilica / cimento  
R/mT = Relação resina seca / massa total

#### 4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP)

Para avaliação da resistência mecânica à compressão e tempo de pega final foram preparados, para cada receita anteriormente mencionada, os seguintes corpos de prova:

tempo de pega - 3 CP com diâmetro de 6,3 cm e altura de 4 cm

resistência à compressão - 15 CP com diâmetro de 5,1 cm e altura de 10 cm

Para a avaliação da taxa de lixiviação e temperatura de hidratação foram preparados, para cada uma das receitas selecionadas a partir dos ensaios das propriedades anteriores, os seguintes corpos de prova:

taxa de lixiviação - 1 CP com diâmetro de 2,5 cm e altura de 2,5 cm

temperatura de hidratação - 3 CP com diâmetro de 6,6 cm e altura de 11,5 cm.

A metodologia utilizada para preparo dos corpos de prova foi a seguinte:

<u>Resina de troca-iônica</u>	<u>Fluxo AG 1x8</u>
Pesagem dos constituintes	Pesagem dos constituintes
Adição de água	Adição do rejeito
Adição de cimento	Adição de cimento
Adição de microssílica	Adição de microssílica
Adição de resina de troca-iônica	Mistura
Mistura	
Transferência para os moldes	Transferência para os moldes

A mistura foi realizada em uma argamassadeira com capacidade para 5 litros, a qual conta com uma pá metálica que gira em torno de si mesma e, em movimento planetário em torno do eixo da cuba, movimentos estes dirigidos em sentidos opostos. As velocidades de mistura utilizadas foram 140 e 285 RPM

(rotação da pá) e 62 e 125 RPM (movimento planetário). O tempo de mistura foi de 5 minutos para cada velocidade.

A transferência para os moldes foi realizada imediatamente após o amassamento em aproximadamente 5 etapas, sendo que após cada etapa de transferência foram realizados "golpes" contra a bancada a fim de eliminar bolhas de ar contidas no produto e obter um produto mais homogêneo.

Após o preenchimento completo, os moldes foram selados. O fechamento do molde é recomendado para que não haja perda de água para o ambiente.

A cura dos CP foi realizada em câmara com temperatura controlada de 20 °C. Depois do período de cura os CP foram desmoldados manualmente.

## **4.5 ENSAIOS DAS PROPRIEDADES ESTUDADAS**

### **4.5.1 Tempo de pega final**

O tempo de pega final foi determinado utilizando-se um Aparelho de Vicat e os procedimentos da Norma ABNT MB-1 [ 32 ]. O tempo de pega final é atingido quando a agulha do Aparelho de Vicat, aplicada suavemente sobre a superfície da pasta, não deixa impressões apreciáveis (0,1 mm). Foram realizados 3 ensaios para cada receita apresentada.

### **4.5.2 Resistência mecânica à compressão**

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em três idades: 7, 28 e 180 dias, sendo ensaiados 5 CP para cada idade e para cada receita apresentada.

As superfícies superiores dos CP foram lixadas para corrigir imperfeições grosseiras e capeados com uma mistura de enxofre e pozolana, fundidos à 140 °C, de acordo com a Norma ABNT MB-1. Este procedimento permite que as superfícies superior e inferior fiquem perfeitamente paralelas impedindo desvios nos ensaios de compressão.

Os CP capeados foram então rompidos, nas respectivas idades, em uma prensa hidráulica (EMIC) com capacidade nominal de 100 Tf, na escala de 0 - 24 Tf ( 0 - 120 MPa). Os valores de resistência mecânica foram obtidos por meio de leitura direta na escala da prensa.

#### **4.5.3 Temperatura de hidratação**

A temperatura de hidratação foi medida para cada CP selecionado nos ensaios anteriores, por meio de um termômetro introduzido no eixo axial do CP. Foram construídas, com manta de fibra cerâmica, câmaras térmicas para cada CP a fim de minimizar influências externas. Os moldes contendo os CP foram inseridos nestas câmaras e um tubo de Cobre foi introduzido no eixo central dos CP até a metade de sua altura. Os termômetros foram então posicionados e a medida da temperatura foi efetuada por leitura direta.

#### **4.5.4 Lixiviabilidade**

Os ensaios de lixiviabilidade foram realizados, para as receitas selecionadas nos dois primeiros ensaios, de acordo com a Norma ANSI/ANS - 16.1 de 1986 [ 33 ]. O ensaio sugerido nesta Norma visa determinar, de forma acelerada (120 horas) e comparativa, o comportamento de CP em relação à lixiviabilidade, cujos resultados podem ser utilizados como uma pré-seleção para os ensaios de lixiviabilidade de longa duração (long term leaching test).

Para tais ensaios foi adicionado, quando da mistura, um traçador radioativo de Cs-137, já que este radionuclídeo é um dos mais solúveis e com extrema mobilidade em produtos imobilizados, sendo largamente utilizado para ensaios de lixiviação.

Utilizou-se uma solução calibrada pelo Laboratório de Metrologia de Radioisótopos do IPEN, sendo que a atividade de Cs-137 adicionada em cada CP foi em média de 0,46 MBq.

Após cura de 28 dias, os CP foram desmoldados e suas superfícies superiores lixadas para corrigir imperfeições. Após determinação do volume e da área superficial de cada CP, estes foram lavados com água destilada (300 mL) por 30 segundos, e posteriormente imersos em 300 mL de água destilada, suspensos por um fio de nylon, tal que todas suas superfícies ficassem igualmente expostas ao lixiviante (água). O lixiviante foi totalmente substituído após períodos de 2, 7, 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Todas as soluções obtidas, inclusive a de lavagem, foram analisadas por espectrometria gama, para determinação da fração de Cs-137 lixiviada.

As frações lixiviadas foram utilizadas para calcular a difusividade efetiva ( $D_e$ ) de cada CP para cada período (idade) estudado e estas para calcular os índices de lixiviabilidade ( $L_i$ ) dos mesmos. Por conseguinte estes valores foram utilizados para cálculo do índice de lixiviabilidade ( $L$ ).

