

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

*José Claudio Dellamano e André Luiz da Rocha Dórea

*Supervisão de Rejeitos e Descontaminação - MQR
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11.049, CEP 05422-970, São Paulo, Brasil

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 and hydration temperature of the fresh mixture and mechanical compressive strenght and leaching rate of the hydrated product.

INTRODUÇÃO

Para que um rejeito radioativo seja aceito em um repositório é necessário que o embalado (embalagem e conteúdo) tenha um desempenho mínimo em relação à determinadas propriedades importantes para garantir a segurança da deposição.

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 imolização mais utilizada para rejeitos de baixo e médio níveis de atividade 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 um aditivo em particular: a microsilica.

Este trabalho descreve inicialmente algumas características da microsilica, passando por uma descrição e caracterização básica dos fluxos de rejeitos radioativos estudados e finalmente apresenta a metodologia e os resultados obtidos no trabalho experimental.

MICROSSÍLICA [1, 2]

A microssílica é um sub-produto da produção de silício metálico, ferro-silício e outros ferroligas, constituindo-se basicamente de partículas de sílica amorfa extremamente finas.

A microssílica, do ponto de vista macroscópico, é um pó fino, com cores variadas que vão desde o branco opaco até o cinza escuro. Analisando-se microscopicamente verifica-se que a microssílica é um conjunto de microesferas com tamanho estimado de 0,15 μm , conferindo-lhe elevada área específica (15-30 m^2/g).

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

Efeito de micro-enchimento - As partículas da microssílica são 100 vezes menores 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.

Esta influência é verificada na pasta fresca, durante a hidratação, porém com maior intensidade nas propriedades da pasta endurecida. As propriedades mais afetadas neste estágio são: resistência mecânica, permeabilidade e ataque químico.

Todas as propriedades apresentadas para pasta de Cimento Portland Comum (CPC) são ainda melhores quando a microssílica é adicionada ao concreto. O efeito de micro-enchimento destaca-se muito mais, pois o concreto utiliza agregados maiores como brita e areia.

Recentemente, a indústria nuclear iniciou estudos visando o uso de microssílica na imobilização de rejeitos radioativos [3]. 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 rejeito maior.

FLUXOS DE REJEITOS ESTUDADOS

Foram selecionados dois fluxos de rejeitos para estudo.

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 M0-99 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. Foram preparados 30 litros de simulado, o qual constitui-se basicamente de alumínio metálico, solução 4M de NaOH e os principais elementos dos produtos de fissão obtidos na irradiação de alvos de U-235 enriquecidos a 93%.

A segunda escolha recaiu sobre as resinas de troca-iônica (RTI) provenientes do tratamento de água de reatores. 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, utilizadas como uma mistura devidamente dosada na proporção 43:57 (% em peso). Foram preparados 8 kg de resinas de troca-iônica com teor de umidade de 36%.

ENSAIOS E RESULTADOS

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

Para cada um dos fluxos de rejeitos estudados foi formulado um conjunto de receitas, variando-se a adição de microssilica e fixando-se os demais parâmetros que influenciam nas propriedades do produto final. As Tabelas 1 e 2 apresentam as receitas utilizadas para confecção dos corpos de prova (CP) utilizados para os ensaios das propriedades estudadas.

TABELA 1 - Receitas Utilizadas para o Fluxo de Rejeito AG 1x8.

| CODIGO | A/C | $\mu\text{Si/C}$ |
|--------|-----|------------------|
| 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

$\mu\text{Si/C}$ = Relação microssilica / cimento

TABELA 2 - Receitas Utilizadas para as Resinas de Troca-Iônica.

| CÓDIGO | A/C | $\mu\text{Si/C}$ | 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

$\mu\text{Si/C}$ = Relação microssilica / cimento

R/mT = Relação resina seca / massa total

Os ensaios de tempo de pega final, temperatura de hidratação e resistência mecânica à compressão foram realizados de acordo com os procedimentos da Norma ABNT MB-1 [4] e os ensaios de lixiviabilidade foram realizados de acordo com a Norma ANSI/ANS - 16.1 de 1986 [5], utilizando-se Cs-137 como traçador radioativo.

Os resultados obtidos em todos os ensaios são apresentados nas Tabelas e Figuras a seguir.

