

ADIÇÃO DE MICROSSÍLICA EM CIMENTO PORTLAND, PARA IMOBILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVO PROVENIENTE DO REATOR DE PESQUISA DO IPEN, IEA R-1m

Vera Lúcia Keiko Isiki e Júlio Takehiro Marumo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: vlisiki@net.ipen.br

RESUMO

O reator de pesquisa IEA R-1m do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares gera, como um dos rejeitos radioativos, o carvão ativado, concentrando quantidades elevadas de radionuclídeos, sendo os mais relevantes, em termos de atividade, Cs-137 e Co-60. Estes rejeitos estão acondicionados em embalagens de polietileno inseridos em tambores metálicos e estocados no Departamento de Rejeitos Radioativos do Instituto. Por conter elevado teor de água, esse rejeito precisa ser adequadamente tratado devido ao problema de corrosão e risco de contaminação; a forma mais conveniente é transformá-lo em um monolito estável, por meio de solidificação com pasta de cimento, havendo ainda a possibilidade de acrescentar aditivos, para melhorar as características do produto final. O presente trabalho avaliou a utilização da microsilica, como aditivo, em amostras de cimento portland composto, quanto às propriedades de tempo de pega, índice de vazios e resistência mecânica, empregando formulações contendo 2 e 5 %, em massa de cimento. As quantidades de carvão imobilizadas foram 5, 10 e 15 % e a relação água/cimento adotada foi 0,35.

Keywords: cement, immobilization, activated charcoal, silica fume, radioactive waste.

I. INTRODUÇÃO

O carvão ativo é um material largamente utilizado em sistemas de tratamento de ar e água, devido à sua excelente propriedade de adsorção pela ação das forças de Van der Waals. Por isso, é empregado juntamente com resinas de troca iônica, na purificação da água de refrigeração do circuito primário, nos reatores nucleares. Após a saturação, não podendo ser reaproveitado, é classificado como rejeito radioativo, devido à elevada concentração de radionuclídeos.

O Departamento de Rejeitos Radioativos do IPEN mantém, em seu depósito, rejeitos de carvão provenientes do reator de pesquisa do Instituto, o IEA R-1m. Os radionuclídeos mais relevantes, em termos de atividade, presentes nesses rejeitos são o Cs-137 e o Co-60. Esses rejeitos possuem elevado teor de água e estão acondicionados em embalagens de polietileno, inseridas em 7 tambores metálicos de 200 L. Por causa da atividade, que está acima dos limites de isenção especificados na Norma CNEN-NE-6.05 [1], e da corrosão dos tambores, não podem permanecer nesse estado e devem ser convenientemente tratados para que não ofereçam riscos de contaminação. mas são sugeridos na literatura três tipos de interação [4]:

O método de tratamento escolhido foi a imobilização em cimento portland, por fornecer um produto com boas propriedades mecânicas e alta durabilidade a um custo relativamente baixo. Um estudo preliminar já estabeleceu a melhor formulação para imobilização do carvão em cimento portland composto em termos de relação água/cimento (A/C) e quantidade de carvão incorporada [2] e, neste trabalho, pretendeu-se melhorar algumas propriedades do produto final com a adição de microsilica.

Há muito tempo que a ação da microsilica na pasta, argamassa e concreto vem sendo estudada e na maioria dos estudos publicados foi verificado um aumento na resistência mecânica à compressão e melhoria de outras propriedades [3, 4, 5]. Há, no entanto, alguns estudos que contestam a ação positiva da microsilica na pasta de cimento [3, 6].