O índice de lixiviabilidade é uma grandeza adimensional que representa a capacidade do produto final de reter o radionuclídeo em estudo. Quanto maior o valor deste índice, maior esta capacidade.

Se todas as condições para o modelo de difusividade fossem alcançadas, todos os  $L_i$  seriam iguais, independente da idade. Entretanto, estas condições não são alcançáveis em sua plenitude. Para medida de tais discrepâncias, o procedimento em questão usa mais dois fatores que são:

intervalo de confiança ( $C$ ) - intervalo de valores para um intervalo de confiança de 99,9%.

coeficiente de correlação ( $r$ ) - coeficiente de correlação entre o índice de lixiviabilidade e o tempo, cujos valores variam de -1 à +1, sendo o sinal indicador da tendência de aumento ( $+r$ ) ou decréscimo ( $-r$ ) de " $L$ " com o aumento do tempo.

As equações utilizadas para o cálculo de tais parâmetros são descritas a seguir.



$$L = \frac{1}{7} \sum_{i=1}^7 \left[ \log \left( \frac{\beta}{D_i} \right) \right] \quad (1)$$

onde  $L$  = índice de lixiviabilidade;

$L_i = \log \left( \frac{\beta}{D_i} \right)$  = índice de lixiviabilidade para cada idade;

$\beta$  = constante definida com valor de 1,0 cm<sup>2</sup>/s;

$D_i$  = difusividade efetiva para cada idade (cm<sup>2</sup>/s), calculada a partir da seguinte equação

$$D_i = \pi \left[ \frac{a_i \cdot A_0}{(\Delta t)_i} \right] \left[ \frac{V}{S} \right]^2 T \quad (2)$$

onde  $a_i$  = atividade lixiviada no intervalo de tempo  $i$  (Bq);

$A_0$  = atividade inicial incorporada (desprezando-se a atividade retirada nos 30 segundos de lavagem) (Bq);

$(\Delta t)_i$  = duração do intervalo de lixiviação (s);

$V$  = volume do CP (cm<sup>3</sup>);

$S$  = área superficial do CP (cm<sup>2</sup>);

$T$  = tempo médio (s) do intervalo de lixiviação, expresso pela equação

$$T = \left[ \frac{1}{2} (t_i^2 + t_{i-1}^2) \right] \quad (3)$$

onde  $t_i$  = tempo acumulado desde o início do procedimento (s);

$t_{i-1}$  = tempo acumulado até a idade anterior (s)

$$C = L \pm 2,253 \sigma_L \quad (4)$$

onde  $C$  = intervalo de confiança de 99,9% de  $L$ , adimensional;  
 $\sigma_L$  = desvio padrão dos sete resultados de  $L_i$ , adimensional,  
 expresso pela equação

$$\sigma_L = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ \sum_{i=1}^7 (L_i - L)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$r = \frac{\sigma_{L_t}}{\sigma_L \sigma_t} \quad (6)$$

onde  $r$  = coeficiente de correlação entre o índice de lixiviabilidade  
 e o tempo

$\sigma_{L_t}$  = covariância dos sete valores de  $L_i$  e  $t$  (s), expresso  
 pela equação

$$\sigma_{L_t} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^7 (L_i - L)(t_i - t_m) \quad (7)$$

onde  $\sigma_t$  = desvio padrão dos sete valores de  $t_i$ , expresso pela equação

$$\sigma_t = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ \sum_{i=1}^7 (t_i - t_m)^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

onde  $t_m$  = média aritmética dos sete valores de  $t_i$

Os valores de atividade inicial,  $A_0$ , citados nas equações, representam os valores de atividade adicionada subtraídos os valores de atividade obtidos nas medidas da água de lavagem. Este procedimento presta-se a garantir que toda a atividade lixiviada seja proveniente do processo de difusão, excluindo-se portanto a atividade remanescente na superfície do CP.

Os índices " i " indicados nas mesmas, correspondem aos sete períodos de lixiviação. Para  $i = 1$  o tempo relacionado é de 2 horas, para  $i = 2$ , 7 horas, até  $i = 7$  cujo tempo é de 120 horas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TEMPO DE PEGA FINAL

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de tempo de pega final.

Tabela 15 - Tempo de pega final para os CP contendo fluxo AG 1x8

CÓDIGO	RELAÇÃO ÁGUA / CIMENTO	TEOR DE MICROSSÍLICA (%)	TEMPO DE PEGA FINAL (MINUTOS)
L1	0,6	0	203 ±15
L2	0,6	5	205 ±10
L3	0,6	8	197 ±10
L4	0,6	10	215 ±05
L5	0,7	0	206 ±05
L6	0,7	5	220 ±10
L7	0,7	8	235 ±10
L8	0,7	10	206 ±05

Tabela 16 - Tempo de pega final para os CP contendo resinas de troca-iônica

CÓDIGO	TEOR DE RESINA SECA (%)	TEOR DE MICROSSÍLICA (%)	TEMPO DE PEGA FINAL (MINUTOS)
R1	10	0	2040<t<2340
R2	10	5	1920<t<2220
R3	10	8	1860<t<2160
R4	10	10	1920<t<2160
R5	15	0	1980<t<2220
R6	15	5	2100<t<2280
R7	15	8	2100<t<2280
R8	15	10	1980<t<2160

Com base nos dados obtidos pode-se afirmar que:

- todos os CP produzidos com o fluxo AG 1x8 e resinas de troca-iônica pegam (endurecem) em tempo inferior à aproximadamente 40 horas;
- o tempo de pega final de todos os CP é suficiente para a finalização de um processo de mistura em escala real, já que o menor tempo obtido foi de aproximadamente três horas;
- a adição de microssílica não altera de forma significativa o tempo de pega final. Para os CP contendo simulado do fluxo AG 1x8 (tabela 15) pode-se verificar que a variação deste tempo em relação ao tempo obtido para os CP sem adição de microssílica vai ao encontro daquela observada em literatura para argamassas de CPC (30 minutos). Para os CP confeccionados com resinas de troca-iônica (tabela 16), pode-se dizer que a pega final se deu em intervalos de tempo iguais daqueles observados sem adição de microssílica. Os resultados foram expressos em intervalos de tempo porque a pega destes CP se deu no período noturno;

Os resultados obtidos nos ensaios de tempo de pega final com a adição de microssílica estão de acordo com os resultados teóricos esperados. Como citado anteriormene, os aluminatos ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ) são os principais responsáveis pela pega do CPC, tendo os silicatos ( $C_2S$  e  $C_3S$ ) uma contribuição pequena (figura 8). A adição de microssílica eleva somente os teores de silicatos resultando portanto em uma pequena alteração nos valores de tempo de pega final.

