

UTILIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NACIONAL PARA IMOBILIZA  
ÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Barbara M. Rzycki  
Açhilles A. Suarez

Departamento do Ciclo do Combustível  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear-SP  
São Paulo

RESUMO

Este trabalho mostra os resultados obtidos no estudo do cimento Portland, GPC-320, de fabricação nacional, como matriz para a incorporação de rejeitos radioativos nítricos. A prática do uso de cimento com esta finalidade é comum em outros países e demonstrou ser acessível e barata quando se deseja imobilizar rejeitos de nível baixo e médio. Algumas das características físicas, como por exemplo: homogeneidade, resistência mecânica, tempo de pega e porosidade, são analisadas em função da razão água-cimento e quantidade de sais incorporados. Aquelas características, que são próprias do produto final, devem ser controladas de maneira a poder assegurar a integridade da matriz por tempos prolongados. Os critérios de controle de processos e controle da qualidade, baseiam-se neste tipo de resultados.

ABSTRACT

This paper shows the results obtained in the study of the national Portland cement, P320, as matrix for radioactive nitric waste incorporation. Cement use practice in other countries is common for this purposes and demonstrates to be cheap and accessible when low and medium level wastes are immobilized. Some of physical characteristics as: homogeneity, mechanical strenght, setting and porosity are analysed due to water-cement ratio and salt contents. Those characteristics which are proper of the final product, must be controlled in such way to assure a long time integrity of the wasteform. The establishment of process and quality control criteria are based in such kind of data.

Os cimentos hidráulicos, nos quais se incluem os cimentos Portland comuns, têm aplicações potenciais no campo de gerenciamento de rejeitos radioativos. Os cimentos podem ser usados como matriz para incorporação de rejeitos, para produção de embalados, para preenchimento de espaços entre matrizes e embalados etc.

Durante todas as fases do gerenciamento, isto é, desde a etapa de imobilização, armazenamento temporário, transporte e deposição final um conjunto de características físicas e químicas é exigido do produto imobilizado. Estas características devem obedecer a certas especificações estabelecidas de modo a assegurar a integridade do produto por períodos de tempo longos até que com o decaimento dos radionuclídeos presentes, os mesmos não apresentem mais risco ao homem.

Neste trabalho são analisadas algumas propriedades do cimento Portland nacional quanto à sua capacidade de incorporar rejeitos nêutrons bem como propriedades relacionadas com o processo de imobilização. Nestes estudos variou-se o conteúdo de sais, em massa, entre 0 e 8% para valores da razão água-cimento (A/C), iguais a 0,30; 0,35 e 0,40.

Quando se imobiliza rejeitos radioativos, para qualquer que seja a matriz ou processo de imobilização, o primeiro requisito exigido é a homogeneidade da mistura e da distribuição dos radionuclídeos na matriz. Neste trabalho a conformidade com esse critério foi verificada medindo-se, pela técnica de nêutrons atrasados<sup>(2)</sup>, a distribuição de quantidades pequenas de um sal de urânio solúvel e de óxido de tório dispersos na matriz de cimento. O sal de urânio simula os sais de rejeitos solúveis e o óxido de tório simula os rejeitos insolúveis que podem estar presentes na solução como precipitados ou partículas em suspensão.

Uma vez que o processo de imobilização satisfaça a condição de homogeneidade, outro parâmetro importante no estabelecimento de critérios de projeto de unidades de imobilização é o tempo de pega. Para uma mesma razão água-cimento é observado que o aumento do conteúdo de sais no rejeito causa um retardamento nos tempos de pega inicial e final da mistura. A determinação desses valores como função do conteúdo de sais e composição do cimento pode indicar a necessidade do uso de certos aditivos químicos para ajustar os tempos de pega a valores compatíveis com os sistemas de imobilização.

Uma das propriedades mais importantes utilizadas na avaliação do produto final de imobilização é a sua estabilidade mecânica usualmente medida pelo teste de resistência à compressão axial. Após o processo de imobilização o produto solidificado deve ser suficientemente resistente para suportar acidentes eventuais e tensões durante a manipulação e transporte bem como durante a estocagem temporária e deposição final. Quaisquer danos provocados no monólito aumentam sua área específica ampliando as possibilidades dos radionuclídeos incorporados vi-

rem a atingir o homem através de diversos processos de escape tais como difusão, dissolução, migração etc.