O termo utilizado para microsilica pelas Normas Brasileiras é sílica ativa [7]. É um subproduto da produção do silício metálico e/ou ligas ferrosilício, composto por partículas de dióxido de silício (SiO₂) amorfa (não cristalino). Suas partículas individuais são extremamente pequenas, aproximadamente 1/100 do tamanho médio da partícula de cimento. Os mecanismos de ação da microsilica na pasta de cimento não são claros,

- As partículas de microsilica preenchem os poros na hidratação de cimento, o que densifica a estrutura do gel;

- As reações pozolânicas ocorrem entre as partículas de microsilica, ricas em SiO_2 , e a portlandita (Ca(OH)_2), que é um produto da hidratação do cimento;
- As partículas de microsilica agem como pontos de nucleação para os produtos de hidratação, acelerando o processo.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos com amostras preparadas em laboratório e avaliadas quanto às propriedades de tempo de pega, índice de vazios e resistência mecânica, empregando microsilica como aditivo [8]. As amostras foram preparadas com cimento portland composto e teores de 0, 2 e 5 % de microsilica, em massa de cimento. As quantidades de carvão imobilizadas foram 5, 10 e 15 % e a relação água/cimento adotada foi 0,35. Todos os testes foram realizados com um simulado do rejeito, ou seja, o mesmo carvão, porém inativo.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Metodologia. As amostras foram preparadas e avaliadas quanto ao tempo de pega, resistência à compressão axial e índice de vazios. A relação água/cimento (A/C) adotada, 0,35, foi a que forneceu os melhores resultados, obtidos em trabalho anterior [2]. As porcentagens em massa estudadas foram 2 e 5 %, de microsilica em relação a massa de cimento e 5, 10 e 15%, de carvão em relação a massa total.

Cálculos. Para determinar a massa de cimento, microsilica, água e carvão, apresentados nas Tabelas 1 e 2, foram adotados os seguintes valores:

- Volume do corpo-de-prova para resistência à compressão: 200 cm^3 ;
- Volume do corpo-de-prova para tempo de pega: 125 cm^3 ;
- Densidade aproximada do corpo-de-prova: 2 g/cm^3 ;
- Relação A/C: 0,35;
- Carga de carvão: 0, 5, 10 e 15 % em relação a massa total;
- Teor de microsilica: 0, 2 e 5 % em relação a massa de cimento.

Além disso, foram acrescentados 10 % sobre a massa total, para compensar eventuais perdas durante a preparação.

Materiais. Os corpos-de-prova foram confeccionados com água deionizada, cimento portland composto Eldorado CPII-F-32 da Camargo Corrêa Cimento S/A, carvão ativado da Minasolo comércio e representações Ltda e microsilica da marca Elkem Brasil S.A. Os moldes cilíndricos descartáveis empregados foram da marca Bahi, com 5 cm de diâmetro e 12 cm de altura, para o ensaio de resistência à compressão e índice de vazios e com 6 cm de diâmetro e 5,7 de altura, para o ensaio de tempo de pega.

TABELA 1. Massa dos Materiais empregada na Confeção dos Corpos-de-Prova para o Ensaio de Resistência à Compressão e Índice de Vazios (Base de cálculo: 1 corpo-de-prova)

Microssilica (%)	Carvão Seco (%)	Cimento (g)	Cimento Corrigido ^a (g)	Água ^b (mL)	Carvão Seco (g)	Carvão Úmido ^c (g)	Microssilica (g)
0	0	325,93	—	114,07	—	—	—
	5	309,63	—	108,37	22,00	48,89	—
	10	293,33	—	102,67	44,00	97,78	—
	15	277,04	—	96,96	66,00	146,67	—
2	0	325,93	319,41	114,07	—	—	6,52
	5	309,63	303,44	108,37	22,00	48,89	6,19
	10	293,33	287,46	102,67	44,00	97,78	5,87
	15	277,04	271,50	96,96	66,00	146,67	5,54
5	0	325,93	309,63	114,07	—	—	16,30
	5	309,63	294,15	108,37	22,00	48,89	15,48
	10	293,33	278,66	102,67	44,00	97,78	14,67
	15	277,04	263,19	96,96	66,00	146,67	13,85

a. Cimento Corrigido = massa Cimento – massa Microssilica.

b. Água = Água total (cálculo normal), isto é, volume de água sem considerar a água do carvão (umidade).

c. Carvão Úmido = cálculo considerando % sólidos = 45%.