## 5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO

Apresenta-se nas Figuras 15, 16, 17 e 18 os resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica à compressão para os vários teores de microssílica adicionados e para as três idades distintas (7, 28 e 180 dias).

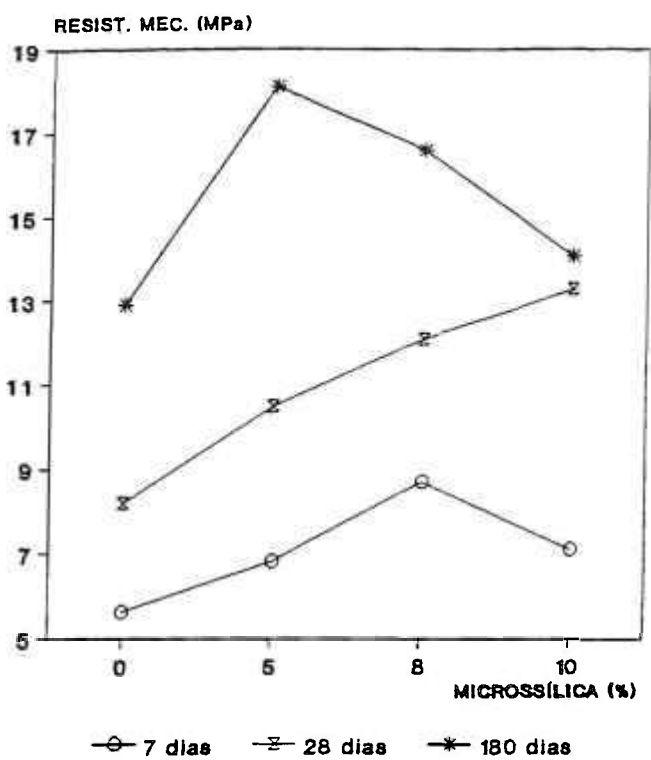


Figura 15 - Resistência mecânica dos CP contendo o fluxo AG 1x8 ( A/C = 0,6 )

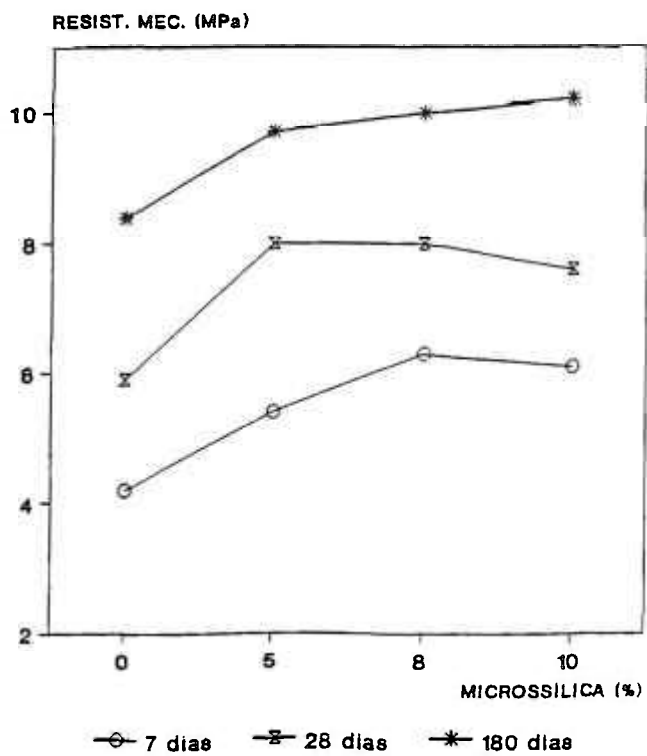


Figura 16 - Resistência mecânica dos CP contendo o fluxo AG 1x8 ( A/C = 0,7 )

