

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

AVALIAÇÃO DE BENTONITAS NACIONAIS COMO
ADITIVO NA CIMENTAÇÃO DE REJEITOS
RADIOATIVOS

Autora: Clédola Cássia Oliveira de Tello
Orientadora: Maria Augusta Silva do Prado

Dissertação apresentada ao Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.

Belo Horizonte
Agosto/88

A José, Rafael e Marina

A meus pais e a vovô Maria.

Este trabalho foi realizado nas instalações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e constitui tarefa do Departamento de Tecnologia Química - Divisão de Tratamento de Rejeitos Radioativos - NUCLEBRÁS

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- a Maria Augusta Silva do Prado pela amizade e orientação dedicada,

- à direção do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear a liberação das instalações e serviços,

- ao Institut für Nukleare Entsorgungstechnik do Centro de Pesquisas Nucleares de Karlsruhe, através do Dr. Helmut Krause, Dr. Rainer Köster e Dr. Peter Vejmelka, que colaborou efetivamente para que parte deste trabalho fosse realizado,

- a todos os colegas do Deptº de Tecnologia Química pela amizade e apoio,

- aos colegas da Divisão de Química e da Seção de Documentação Técnica pela colaboração e serviços,

- a Marcia Maria Costa de Castro pela habilidade no serviço de datilografia,

- a Antonino Bosco A. de Oliveira e aos desenhistas do CDTN pela execução das figuras,

- aos meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio,

- especialmente a José, Rafael e Marina pelo amor e paciência.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. A CIMENTAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS	5
2.1 Introdução	5
2.2 O Processo de Cimentação	7
2.2.1 Processo de cimentação dentro do tambor	12
2.2.2 Processo de cimentação fora do tambor	18
2.2.3 Sistemas móveis de cimentação	20
2.3 O Produto Cimentado	24
2.3.1 Características físicas, químicas e físico-químicas	24
2.3.2 Características mecânicas	31
2.3.3 Características radioquímicas	32
2.4 O Uso de Aditivos no Processo de Cimentação	33
2.4.1 Introdução	33
2.4.2 Argila	37
2.4.3 Bentonita	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 Introdução	41
3.2 Ensaios Realizados	42
3.2.1 Ensaio de resistência à compressão	47
3.2.2 Ensaio de tempo de pega	47
3.2.3 Ensaio de viscosidade	47
3.2.4 Ensaio para determinação da evolução da temperatura no produto	47
3.2.5 Ensaio de lixiviação com traçador inativo	53
3.2.6 Ensaio de lixiviação com traçador ativo	53

	<u>Pág.</u>	
3.2.6.1	Ensaio à temperatura ambiente	55
3.2.6.2	Ensaio acelerado	55
3.2.7	Ensaio para a avaliação da capacidade de absorção de césio pelas bentonitas	58
3.3	Critérios Adotados na Seleção das Misturas e Produtos	59
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	64
4.1	Ensaio Preliminares: Resistência à Compressão, Tempo de Pega e Viscosidade	64
4.2	Ensaio para a Determinação da Evolução da Temperatura no Produto	67
4.3	Ensaio de Lixiviação com Traçador Inativo	71
4.4	Ensaio de Lixiviação com Traçador Ativo	80
4.4.1	Ensaio acelerado	80
4.4.2	Ensaio de lixiviação à temperatura ambiente	88
5.	CONCLUSÕES	95
	REFERÊNCIAS	103
	APÊNDICE A: ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	114
	APÊNDICE B: MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO	130