Os critérios de aceitabilidade do produto imobilizado, no repositório final, quanto a resistência à compressão varia para cada país. Um valor preliminar adotado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) estabelece o limite mínimo de resistência à compressão axial igual a 17 MPa, medida aos 28 dias de cura. Neste estudo, pastas com A/C = 0,40 e 8X, em massa, de  $\text{NaNO}_3$  apresentam uma resistência à compressão da ordem de 20 MPa, isto é, na situação mais adversa estudada, o valor obtido, no ensaio de compressão, ainda está acima daquele valor estabelecido pela CNEN.

A resistência mecânica está intimamente ligada à porosidade da matriz de imobilização. O aumento da porosidade tem um efeito drástico sobre a resistência à compressão. Da mesma forma, quanto maior é a porosidade da matriz maior será a probabilidade de liberação de radionuclídeos pelos mecanismos de lixiviação. Assim, deve-se buscar obter sempre um produto menos poroso possível. Neste trabalho foram medidas as porosidades para corpos de prova obtidos para razões água-cimento e conteúdo de sais diferentes.

Durante o processo de hidratação do cimento grande quantidade de calor é gerada, causando o desenvolvimento de temperaturas altas na matriz. A introdução de sais como componentes dos rejeitos ou aditivos ao cimento tem o efeito de alterar os valores das temperaturas máximas bem como deslocar no tempo a ocorrência daqueles máximos. A determinação desses valores é muito importante para o controle do processo, uma vez que temperaturas altas tendem, em massas grandes, provocar fissuras no monolito facilitando a liberação dos radionuclídeos incorporados. Alguns dos resultados obtidos, para valores de temperatura como função do tempo decorrido, após a mistura do rejeito com o cimento, são apresentados.

## PARTE EXPERIMENTAL

As pastas de cimento usadas neste trabalho foram preparadas com cimento Portland nacional, tipo CPC-320, cuja composição química média é apresentada na Tabela 1. A solução simulada de rejeitos nítricos compõe-se de água e nitrato de sódio,  $\text{NaNO}_3$ , nas proporções desejadas.

A mistura dos componentes da pasta foi feita conforme a norma ABNT-MB-1/79<sup>(3)</sup> tendo-se utilizado uma argamassadeira com pá de movimentos planetários e duas velocidades.

Para os testes de homogeneidade foram usados o nitrato de uranila,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , como simulador dos rejeitos radioativos solúveis e o óxido de tório,  $\text{ThO}_2$ , como simulador dos rejeitos radioativos insolúveis. A forma cilíndrica para moldar os corpos de prova tem dimensões de  $\varnothing \sim 165 \times 180$  mm. Após a cura, a amostra foi cor

tada radialmente em cinco fatias das quais foram extraídas dez amostras de cada uma e analisadas as concentrações de urânio e tório, utilizando a técnica de nêutrons atrasados.

O tempo de pega foi determinado em pastas de cimento contidas em moldes tronco-cônicos utilizando o aparelho de Vicat, conforme a norma ABNT-MB-1/79<sup>(3)</sup>. O início e o fim de pega foram determinados a partir do instante em que se procedeu a mistura.

A moldagem de corpos de prova para os testes de resistência mecânica por compressão axial seguiu as especificações da norma ABNT-MB-1/79<sup>(3)</sup>. As amostras, com dimensões de  $\varnothing$  50 x 100 mm, foram rompidas, após diferentes tempos de cura selada, com uma velocidade de sollicitação igual a 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>/s.

A porosidade das matrizes de pasta de cimento foi determinada para diferentes receitas em corpos de prova cilíndricos com cerca de 800 g conforme a norma ASTM-C642/82<sup>(1)</sup>.

As medidas da temperatura de hidratação foram efetuadas em amostras cilíndricas com cerca de sete quilos e dimensões de  $\varnothing$  165 x 170 mm. Um termopar de cromel-alumel ligado a um registrador gráfico foi colocado no eixo do cilindro, a meia altura do bloco. O recipiente com a amostra foi mantido no ambiente a temperatura de  $\approx 23^{\circ}\text{C}$ .