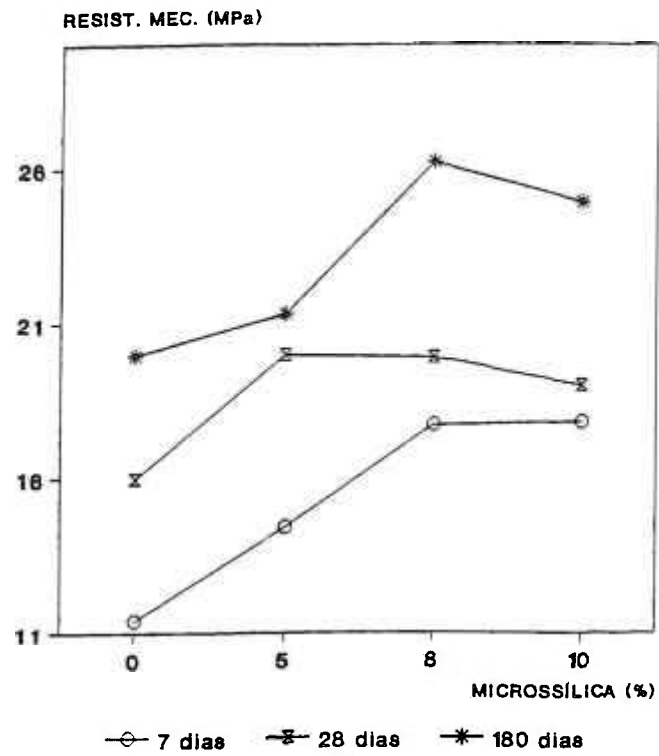


Figura 17 - Resistência mecânica dos CP contendo 10% de resinas de troca-iônica

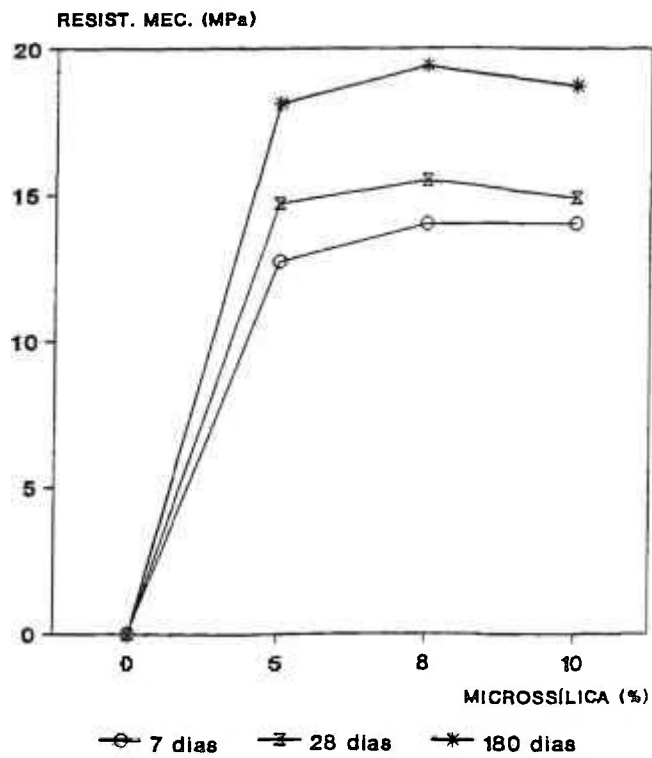


Figura 18 - Resistência mecânica dos CP contendo 15% de resinas de troca-iônica

Dos dados obtidos pode-se verificar que os valores de resistência mecânica com a adição de microsilica, independente do teor, são superiores àqueles sem esta adição. Para o caso específico dos CP contendo 15% de resina de troca-iônica (código R5), a não adição de microsilica resulta em produtos que desagregaram-se à temperatura ambiente logo após a desmoldagem.

O comportamento do sistema rejeito-cimento com a adição de microsilica em relação à resistência mecânica é semelhante aquele das pastas de CPC com adição de microsilica sem a presença de um fluxo de rejeito. A elevação dos valores de resistência mecânica em ambos os casos deve-se principalmente ao efeito pozolânico da microsilica.

Considerando-se que a hidratação da microsilica resulta em produtos de hidratação iguais aqueles obtidos na hidratação dos silicatos (tobermorita) e que elevação dos valores de resistência mecânica a partir de idades de dias é quase que exclusivamente devido à estes produtos (figura 9), pode-se dizer que um aumento nos valores de resistência mecânica era esperado.

Observa-se entretanto, que existe um teor ótimo de microsilica adicionado, acima do qual os valores de resistência mecânica tendem a manter-se inalterados ou até mesmo decrescerem, ou seja há um ponto de saturação de adição de silicatos ao sistema. Para os teores de microsilica estudados o teor ótimo foi de 8% de adição.

Os ensaios das demais propriedades foram realizados apenas para os CP sem adição de microsilica (L1, L5, R1 e R5) e com 8% (L3, L7, R3 e R7) de adição. Tal restrição no número de receitas baseou-se nos dados obtidos nos ensaios de resistência mecânica e na disponibilidade de materiais e infra-estrutura.

### **5.3 TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO**

Nas Figuras 19 e 20 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de temperatura de hidratação.



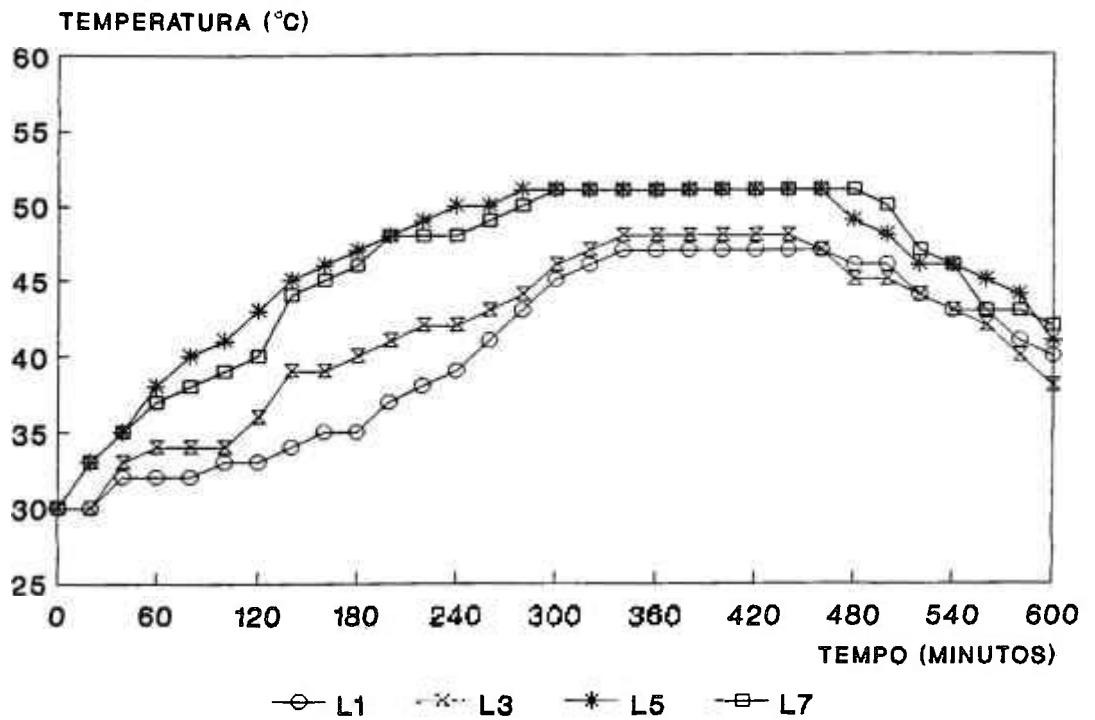
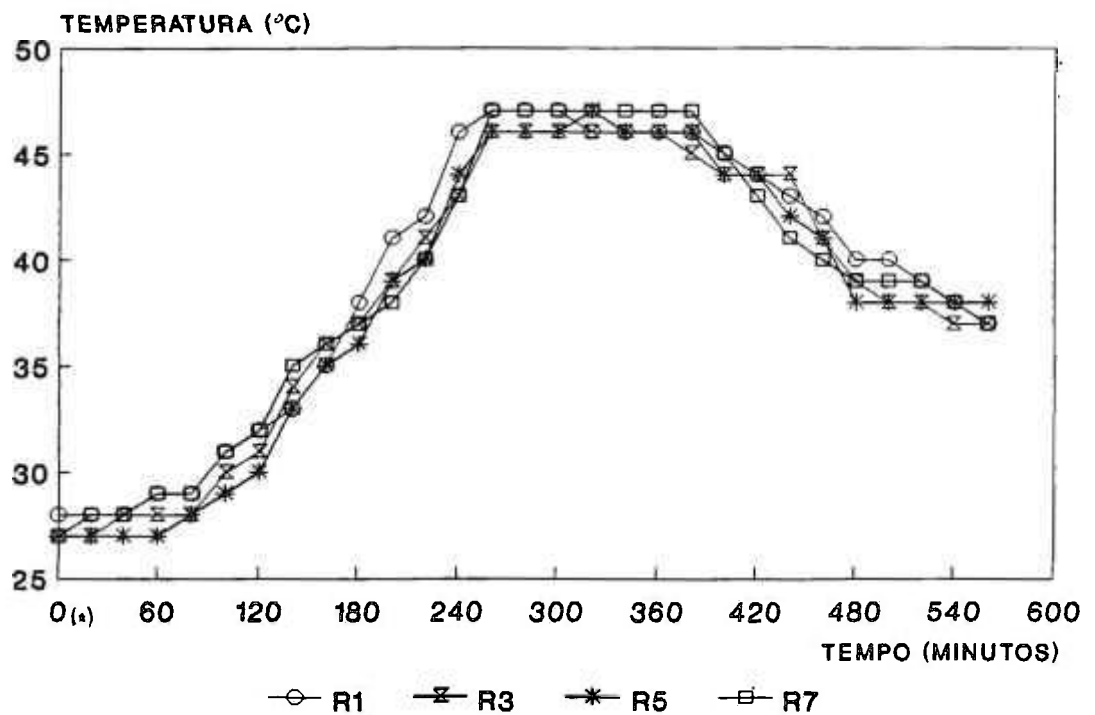