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
TABELA 2.1: COMPOSIÇÃO TÍPICA DE UM CIMENTO PORTLAND COMUM (ANÁLISE DOS ÓXIDOS) [4]	9
TABELA 2.2: ALGUMAS INSTALAÇÕES DE CIMENTAÇÃO EXISTENTES NO MUNDO [4]	10
TABELA 2.3: ALGUNS RESULTADOS DE ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE PRODUTOS CIMENTADOS [4]	26
TABELA 2.4: COMPATIBILIDADE ENTRE O REJEITO E A MATRIZ DE CIMENTO [4]	29
TABELA 2.5: COMPATIBILIDADE ENTRE A MATRIZ DE CIMENTO E O RECIPIENTE [4]	30
TABELA 2.6: ALGUNS PARÂMETROS E VALORES PARA PRODUTOS CIMENTADOS OBTIDOS EM DIVERSAS INSTALAÇÕES NUCLEARES [4]	34
TABELA 2.7: COMPILAÇÃO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS A SEREM AVALIADAS PARA A QUALIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CIMENTADOS	35
TABELA 3.1: COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE REJEITO SIMULADO DE NÍVEL MÉDIO	43
TABELA 3.2: CARACTERÍSTICAS DA BENTONITA G [55]	44
TABELA 3.3: CARACTERÍSTICAS DA BENTONITA B [55]	45
TABELA 3.4: COEFICIENTES DE DIFUSÃO (m ² /s) DE PRODUTOS CIMENTADOS DE REJEITOS RADIOATIVOS. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO REALIZADOS NO KfK, RFA. [17]	63
TABELA 4.1: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS-DE-PROVA DE CIMENTO (CP 32, 10% DE BENTONITA E 10% DE SAIS INCORPORADOS)	65
TABELA 4.2: RESULTADOS DOS TESTES DE TEMPO DE PEGA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO, BENTONITA E REJEITO SIMULADO, TENDO 10% DE SAIS INCORPORADOS	68
TABELA 4.3: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS MISTURAS SELECIONADAS PARA OS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	69
TABELA 4.4: TAXAS DE LIXIVIAÇÃO CALCULADAS SEGUNDO O MÉTODO ISO [56] PARA OS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR INATIVO (CÉSIO) À TEMPERATURA AMBIENTE	77

TABELA 4.5:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO INATIVO LIBERADO APÓS UM ANO DE LIXIVIAÇÃO EM ÁGUA DESTILADA (CP 32, REJEITO SIMULADO, 10 % DE SAIS INCORPORADOS, TEMPERATURA AMBIENTE, NORMA ISO)	79
TABELA 4.6:	COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA Cs-137 EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIMES CILÍNDRICOS A TEMPERATURA DE 70°C EM ÁGUA DESTILADA (CP 32, REJEITO SIMULADO, 10% DE SAIS INCORPORADOS)	86
TABELA 4.7:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIBERADO APÓS 22 DIAS DE ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO A 70°C EM ÁGUA DESTILADA (CP 32, REJEITO SIMULADO, 10% DE SAIS INCORPORADOS)	87
TABELA 4.8:	QUANTIDADE DE CÉSIO ABSORVIDO PELA BENTONITA PURA E PELO PRODUTO BENTONITA E CIMENTO EM CONTATO COM ÁGUA DESTILADA	91
TABELA 4.9:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIBERADO NOS TESTES DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR ATIVO A TEMPERATURA AMBIENTE APÓS 300 DIAS DE ENSAIO. ESPÉCIMES CILÍNDRICOS, LIXIVIADOS COM ÁGUA DESTILADA (CP 32, REJEITO SIMULADO, 10% DE SAIS INCORPORADOS)	94

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
FIGURA 2.1: ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE REJEITO EM CONCRETO DO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA DE KJELLER, NORUEGA [5]	13
FIGURA 2.2: PROCESSO DE CIMENTAÇÃO DE LAMAS E RESINAS NO CENTRO DE PESQUISAS NUCLEARES DE KARLSRUHE, RFA [6]	15
FIGURA 2.3: DETALHE DO SISTEMA DE CIMENTAÇÃO DENTRO DO TAMBOR NO CENTRO DE PESQUISAS DE KARLSRUHE (KfK), RFA	16
FIGURA 2.4: DIAGRAMA DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO NA CENTRAL DE LOVIISA, FINLÂNDIA [7]	17
FIGURA 2.5: SISTEMA DE CIMENTAÇÃO CONTÍNUO PARA INCORPORAÇÃO DE REJEITOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS (ALKEM GmbH, RFA) [8]	19
FIGURA 2.6: ESQUEMA DO SISTEMA DE CIMENTAÇÃO MÓVEL DEWA, RFA [4]	22
FIGURA 2.7: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA INSTALAÇÃO DE CIMENTAÇÃO MÓVEL MOWA, RFA [10]	23
FIGURA 2.8: (a) ESTRUTURA CRISTALINA NA MONTMORILONITA DE ACORDO COM HOFMANN, ENDELL E WILL (1933); MARSHALL (1935) E HENDRICKS (1942) [46] (b) INCHAMENTO DAS BENTONITAS [47]	38
FIGURA 3.1: ESPECTRO PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS BENTONITAS G, F, N E B	46
FIGURA 3.2: (a) CORPOS-DE-PROVA DE PRODUTOS CIMENTADOS EM PROCESSO DE CURA (b) ESPÉCIME (SEM O MOLDE) USADO NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E DE LIXIVIAÇÃO	48
FIGURA 3.3: ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO. CORPO-DE-PROVA SENDO ROMPIDO	49