## RESULTADOS

### HOMOGENEIDADE

Aos resultados obtidos de concentração de urânio e tório nas amostras em blocos de cimento, onde se manteve  $A/C = 0,35$  e conteúdo de  $\text{NaNO}_3$  em massa, igual a 4%, foram aplicados os testes estatísticos<sup>(4)</sup>  $\chi^2$ , de Kolmogorov, de Von-Mises e estão apresentados na Tabela 2. Como pode ser visto na Tabela os resultados se mostram satisfatórios, com um nível de confiabilidade de 95%, demonstrando que o processo de mistura utilizado dá origem a uma distribuição homogênea de radionuclídeos na matriz de cimento.

### TEMPO DE PEGA

O início de pega foi considerado como o intervalo de tempo decorrido entre o início da mistura da pasta e o instante em que a agulha de Vicat mantinha-se a 1 mm do fundo do recipiente tronco-cônico. O final de pega foi determinado quando a agulha não penetrava além de 0,5 mm da superfície livre da pasta endurecida tomando-se como na primeira medida o referencial de tempo o instante inicial da mistura. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para várias receitas. Cada valor é a média de três medidas para receitas iguais e o desvio padrão relativo ob

tido foi da ordem de 6%.

## RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A relação entre a resistência mecânica e a quantidade de sais, conforme a Figura 1, mostra que à medida que se aumenta a quantidade de água na mistura, como também a porcentagem de  $\text{NaNO}_3$ , a integridade do bloco é mais afetada e a sua resistência se avizinha do limite mínimo estabelecido pelos critérios da CNEN.

Em média, sete horas após a mistura, a resistência de uma matriz, com A/C entre 0,3 e 0,4 e conteúdo de  $\text{NaNO}_3$  da ordem de 4%, é de  $\approx 4$  MPa. À medida que o tempo de cura aumenta, a resistência é multiplicada por  $\approx 10$  aos 28 dias e por  $\approx 20$  após um ano. Por isso, aquelas misturas onde a razão água-cimento é menor são preferidas porque desenvolvem resistência mecânica mais alta mesmo que se use uma carga de sais próxima aos 8%.

A Figura 2 mostra o comportamento da resistência mecânica de pastas de cimento com nitratos ao longo do tempo de cura.

Cada ponto das Figuras 1 e 2 é resultante da média de cinco medidas.

## POROSIDADE

A porosidade em blocos de cimento solidificado é a relação entre o volume de vazios e o volume total, aparente. Quando se mistura água com cimento, as reações de hidratação provocam a formação de produtos de hidratação que vão ocupar o espaço, por unidade de volume, anteriormente tomado pela água. Ocorre que, à medida que se aumenta a quantidade de água, para uma mesma quantidade de cimento, o volume de água é maior que o volume ocupado pelos produtos de hidratação. Todo aquele volume que não for preenchido pela matéria sólida, dará origem ao sistema de poros.

Como a hidratação do cimento é um processo que se desenvolve ao longo do tempo, para a mesma receita, a porosidade tende a diminuir com o passar do tempo de cura. Ao contrário, para a mesma idade, pastas com A/C maiores apresentarão um volume de poros mais elevado.

A Tabela 4 mostra os valores percentuais de porosidade obtidos para A/C e quantidades de sais diferentes, aos 28 dias de cura. A determinação da porosidade foi feita pelo método simples de imersão em água.

Cada valor apresentado é uma média de três medidas e o desvio padrão relativo é de 3%.

## TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Como as reações de hidratação do cimento são exotérmicas, e a massa resultan

te da mistura de cimento em pó e solução nítrica de rejeitos, é depositada em recipientes selados imediatamente após o contacto, é importante conhecer os valores das temperaturas nas 30 horas iniciais, quando se registram os máximos.

A medida da temperatura nas primeiras horas possibilita avaliar problemas futuros de tensões internas que podem ser causadoras do enfraquecimento da matriz.

A Figura 3 mostra curvas típicas de temperaturas observadas no ponto central da matriz de cimento, ao longo do tempo, para alguns valores de conteúdo de sais.