Figura 19 - Temperatura de hidratação dos CP contendo simulado do fluxo AG 1x8



(\*) O TEMPO ZERO APRESENTADO TEM VALOR DE 1860 MINUTOS

Figura 20 - Temperatura de hidratação dos CP contendo resinas de troca-iônica

A temperatura de hidratação máxima de todos os CP variaram em torno de 50 °C, abaixo dos valores esperados ( 70 - 80 °C). A não utilização de câmaras adiabáticas justifica estes valores, já que a perda de calor para o ambiente não pôde ser plenamente inibida.

Mesmo com os resultados afetados por esta perda de calor pode-se verificar que para todos os casos estudados não há variação entre as temperaturas de hidratação dos CP sem a adição de microssílica e daqueles com adição, já que todos foram ensaiados no mesmo período e nas mesmas condições.

Pode-se concluir portanto, que a adição de microssílica não altera os valores desta propriedade. Assim como nos ensaios de tempo de pega, e pelos mesmos motivos já mencionados, estes resultados também eram esperados.

#### 5.4 LIXIVIABILIDADE

Apresenta-se nas Figuras 21 e 22 a fração lixiviada acumulada em função do tempo e na Tabela 17 apresenta-se o Índice de Lixiviabilidade para os CP ensaiados, como recomendado na Norma ANSI/ANS 16.1.

Tabela 17 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviabilidade

CÓDIGO	TEOR DE $\mu$ Si (%)	<i>L</i>	<i>C</i>	<i>r</i>
L1	0	7,0	6,6 - 7,4	+ 0,93
L3	8	7,4	7,1 - 7,7	+ 0,87
L5	0	6,9	6,5 - 7,3	+ 0,96
L7	8	7,3	6,9 - 7,7	+ 0,96
R1	0	7,6	7,2 - 7,9	+ 0,49
R3	8	8,5	8,1 - 8,9	+ 0,32
R5	0	6,8	6,2 - 7,3	+ 0,34
R7	8	8,2	8,0 - 8,5	+ 0,04