TABELA 2. Massa dos Materiais empregada na Confeção das Amostras para o Ensaio de Tempo de Pega (Base de cálculo: 1 corpo-de-prova)

Microsilica (%)	Carvão Seco (%)	Cimento (g)	Cimento Corrigido (g)	Água (mL)	Carvão Seco (g)	Carvão Úmido (g)	Microsilica (g)
0	0	203,70	—	71,30	—	—	—
	5	193,52	—	67,73	13,75	30,56	—
	10	183,33	—	64,17	27,50	61,11	—
	15	173,15	—	60,60	41,25	91,67	—
2	0	203,70	199,63	71,30	—	—	4,07
	5	193,52	189,65	67,73	13,75	30,56	3,87
	10	183,33	179,66	64,17	27,50	61,11	3,67
	15	173,15	169,69	60,60	41,25	91,67	3,46
5	0	203,70	193,51	71,30	—	—	10,19
	5	193,52	183,84	67,73	13,75	30,56	9,68
	10	183,33	174,16	64,17	27,50	61,11	9,17
	15	173,15	164,49	60,60	41,25	91,67	8,66

notas vide Tabela 1

Preparação do Carvão. O carvão utilizado foi previamente saturado com água deionizada, para evitar a segregação dos grãos na pasta de cimento. Cerca de 800 g de carvão foram colocados em um béquer de 4 L e o volume foi completado com água deionizada. A mistura foi, então, aquecida até a ebulição e mantida até que não fosse mais verificada a flotação dos grãos de carvão. Após a saturação, a mistura foi filtrada em um funil de Buchner e uma amostra foi retirada para a determinação do teor de sólidos, por meio de uma balança determinadora de umidade da marca Ohaus, modelo MB 200.

Confeção dos Corpos-de-Prova. Foram confeccionados 7 corpos-de-prova para cada formulação de pasta e pasta mais carvão, com e sem microsilica. Inicialmente, a água e o carvão foram homogeneizados na cuba do misturador mecânico, marca Pavitest e, em seguida, o cimento com microsilica, previamente homogeneizados, foi lentamente adicionado. A mistura foi mantida sob agitação por 2 minutos, em média, e transferida para os moldes cilíndricos em três camadas, até a altura de 10 cm, sendo 4 corpos-de-prova para o ensaio de resistência à compressão, e 3 para o ensaio de determinação da absorção de água, através de imersão, do índice de vazios e massa específica. Para o ensaio de tempo de pega, foram feitas 2 amostras de cada formulação e os moldes especificados foram preenchidos até a altura de 4 cm. O excesso de bolhas de ar incorporado foi removido de cada camada por meio de 25 suaves golpes aplicados contra a bancada. Procedimento idêntico foi adotado para as pastas.

Os corpos-de-prova para o teste de resistência à compressão e os para determinação do índice de vazios, foram tampados e mantidos em cura selada por 28 dias.

Ensaio de Determinação de Tempo de Pega Final. Para a realização deste ensaio, consultou-se a norma da ABNT NBR 11581 – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega [9]. Empregou-se o aparelho de Vicat, marca Bender.

Ensaio de Resistência à Compressão Axial. Antes do ensaio de compressão, determinou-se a densidade dos corpos-de-prova mantidos em cura por 28 dias. Posteriormente, foram capeados, com uma mistura fundida constituída por 80 % de enxofre e 20 % de pozolana, e rompidos em uma prensa hidráulica da marca EMIC, modelo PCE 100-20. Para realização deste ensaio, consultou-se a norma da ABNT NBR 7215 - Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão [10].

Ensaio de Determinação do Índice de Vazios. Para a realização deste ensaio, consultou-se a norma da ABNT NBR 9778 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica [11].

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de Sólidos. O teor de sólidos do carvão empregado nas misturas foi cerca de 45 %.

Tempo de Pega. Na Tabela 3 são apresentados os tempos de pega final observados.