#### CONCLUSÕES

A análise, aqui exposta, de algumas das propriedades físicas permite qualificar o cimento Portland nacional, como adequado para servir de matriz de i mobilização de rejeitos radioativos do tipo nítrico.

A Tabela 5 resume algumas das propriedades mais importantes que estão se do analisadas, em função da fase do gerenciamento de rejeitos radioativos incorporados em cimento.

Os resultados expostos neste trabalho para algumas das propriedades listadas na Tabela 5 e os estudos em andamento permitirão estabelecer os critérios a serem aplicados ao processo de imobilização com o objetivo de garantir a qualidade do produto final dentro das premissas rígidas do repositório final.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for specific gravity, absorption, and voids in hardened concrete. 1982 (ASTM-C642-82). In: Annual Book of ASTM Standards, 4 (02): 395-397, 1983.
- (2) ARMELIN, M. J. & VASCONCELOS, M. B. A. An evaluation of the delayed neutron counting method for simultaneous analysis of uranium and thorium and for  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio determination. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 100(1): 37-47, 1986.
- (3) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ensaio de cimento Portland. 1979. (ABNT-MB-1/79).
- (4) RZYSKI, B. M. & SUAREZ, A. A. Statistical criteria to evaluate homogeneity of radioactive waste forms. São Paulo, IPEN-CNEN/SP. 1987. (IPEN Pub. 117).

TABELAS

Tabela 1 - Composição química média do cimento Portland CPC-320 usado neste trabalho

Composto	Porcentagem (em massa)
SiO <sub>2</sub>	20,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24
CaO	63,20
MgO	2,32
SO <sub>3</sub>	1,86
Na <sub>2</sub> O	0,06
K <sub>2</sub> O	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,20
Perda ao fogo	2,48
Insolúveis	0,80
Cal livre (em CaO)	0,60
Teor de álcalis (em Na <sub>2</sub> O)	0,51

Tabela 2 - Testes estatísticos para avaliação da homogeneidade em amostra contendo traçadores: U e Th.

Amostra	Média ± desvio padrão ( $\bar{X} \pm \sigma$ ) (ppm)	Teste $\chi^2$		Teste Kolmogorov		Teste Von-Mises	
		$\chi^2$ experimental	$\chi^2$ (95%) limite teórico	$\sqrt{N} D_N$ experimental	$\sqrt{N} D_N$ (95%) limite teórico	$Mu^2$ experimental	$Mu^2$ (95%) limite teórico
A/C = 0,35, (68,5 ± 5,8) <sub>U</sub>		1,068	3841	0,63	1,33	0,04	0,46
<sup>e</sup> NaNO <sub>3</sub> = 4% (1234 ± 101) <sub>Th</sub>		0,404	3841	0,58	1,33	0,05	0,46

Tabela 3 - Tempo de pega em pastas de cimento CPC-320 para A/C e porcentagem de sais diferentes

% NaNO <sub>3</sub> (em massa)	Tempo de pega (min)					
	A/C = 0,30		A/C = 0,35		A/C = 0,40	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final
0	175	242	205	320	232	390
2	226	320	240	360	288	430
5	275	370	325	451	375	500
8	351	445	398	522	460	620

Tabela 4 - Porosidade porcentual em pastas de cimento CPC-320 para A/C e porcentagem de sais diferentes

% NaNO <sub>3</sub> (em massa)	Porosidade (%)		
	A/C = 0,30	A/C = 0,35	A/C = 0,40
0	30,1	33,7	36,0
2	30,3	35,1	37,2
4	30,2	33,0	36,2
7	27,1	29,2	34,0



Tabela 5 - Características gerais de rejeitos radioativos imobilizados e o grau de importância durante o gerenciamento