*L* = ÍNDICE DE LIXIVIABILIDADE

*C* = INTERVALO DE CONFIANÇA

*r* = COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

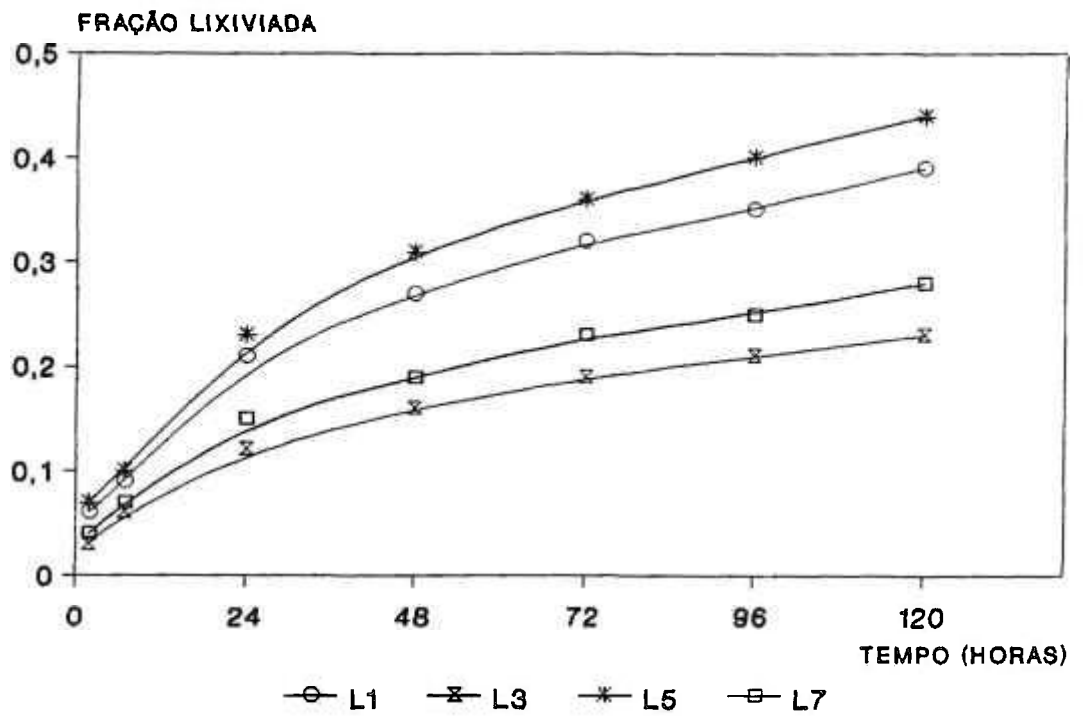


Figura 21 - Fração de Cs-137 lixiviada dos CP contendo fluxo AG 1x8

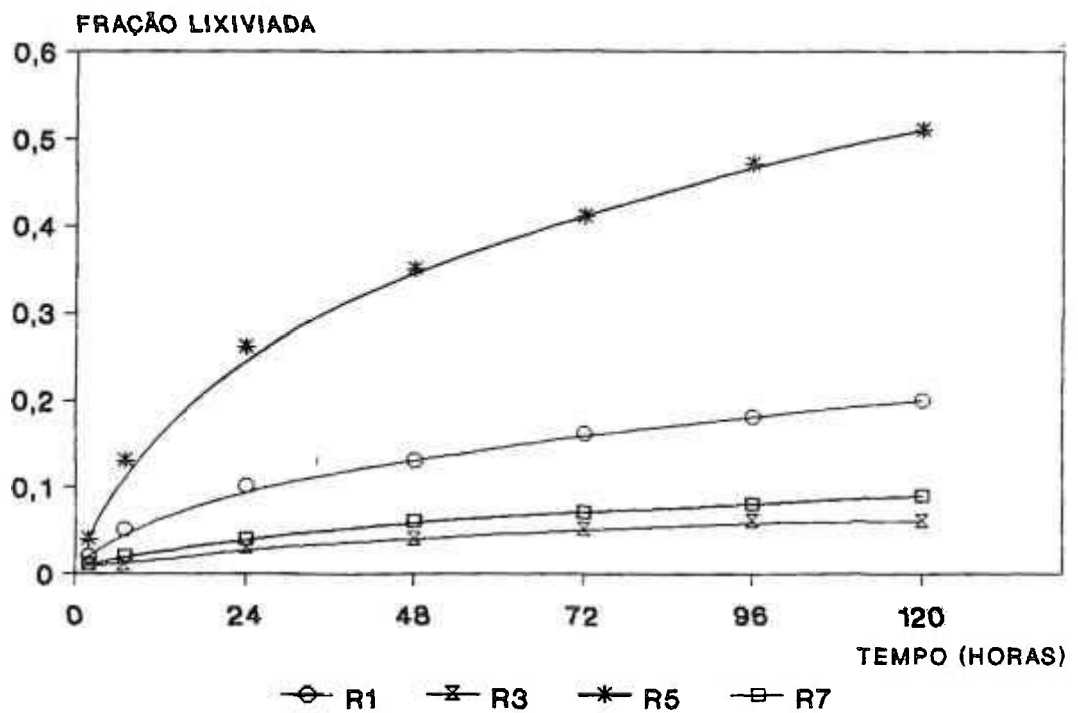


Figura 22 - Fração de Cs-137 lixiviada dos CP contendo resinas de troca-iônica

De acordo com os dados da Tabela 17 pode-se verificar que o índice de lixiviabilidade para os CP contendo microsilica são sempre maiores que aqueles sem adição e todos os coeficientes de correlação indicam que estes índices tendem a crescer. Estes resultados indicam que a lixiviação do Cs-137 nos CP com adição de microsilica é menor do que naqueles sem adição.

Levando-se em consideração os intervalos de confiança obtidos pode-se verificar que para os CP contendo fluxo AG 1x8 (código L) há uma pequena interposição de valores de  $L$ , sendo que para os CP contendo resinas de troca-iônica os resultados são efetivamente maiores.

A diminuição dos valores dos índices de lixiviabilidade para os CP com adição de microsilica pode ser atribuída ao efeito pozolânico, já citado nos resultados de resistência mecânica à compressão, e também ao efeito de microenchimento. Com a adição de microsilica os espaços entre os grãos de cimento são preenchidos diminuindo o volume de vazios e portanto diminuindo a porosidade. Além disso as partículas de microsilica agem como pontos de nucleação dos produtos de hidratação, resultando em um produto mais coeso.

Estes efeitos resultam em produtos menos porosos e mais impermeáveis, fazendo com que a intrusão de água no CP seja dificultada, e que a mobilidade dos radionuclídeos incorporados seja diminuída. Na prática estes efeitos resultam em produtos com maior capacidade para reter radionuclídeos e portanto com menor tendência à lixiviabilidade.

## 6. CONCLUSÕES

A utilização de microssílica na cimentação dos fluxos de rejeitos radioativos selecionados mostrou-se satisfatória no que diz respeito às propriedades necessárias ao produto final.

Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que a adição de microssílica aumenta os valores de resistência mecânica e índice de lixiviabilidade, melhorando o desempenho do embalado e não altera os valores das outras duas propriedades estudadas (tempo de pega final e temperatura de hidratação), não influenciando de forma negativa parâmetros de processo e o produto final.

Tomando-se como base o valor ótimo de adição de microssílica de 8%, como discutido anteriormente, pode-se aumentar a carga de rejeitos adicionada em até 50% ( RTI ) obtendo-se os mesmos valores de resistência mecânica à compressão alcançados sem esta adição. Além disso, mesmo com o aumento da carga, os valores de índice de lixiviabilidade são superiores.