TABELA 3. Tempo de Pega Final das Amostras

Microsilica (%)	Carvão (%)	Pega Final (h:min)
0	0	6:12
	5	6:31
	10	7:15
	15	7:10
2	0	5:13
	5	6:05
	10	6:25
	15	6:50
5	0	6:06
	5	5:45
	10	6:00
	15	6:16

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que todas as amostras atingem a pega final em menos de 7h e 15min e é suficiente para o caso de uma mistura em escala real. O tempo de pega diminuiu com o aumento da porcentagem de microsilica adicionada, exceto para as pastas de cimento que diminuiu com 2 % e permaneceu praticamente o mesmo com 5 % de microsilica. Analisando a evolução do tempo de pega com relação à carga de carvão pode-se verificar que o tempo aumentou à medida em que se adicionou uma carga maior de carvão.

Resistência à Compressão. Os valores da densidade e os resultados da resistência à compressão estão apresentados na Tabela 4. Os valores da resistência representam a média dos dados para um intervalo obtido com um grau de confiança de 95 %, aplicando-se a equação de Student.

TABELA 4. Densidade e Resistência à Compressão dos Corpos-de-Prova

Microsilica (%)	Carvão (%)	Densidade (g/cm ³)	Resistência aos 28 dias (MPa)
0	0	2,04	15,8±1,8
	5	1,89	20,9±2,2
	10	1,78	22,2±0,8
	15	1,69	19,9±1,7
	2	0	2,02
2	5	1,87	23,3±2,4
	10	1,76	20,3±2,5
	15	1,68	23,6±1,0
	5	0	2,01
5	5	1,86	22,1±1,8
	10	1,75	21,2±1,7
	15	1,67	24,2±1,6

Os parâmetros estudados foram analisados estatisticamente, aplicando-se o teste de comparação de

médias para dados não-emparelhados, para um α de 90 %. Os testes mostraram que:

- A adição de microsilica não alterou a resistência das pastas de cimento;
- A adição de carvão aumentou a resistência das amostras sem e com microsilica;
- Aumento no teor de microsilica de 2 para 5 % não alterou a resistência, tanto na pasta quanto nas amostras com carvão;
- A adição de microsilica aumentou em cerca de 20 % a resistência das amostras contendo 15 % de carvão, quando comparadas às amostras contendo o mesmo teor de carvão sem microsilica. Nas demais amostras a diferença não foi significativa.

O comportamento observado nas pastas de cimento, ou seja, nenhum aumento da resistência com adição de microsilica, foi semelhante ao constatado por Rosenberg e Gaidis [3], que observaram o mesmo com pastas de relação A/C de 0,24, com microsilica e superplastificante. O aumento verificado com a adição de carvão na pasta já foi verificado anteriormente [2] e também foi observado por Dutta e colaboradores em uma investigação sobre a hidratação do clínquer de cimento portland na presença de carvão. Nesse trabalho, eles sugerem que a sílica, presente no carvão, reage com o hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação do cimento para formar a fase C-S-H e, portanto, contribuir para o aumento da resistência [12].

De um modo geral, todas as amostras com carvão, sem e com microsilica, apresentaram resistência superior a 17 MPa, valor mínimo que está sendo proposto para ser adotado como critério de aceitação em repositórios brasileiros.

Índice de Vazios. Os valores dos índices de vazios estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5. Índice de Vazios dos Corpos-de-Prova

Microsilica (%)	Carvão (%)	Índice de vazios (%)
0	0	34,10±0,07
	5	32,86±0,04
	10	32,75±0,05
	15	32,65±0,02
2	0	34,94±0,26
	5	34,12±0,27
	10	33,99±0,15
5	15	33,95±0,18
	0	36,55±0,17
	5	35,30±0,11
	10	35,03±0,18
	15	35,37±0,17

Da mesma forma que a resistência à compressão, foram realizados testes estatísticos para avaliar os parâmetros estudados. Adotou-se o teste de comparação de

médias para dados não-emparelhados, adotando-se um α de 90 %. Os testes mostraram que:

- Índice de vazios aumentou com a adição de microssilica nas pastas de cimento. O mesmo ocorreu com as amostras contendo carvão. Quanto maior a quantidade de microssilica, maior o índice;
- As amostras com carvão apresentaram índices inferiores aos das pastas puras.