Características	Imobilização	Estocagem Temporária	Transporte	Deposição final
<u>Químicas</u>				
. Composição química do rejeito	●			
. Composição química da matriz	●			
. Compatibilidade rejeito-matriz	●			
. Estabilidade química	●	○		●
. Compatibilidade rejeito imobilizado-recipiente		●	●	●
. Corrosão do recipiente		●	●	●
. Ação da temperatura nas propriedades químicas	●	○	○	●
. Ação da radiação nas propriedades químicas	○	○	○	●
. Lixiviação				
Com troca de lixiviante		○	○	●
Sem troca de lixiviante		○	○	●
Ação do pH		○	○	●
Ação da temperatura		○	○	●
Forma química dos produtos de lixiviação		○	○	●
Forças iônicas		○	○	●
Ação de pressão		○	○	●
. Separação de fases durante o aquecimento		○	●	○
<u>Físico-Químicas</u>				
. Homogeneidade	○			●
<u>Físicas</u>				
. Relação água-cimento	●			
. Densidade do rejeito imobilizado	○	○	○	
. Viscosidade	●			
. Porosidade			○	●
. Absorção de água		○	○	●
. Permeabilidade à água e à gases		○	○	●
. Contração	○			
. Água de exsudação	○	○	○	●
. Resistência mecânica à compressão		●	●	●
. Integridade mecânica sob imersão		○	○	●
. Expansibilidade térmica			●	
. Ação da temperatura nas propriedades mecânicas		●	○	●
. Ação da radiação nas propriedades mecânicas		●	●	●
. Calor de hidratação	○			
. Condutividade térmica		○	●	●
. Temperatura da hidratação	○			
. Atenuação da radiação	○	●	●	○
. Geração de gases				●
. Corrosão - envelhecimento		○	●	○
. Resistência ao choque		○	○	●
. Conteúdo de sólidos	●	○	○	●
. Corrosão - ataque de micro organismos				●
. Tempo de pega	●			
		○ - Importante	● - muito importante	

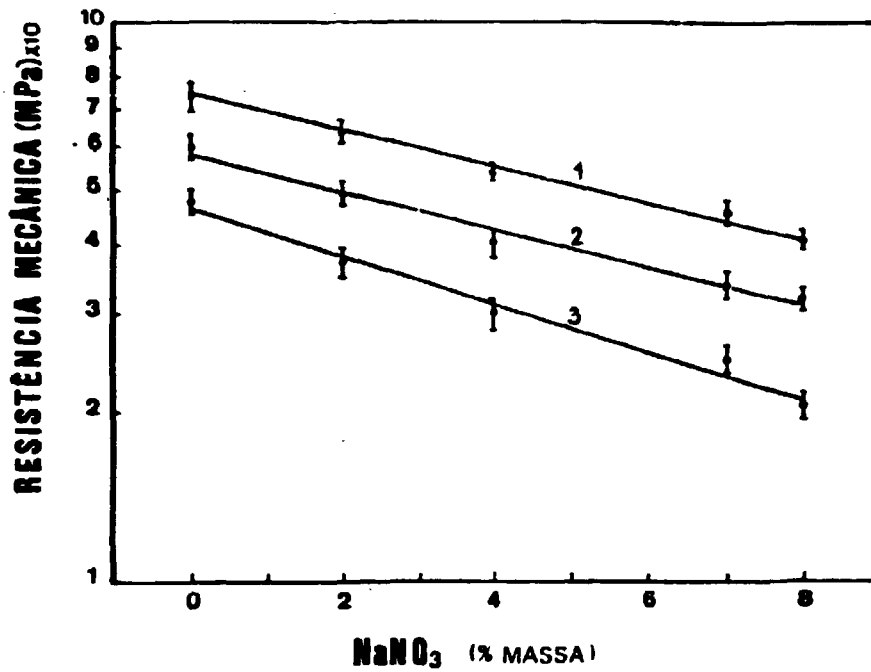


Figura 1 - Resistência à compressão axial de pastas de cimento, aos 28 dias de cura, em função da quantidade de  $\text{NaNO}_3$ : (1) A/C=0,30 (2) A/C=0,35 e (3) A/C=0,40.