FIGURA 3.4:	(a) ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA (APARELHO DE VICAT)	
	(b) ESQUEMA DO APARELHO DE VICAT	50
FIGURA 3.5:	(a) ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE (VISCOSÍMETRO BROOKFIELD)	
	(b) ESQUEMA DO VISCOSÍMETRO BROOKFIELD	51
FIGURA 3.6:	ESQUEMA DA MONTAGEM PARA A DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NO PRODUTO CIMENTADO	52
FIGURA 3.7:	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR INATIVO	54
FIGURA 3.8:	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR ATIVO REALIZADO À TEMPERATURA AMBIENTE	56
FIGURA 3.9:	ENSAIO ACELERADO DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR ATIVO, REALIZADO A 70°C	57
FIGURA 3.10:	CURVAS DE TEMPERATURA ADIABÁTICA DURANTE O TEMPO DE PEGA DE MISTURAS DE CIMENTO [59]	61
FIGURA 4.1:	ENSAIOS DE VISCOSIDADE EM ARGAMASSAS DE CIMENTO, BENTONITA E REJEITO SIMULADO (10% EM PESO DE SAIS INCORPORADOS)	66
FIGURA 4.2:	DESENVOLVIMENTO DA TEMPERATURA COM O TEMPO DURANTE A PEGA DO PRODUTO CIMENTADO (CIMENTO, REJEITO SIMULADO, BENTONITA)	70
FIGURA 4.3:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO INATIVO LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO (ISO). PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)	73
FIGURA 4.4:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO INATIVO LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO (ISO). PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)	74

FIGURA 4.5:	TAXA DE LIXIVIAÇÃO DE CÉSIO INATIVO "VERSUS" TEMPO. ENSAIO ISO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)	75
FIGURA 4.6:	TAXA DE LIXIVIAÇÃO DE CÉSIO INATIVO "VERSUS" TEMPO. ENSAIO ISO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)	76
FIGURA 4.7:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)	81
FIGURA 4.8:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)	82
FIGURA 4.9:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIXIVIADO EM FUNÇÃO DE \sqrt{t} . PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F). ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO	83
FIGURA 4.10:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIXIVIADO EM FUNÇÃO DE \sqrt{t} . PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B). ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO	84
FIGURA 4.11:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE. CORPOS-DE-PROVA CONFECCIONADOS COM CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)	89
FIGURA 4.12:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE. CORPOS-DE-PROVA CONFECCIONADOS COM CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)	90
FIGURA 4.13:	COMPARAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CÉSIO ABSORVIDO PELA BENTONITA PURA (B OU G) E PELO PRODUTO CIMENTADO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (B OU G)	92

FIGURA 5.1:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE. CORPOS-DE-PROVA CONTENDO CIMENTO, REJEITO SIMULADO E 10% DE BENTONITA	97
FIGURA 5.2:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIBERADO EM ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO PARA MISTURAS DE CIMENTO/REJEITO SIMULADO COM E SEM ADIÇÃO DE BENTONITA (BENTONITA G, ÁGUA DESTILADA) a) ENSAIO À TEMPERATURA AMBIENTE b) ENSAIO ACELERADO (70°C)	98
FIGURA 5.3:	QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE E A 70°C. CORPOS-DE-PROVA CONTENDO CIMENTO, REJEITO SIMULADO E 10% DE BENTONITA G	100

RESUMO

Avaliou-se o comportamento de quatro bentonitas nacionais usadas como aditivo na cimentação de rejeitos radioativos, principalmente quanto à lixiviação de radioelementos contidos no produto final.