Esta elevação dos valores das propriedades requeridas como critérios de aceitação de rejeitos em repositórios, devido ao uso de microssílica, pode ser avaliada de duas formas distintas:

a) embalados (produto final), cujas receitas sem adição de microssílica, já preenchem os critérios de aceitação - Neste caso, a adição de microssílica pode ser utilizada tanto para melhorar o desempenho do embalado, do ponto de vista de segurança radiológica, quanto para otimizar sua receita, tal que para um mesmo valor requerido para uma dada propriedade, a carga de rejeito adicionada possa ser aumentada;

b) embalados, cujas receitas sem adição de microssílica, não preenchem os critérios de aceitação - Neste caso, o uso de microssílica pode promover uma melhora significativa nos valores das propriedades requeridas, fazendo com que estes critérios de aceitação sejam alcançados.

Embora o custo da microssílica, por quilograma, seja sete vezes maior que o do cimento, o investimento adicional é compensado pelo ganho no

aumento da carga de rejeitos adicionada no produto final. A diminuição no número de embalagens de rejeito tratado, significa menor custo de materiais, menor número de campanhas de imobilização, menor espaço para estocagem intermediária, menor volume para transporte e disposição final. Estes custos em conjunto têm um grande impacto no custo global da gerência de rejeitos radioativos, decorrendo daí uma possível vantagem na utilização deste aditivo.

Um estudo do impacto real que a adição de microssílica tem no custo geral da gerência de rejeitos radioativos deve ser realizada, tanto para determinar a viabilidade econômica desta técnica como para o estudo de otimização da Proteção Radiológica em todo o processo.

## **7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir deste trabalho propõe-se os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- a) Imobilização de fluxos de rejeitos reais em cimento com a adição de microssílica e determinação das propriedades do produto final obtido. Os fluxos prioritários para estes estudos são os rejeitos de reatores, mais especificamente as resinas de troca-iônica e os concentrados de evaporadores.
- b) Determinação da trabalhabilidade das pastas preparadas com as receitas estudadas e de receitas com relações água/cimento mais baixas (0,3 ; 0,35).
- c) Influência da adição de fluidificante em pastas preparadas com receitas de baixas relações água/cimento (0,3 ; 0,35).
- d) Ensaios de lixiviação de longa duração ( long term leaching test) para as receitas estudadas.
- e) Adição de microssílica em concretos para barreiras de engenharia.
- f) Estudos de viabilidade econômica e otimização da Proteção Radiológica em toda gerência de rejeitos radioativos quando da utilização de microssílica como aditivo no processo de imobilização.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [ 1 ] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radioactive waste management glossary - 2 ed. Vienna, 1988. (IAEA - TECDOC-447).
- [ 2 ] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas. Rio de Janeiro, Nov. 1985 (CNEN - NE - 6.05).
- [ 3 ] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radioactive waste management: A source book. Vienna, 1992.
- [ 4 ] VICENTE, R. & DELLAMANO, J.C. Rejeitos radioativos. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1993.
- [ 5 ] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Conditioning of low- and intermediate- level radioactive wastes. Vienna, 1983. (Technical Report Series 222).
- [ 6 ] VEJMEKKA, P. Solidification of liquid concentrates in cement. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Interregional training course on management of radioactive wastes, Karlsruhe, 1987.
- [ 7 ] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Improved cement solidification of low- and intermediate- level radioactive wastes. Vienna, 1993. (Technical Report Series 350).
- [ 8 ] MELDONIAN, L.L. Angra 1 - Conditioning of radioactive wastes and related problems. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Seminar on management options for low- and intermediate- level wastes in Latin America. Rio de Janeiro, 1986.
- [ 9 ] DE ANGELIS, D. Compatibility of cement with low and medium level wastes generated at nuclear power plants. Itália, ENEA, 1987.
- [ 10 ] RELA, P. R. Visita técnica às instalações de produção de Mo-99 do KfK (RFA) e IRE (Bélgica). Mar. 1989. (Relatório interno do IPEN-TE).

- [ 11 ] ENDO, L.S. & DELLAMANO, J.C. Caracterização dos rejeitos da produção de Mo-99 de fissão. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, jul. 1992. (IPEN-Pub-371).
- [ 12 ] VICENTE, R.; DELLAMANO, J.C.; ENDO, L.S. Inventário radioisotópico dos rejeitos da produção de Mo-99. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, jul. 1992. (IPEN-Pub-372).
- [ 13 ] COUTINHO, A.S. Fabrico e propriedades do Betão. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, set. 1973. V.1.
- [ 14 ] INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, LABORATÓRIO DE EDIFICAÇÕES. Aglomerantes hidráulicos. São Paulo, 1981.
- [ 15 ] LEA, F.M. The chemistry of cement and concrete. London, Edward Arnold, 1970.
- [ 16 ] BASÍLIO, F.A. Cimento Portland. São Paulo, Associação Brasileira de Cimento Portland, 1979.
- [ 17 ] COLLEPARD, M. Scienza e tecnologia del calcestruzzo. Milano, Hoepli, 1980.
- [ 18 ] HJORTH, L. Microsilica in concrete. In: Tecnologia da Elkem Microsilica: anais do 1º seminário de ... realizado em São Paulo, 20-21 setembro, 1984. São Paulo, 1984.
- [ 19 ] METHA, P.K. Cement replacement materials - Condensed silica fume. London, Survey University, 1986.
- [ 20 ] THOMAS TELFORD LTD. Condensed silica fume in concrete. London, 1988.
- [ 21 ] DASTOL, M. Production and properties of Elkem microsilica. In: Tecnologia da Elkem Microsilica: anais do 1º seminário de ... realizado em São Paulo, 20-21 setembro, 1984. São Paulo, 1984.
- [ 22 ] AITCIN, P.C. Physical and chemical characterization of various condensed silica fume. Am. Ceram. Soc. Bull., 63:1487-91, 1984.