TABELA 3 - Tempo de Pega Final para os CP contendo Simulado do Fluxo AG 1x8.

| CÓD. | A/C | μSi (%) | 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 4 - Tempo de Pega Final para os CP contendo Resinas de Troca-Iônica.

| CÓD. | RESINA SECA (%) | μSi (%) | 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 |

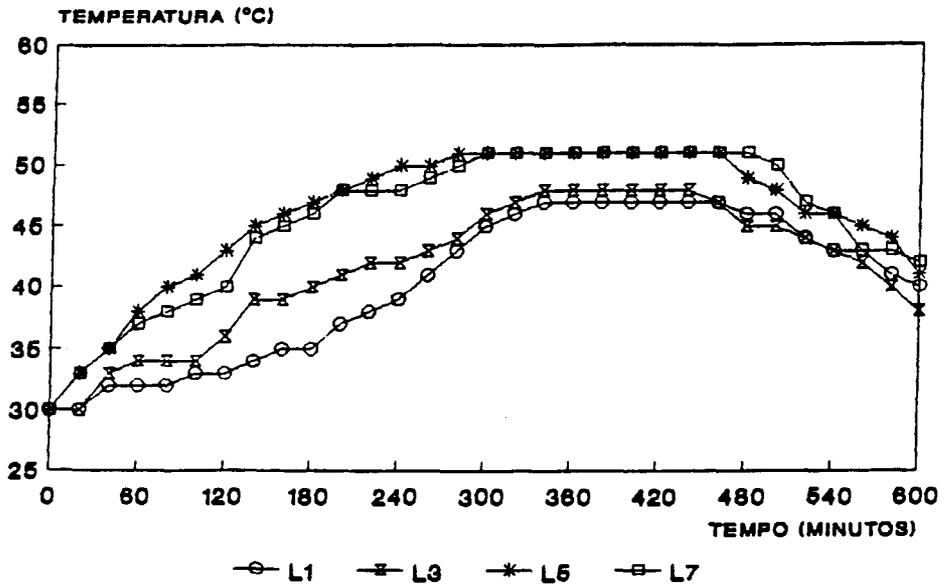


FIGURA 1 - Temperatura de Hidratação dos CP contendo Fluxo AG 1x8.

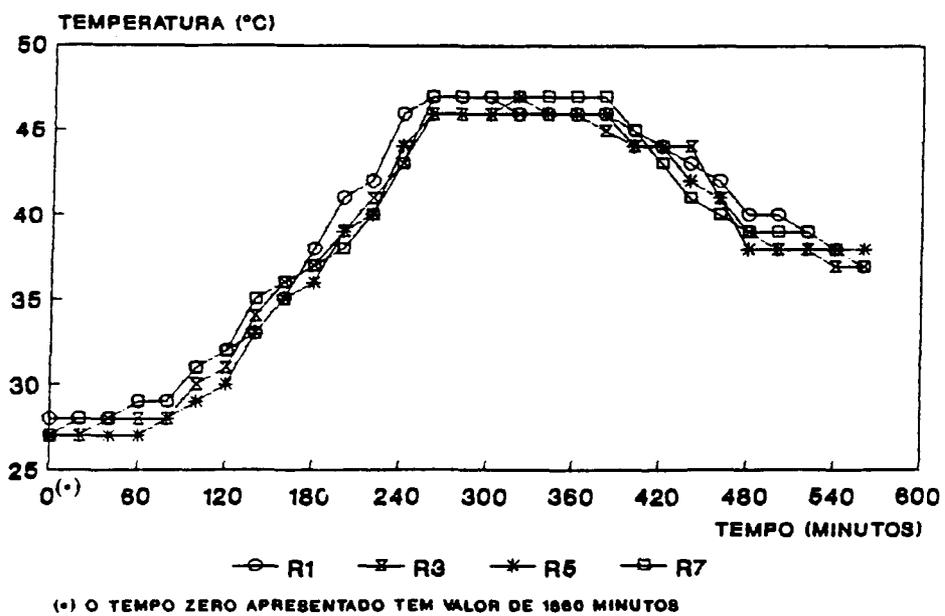


FIGURA 2 - Temperatura de Hidratação dos CP contendo Resinas de Troca-Iônica.

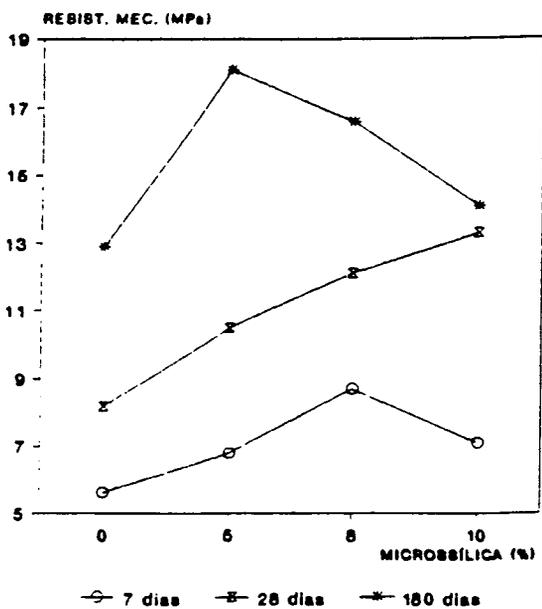


FIGURA 3 - Resistência Mecânica dos CP contendo o Fluxo AG 1x8 (A/C = 0,6).