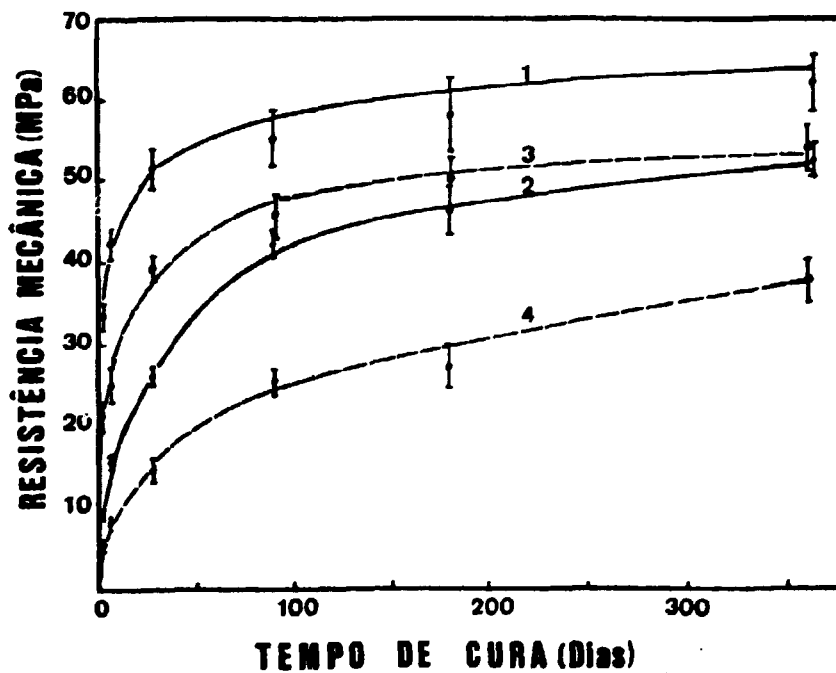


Figura 2 - Resistência à compressão axial em pastas de cimento em função do tempo de cura: A/C=0,30 e (1) 0%, em massa,  $\text{NaNO}_3$ ; (2) 7%, em massa,  $\text{NaNO}_3$ ; A/C=0,40 e (3) 0%, em massa,  $\text{NaNO}_3$ ; (4) 7%, em massa,  $\text{NaNO}_3$ .

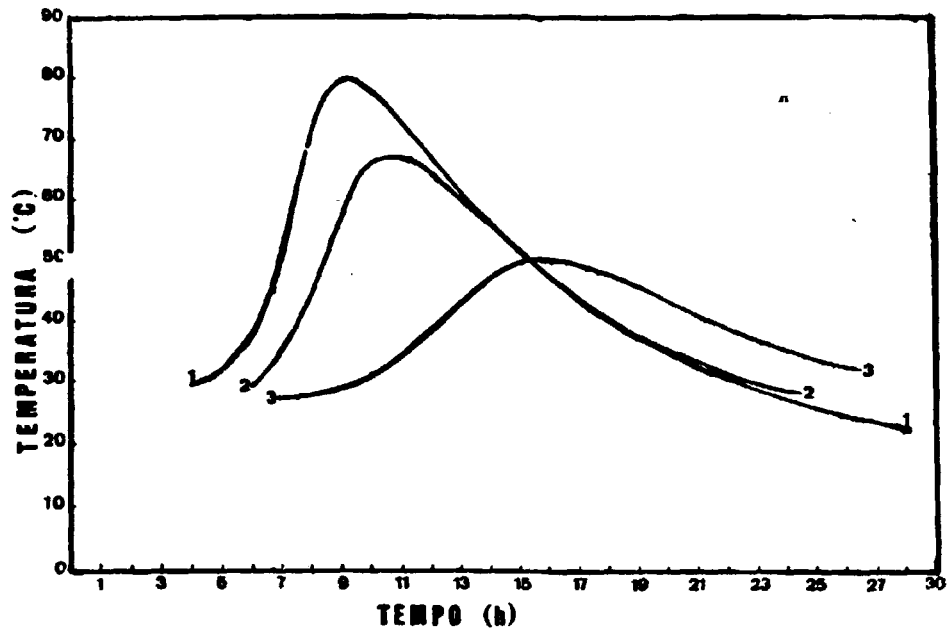


Figura 3 - Temperatura de hidratação de pastas de cimento para A/C=0,30 e %, em massa, de  $\text{NaNO}_3$  de (1) 0%; (2) 3,6% e (3) 7,5%.