A parte experimental inclui ensaios de resistência à compressão, de viscosidade, de tempo de pega e de lixiviação. Estes ensaios foram realizados em misturas (argamassas) e corpos-de-prova contendo cimento Portland, rejeito simulado e bentonita em diferentes proporções. Os ensaios de lixiviação foram realizados utilizando-se césio inativo e ^{137}Cs como traçador. Foram feitos ensaios adicionais para determinar a evolução da temperatura do produto e para avaliar a capacidade de absorção das bentonitas.

Os resultados, após um ano de ensaios, mostraram que as bentonitas reduzem em grande extensão a liberação de césio.

Fez-se um estudo do processo e instalações de cimentação, bem como das propriedades do produto cimentado, visando o seu transporte e armazenagem seguros.

Analisaram-se alguns métodos de ensaio e modelos matemáticos de lixiviação, que pudessem ser aplicados aos produtos cimentados contendo bentonita.

ABSTRACT

The behavior of some Brazilian bentonites has been evaluated, concerning to their use as additive in the radwaste cementation. The purpose of the bentonite is to retain the radioelements in the final product in leaching process.

Experiments to determine properties such as compressive strength, viscosity, set time, leaching and cesium sorption have been carried out to this evaluation.

After one-year test, the results show that the bentonites greatly reduce the cesium release.

A literature survey about cementation process and plants and about the cement product characteristics has been made in order to obtain a reliable final product, able to be transported and stored.

Some leaching test methods and mathematical models, that could be applied in the evaluation of cement products with bentonite have been evaluated.

1. INTRODUÇÃO

Os rejeitos radioativos são gerados em todas as etapas do ciclo do combustível, em centros de pesquisa e pelo uso de radioisótopos na medicina e na indústria. Considera-se rejeito radioativo qualquer material que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na norma da Comissão Nacional de Energia Nuclear CNEN-NE-6.02 [1] e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista [2].

Os rejeitos podem estar na forma líquida, sólida ou gasosa e, dependendo da concentração da atividade presente, são classificados, segundo as normas nacionais e internacionais, como de nível baixo, médio e alto. Eles são normalmente coletados, processados e acondicionados, de modo a atender às exigências de normas de segurança para o transporte e armazenagem de forma definitiva.

O processamento do rejeito consiste, geralmente, em uma redução de volume, seguida de solidificação e/ou acondicionamento. Muitos materiais e combinações de materiais estão sendo considerados como matrizes para a incorporação destes rejeitos, com o objetivo de manter o material ativo em uma forma estável física e quimicamente. Dentre estes materiais, incluem-se o cimento, o vidro, a cerâmica, o betume e os polímeros. A escolha da matriz vai depender de diversos fatores, como tipo e forma do rejeito, atividade e radionuclídeos presentes, requisitos do repositório, além de fatores econômicos, de engenharia e de segurança.

O cimento é um material largamente utilizado na incorporação de rejeitos líquidos de baixa e média atividade, pela facilidade na sua obtenção, por existir uma larga experiência na sua utilização e pela possibilidade de ser processado à temperatura ambiente. Apresenta a desvantagem de gerar um produto poroso, que, quando em contato com água, permite a liberação dos íons solúveis, que não estejam ligados quimicamente à matriz.

Muitos materiais têm sido estudados visando melhorar as características de fixação, no produto cimentado, de vários radionuclídeos. Dentre esses materiais está a bentonita, uma argila que tem mostrado eficácia na retenção do césio, considerado o produto de fissão (Cs-137) mais problemático no processo de cimentação, devido à alta solubilidade de seus compostos, sua meia-vida longa, e por não formar nenhum composto menos solúvel com os componentes do cimento.

Fez-se a avaliação de quatro bentonitas nacionais, comercialmente disponíveis, através de diversos ensaios em misturas de cimento/rejeito simulado/argila. Foram realizadas medidas de resistência à compressão, de tempo de pega, de viscosidade, de evolução da temperatura e de lixiviação do césio. Os ensaios foram realizados em argamassas e corpos-de-prova, variando-se a relação água/cimento e a proporção de bentonita nas misturas.