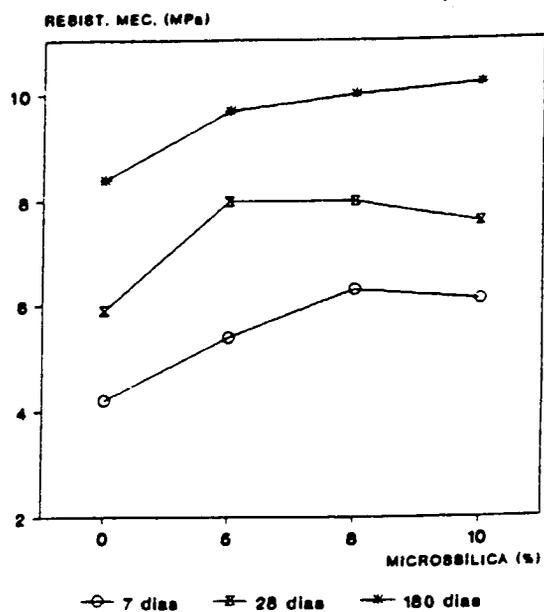


FIGURA 4 - Resistência Mecânica dos CP contendo o Fluxo AG 1x8 (A/C = 0,7).

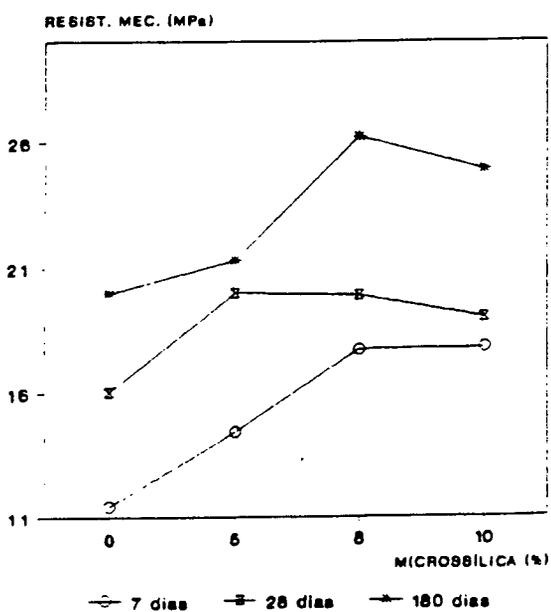


FIGURA 4 - Resistência Mecânica dos CP contendo 10% de Resinas de Troca-Iônica.

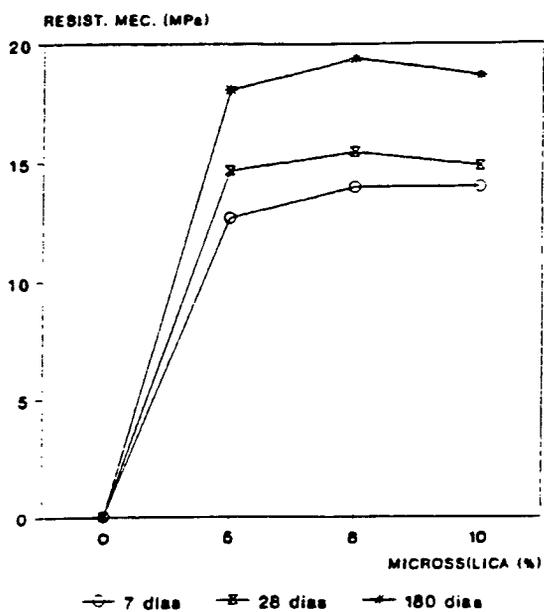


FIGURA 5 - Resistência Mecânica dos CP contendo 15% de Resinas de Troca-Iônica.

TABELA 5 - Resultados Obtidos nos Ensaio de Lixiviabilidade.

| COD. | μSi (%) | L | C | r |
|------|--------------------|-----|-----------|-------|
| 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

CONCLUSÕES

A adição de microssilica no sistema rejeito-cimento não altera de forma significativa o tempo de pega final, assim como não há variação entre as temperaturas de hidratação dos CP sem adição de microssilica e daqueles com adição. Os valores de resistência mecânica à compressão com a adição de microssilica, 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 microssilica resultou em produtos que desagregaram-se à temperatura ambiente logo após a desmoldagem. O índice de lixiviabilidade para os CP contendo microssilica 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 microssilica é menor do que naqueles sem adição.

Analisando-se os resultados obtidos pode-se concluir que a utilização de microssilica na cimentação dos fluxos de rejeitos radioativos selecionados é satisfatória e promissora já que implementa as propriedades necessárias ao produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HJORTH, L. Microsilica in concrete. Proc. Tecnologia da Elkem microssilica, Elkem Chemicals, São Paulo, setembro de 1984.
- [2] METHA, P.K. Cement replacement materials - Condensed silica fume. Survey University, London, 1986.
- [3] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Improved cement solidification of low and intermediate-level radioactive wastes. IAEA, Vienna, 1993. (TRS 350).
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais para concreto armado - especificações e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1978 (MB-1/78).
- [5] AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by short-term test procedure. La Grauge Park, Il, 1986. (ANSI/ANS-16.1)