- [ 23 ] OPOCZKY, L. & SZÉKELY, I.V. Production of cement of high sulfate resistance and water tightness with the addition of silica fume. Mag. Verfahrenstechnik, 112:(2), 1988.
- [ 24 ] HUSTAD, T. & LOLAND, K.E. Silica in concrete permeability. Norway, Cement and concrete Institute at the Norwegian Institute of Technology, 1981.
- [ 25 ] HJORTH, L. Microsilica in concrete. Oslo, Nordic Concrete Research, 1982.
- [ 26 ] SELLEVOLD, E.J.; BAGER, P.H.; KLITGAARD, J.E.; KNUDSEN, T. Silica fume-cement pastes: hydration and pore structure. In: Silica in Concrete: proceedings of the Nordish mini Seminar on ... held on Norway, 1981. Norway, Norwegian Inst. of Technology, 1981. p.1-32.
- [ 27 ] HOWARD, C.G. Advanced cementation concepts. UK, Atomic Energy Establishment, 1989.
- [ 28 ] HOWARD, C.G.; JOLLIFFE, C.B.; LEE, K.J. Immobilization of ion-exchange resins in cement. UK, Winfrith Technology Centre, 1991.
- [ 29 ] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. Rsic computer code collection - Origen 2. Ten.USA, 1982. (ORNL-TM-7175).
- [ 30 ] MARUMO, J.T. Comunicação pessoal.
- [ 31 ] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Treatment of spent ion-exchange resins for storage and disposal. Vienna, 1985. (Technical Report Series 254).
- [ 32 ] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais para concreto e concreto armado - Especificações e métodos de ensaio. (ABNT MB-1/78), 1978.
- [ 33 ] AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Measurement of the leachability of solidified low- level radioactive wastes by short-term test procedure. (ANSI/ANS-16.1-1986), 1986

<b>IPEN</b> CNEN/SP	PROJETO COMBUSTIVEL NUCLEAR MC	DOC Nº CCPS-021/91																																																																		
<b>CONTROLE DE COMPONENTES ESTRUTURAS</b>																																																																				
ESPECIFICACAO R19-IPN-213PR-4EE-004	MATERIAL REVESTIMENTO	ELEMENTO Nº 140																																																																		
<p>1. Material: ASTM 1060</p> <p>2. Composicao Quimica: <span style="margin-left: 100px;"><i>pureza 99,4%</i></span></p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 30%;">Elemento</th> <th style="width: 30%;">Limite(%)</th> <th style="width: 30%;">Medido</th> <th style="width: 30%;">Elemento</th> <th style="width: 30%;">Limite(ppm)</th> <th style="width: 30%;">Medido</th> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>&lt; 0,25</td> <td>0,19</td> <td>B</td> <td>&lt; 10</td> <td>&lt; 0,005</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td>&lt; 0,05</td> <td>&lt; 0,01</td> <td>Cd</td> <td>&lt; 10</td> <td>&lt; 1,0</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>&lt; 0,35</td> <td>0,18</td> <td>Co</td> <td>&lt; 100</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>&lt; 0,03</td> <td>0,02</td> <td>Li</td> <td>&lt; 100</td> <td>&lt; 5,0</td> </tr> <tr> <td>* Hg</td> <td>&lt; 0,03</td> <td>0,001</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>&lt; 0,05</td> <td>0,01</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Tl</td> <td>&lt; 0,03</td> <td>&lt; 0,01</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <p>* Analise Quimica realizada na CPA.</p> <p>3. Propriedades Mecanicas:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>Propriedades</th> <th>Especificacao</th> <th>Medido</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Tensao de Ruptura (MPa)</td> <td>55,0</td> <td>68,0+3,5</td> </tr> <tr> <td>Tensao Maxima (MPa)</td> <td>95,0</td> <td>68,0+3,5</td> </tr> <tr> <td>Tensao de Escoamento (MPa)</td> <td>min. 15,0</td> <td>43,0+1,15</td> </tr> <tr> <td>Alongamento (%)</td> <td>min. 35,0</td> <td>20,0+5,0</td> </tr> <tr> <td>Pureza (HB)</td> <td>min. 20</td> <td>21,0+0,2</td> </tr> </tbody> </table> <p>4. Ensaio de Empolamento:</p> <p style="text-align: center;">No ensaio de empolamento nao houve o aparecimento de bolhas.</p>			Elemento	Limite(%)	Medido	Elemento	Limite(ppm)	Medido	Si	< 0,25	0,19	B	< 10	< 0,005	Cu	< 0,05	< 0,01	Cd	< 10	< 1,0	Fe	< 0,35	0,18	Co	< 100	10	Mn	< 0,03	0,02	Li	< 100	< 5,0	* Hg	< 0,03	0,001				Zn	< 0,05	0,01				Tl	< 0,03	< 0,01				Propriedades	Especificacao	Medido	Tensao de Ruptura (MPa)	55,0	68,0+3,5	Tensao Maxima (MPa)	95,0	68,0+3,5	Tensao de Escoamento (MPa)	min. 15,0	43,0+1,15	Alongamento (%)	min. 35,0	20,0+5,0	Pureza (HB)	min. 20	21,0+0,2
Elemento	Limite(%)	Medido	Elemento	Limite(ppm)	Medido																																																															
Si	< 0,25	0,19	B	< 10	< 0,005																																																															
Cu	< 0,05	< 0,01	Cd	< 10	< 1,0																																																															
Fe	< 0,35	0,18	Co	< 100	10																																																															
Mn	< 0,03	0,02	Li	< 100	< 5,0																																																															
* Hg	< 0,03	0,001																																																																		
Zn	< 0,05	0,01																																																																		
Tl	< 0,03	< 0,01																																																																		
Propriedades	Especificacao	Medido																																																																		
Tensao de Ruptura (MPa)	55,0	68,0+3,5																																																																		
Tensao Maxima (MPa)	95,0	68,0+3,5																																																																		
Tensao de Escoamento (MPa)	min. 15,0	43,0+1,15																																																																		
Alongamento (%)	min. 35,0	20,0+5,0																																																																		
Pureza (HB)	min. 20	21,0+0,2																																																																		
DATA 30 / 06 / 1992	EXECUTOR Suzana	RESPONSABIL Jose Antonio																																																																		

**Anexo 1 - Características do Alumínio metálico utilizado na preparação do simulado do fluxo AG 1x8**