IV. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi utilizar a microssilica, como aditivo, na imobilização de carvão em cimento portland composto para melhorar as qualidades do produto.

Diante dos resultados alcançados, pode-se afirmar que a microssilica não forneceu o resultado esperado, que era aumentar a resistência à compressão e diminuir o índice de vazios em todos os casos. Recomenda-se, desta forma:

- A adoção da formulação de relação A/C=0,35 sem microssilica, para incorporação de até 10% de carvão;
- A adoção da formulação de relação A/C=0,35 com adição de 2 % de microssilica, para incorporação entre 10 e 15 % de carvão.

REFERÊNCIAS

- [1] Comissão Nacional de Energia Nuclear, **Gerência de Rejeitos Radioativos**, CNEN-NE-6.05, Rio de Janeiro, 1985.
- [2] Marumo, J.T., Isiki, V.L.K. e Endo, L.S., **Imobilização de Carvão Ativo Proveniente do Reator de Pesquisa do IPEN, IEA R-1m**, In: V Regional Congress on Radiation Protection and Safety, April 29 – May 04, 2001 Recife (Brasil).
- [3] Toutanji, H.A. and El-Korchi, T., **The Influence of Silica Fume on the Compressive Strength of Cement Paste and Mortar**, Cement and Concrete Research, 25(7), 1591-1602, 1995.
- [4] Mitchell, D.R.G., Hinczak, I. and Day, R.A., **Interaction of Silica Fume with Calcium Hydroxide Solutions and Hydrated Cement Pastes**, Cement and Concrete Research, 28(11), 1571-1584, 1998.
- [5] Duval, R. and Kadri, E.H., **Influence of Silica Fume on the Workability and the Compressive Strength of High-Performance Concretes**, Cement and Concrete Research, 28(4), 533-547, 1998.
- [6] Cong, X., Gong, S., Darwin, D. and McCabe, S.L., **Role of Silica Fume in Compressive Strength of Cement Paste, Mortar, and Concrete**, ACI Materials Journal, 89(4), 375-387, 1992.
- [7] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, **Silica Ativa para Uso em Cimento Portland, Concreto, Argamassa e Pasta de Cimento Portland – Especificação**, NBR 13956, Rio de Janeiro, 1997.
- [8] Marumo, J.T. e Isiki, V.L.K., **Utilização de Microssilica na Imobilização de Carvão em Cimento Portland**, IPEN-CNEN/SP, Relatório Interno NR-RT-001-02, Fevereiro 2002.
- [9] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, **Cimento Portland – Determinação dos Tempos de Pega**, NBR 11581, Rio de Janeiro, 1991.
- [10] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, **Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão**, NBR 7215, Rio de Janeiro, 1996.
- [11] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, **Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da Absorção de Água por Imersão – Índice de Vazios e Massa Específica**, NBR 9778, Rio de Janeiro, 1987.
- [12] Dutta, D.K., Bordoloi, D. and Borthakur, P.C., **Hydration of Portland Cement Clinker in the Presence of Carbonaceous Materials, Cement and Concrete Research**, 25(5), 1095-1102, 1995.

ABSTRACT

The charcoal is used to pretreat the cooling water of the research reactor that concentrates radionuclides after a period of time. The Radioactive Waste Department of IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) maintains, at its interim storage, spent charcoal, contaminated with Cs-137 and Co-60, that must be conveniently treated due to its high activity level and the corrosion of the drums where it is packed. This paper evaluated the behavior of cement matrices containing charcoal in the presence of silica fume. The experiments were performed using cement pastes and charcoal, evaluated by compressive strength and setting time assays.