2. A CIMENTAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS

2.1 Introdução

A etapa do ciclo do combustível que gera o maior volume de rejeitos, tanto sólidos quanto líquidos, é a de exploração e beneficiamento do minério de urânio. Estes rejeitos são de atividade baixa e seus principais contaminantes são o urânio e seus filhos.

Na etapa de reprocessamento do combustível irradiado são gerados rejeitos líquidos e sólidos de atividades baixa, média e alta, sendo que estes últimos contêm a maior parte dos produtos de fissão produzidos nos reatores nucleares.

Os rejeitos provenientes das demais etapas do ciclo do combustível são de baixa atividade e o seu volume não tem grande significado.

Em centros de pesquisas, onde são desenvolvidas atividades que envolvem o manuseio de radioisótopos ou materiais radioativos, são produzidos rejeitos contendo diferentes radionuclídeos, inclusive os transurânicos.

Os rejeitos gerados em aplicações médicas e industriais são geralmente de baixa atividade e em pequenos volumes, contendo radioisótopos de meia-vida curta.

Praticamente em todas as atividades que envolvem o manuseio de materiais radioativos são gerados rejeitos sólidos, tais como peças e equipamentos contaminados, roupas e acessórios de proteção radiológica, além de materiais diversos, como papéis, plásticos, frascos etc.

Dependendo da atividade e da forma física do rejeito, ele sofrerá um tratamento para reduzir os riscos no seu transporte e deposição, bem como diminuir o volume do material a ser armazenado.

Os rejeitos líquidos em geral podem ser evaporados ou tratados por precipitação/filtração produzindo, respectivamente, concentrado e lama, que conterão a maior parte da atividade e cujo volume será relativamente muito menor do que o inicial. Eles podem também ser tratados por troca iônica, onde a atividade permanecerá na resina trocadora de íons e o líquido poderá ser liberado ou reaproveitado.

Os rejeitos orgânicos líquidos e sólidos, bem como todo o material sólido combustível, podem ser incinerados, produzindo cinzas. Neste caso a redução de volume pode variar de 30 a 60 vezes.

Os sólidos não combustíveis podem ser reduzidos de tamanho em moinhos e/ou prensados. Os materiais metálicos, em geral, são desmontados em seus menores constituintes e separados de todas as partes que possam sofrer algum dos processos citados.

Após estes tratamentos, os rejeitos ainda não se encontram em uma forma apropriada para serem transportados e estocados. Para isto, é preciso que eles sejam imobilizados e/ou acondicionados.

O produto de rejeito obtido no processo de imobilização deve ser estável física, química e radiologicamente. A solidificação dos rejeitos reduz o potencial de migração e dispersão dos radionuclídeos durante o transporte e a armazenagem.

Na escolha do processo de imobilização devem ser levados em consideração principalmente a simplicidade do processo, o grau de eficiência, as possibilidades de controle, a produção de rejeitos secundários, os riscos de contaminação, de fogo e de explosão, além das possibilidades de amostragem e controle da qualidade [3].

Vários materiais estão sendo usados e estudados como matrizes nestes processos, sendo o cimento, o betume, o vidro, os polímeros e a cerâmica alguns deles.

O material da matriz deve ser compatível com os componentes radioativos e com as propriedades físicas e químicas do rejeito a ser imobilizado, com a embalagem e com as condições das armazenagens intermediária e final do produto solidificado.

2.2 O Processo de Cimentação

O cimento é um material largamente utilizado na incorporação de rejeitos de baixa e média atividade. Isto se deve principalmente à extensiva experiência nas operações em engenharia civil, por ser material facilmente acessível e de baixo custo, bem como pela relativa simplicidade do processo, que é realizado à temperatura ambiente. Outras vantagens são a compatibilidade do cimento com a água, a alta densidade (efeito de blindagem) e a resistência mecânica do produto cimentado.

As principais desvantagens do uso do cimento em relação a outras matrizes são o aumento da massa e do volume do rejeito a ser estocado.

O cimento mais usado é o cimento Portland comum (CPC), devido à sua alta resistência mecânica [4]. O CPC é um cimento hidráulico, constituído basicamente de silicatos e aluminatos de cálcio. Sua composição típica é mostrada na Tabela 2.1.

O processo de cimentação para a imobilização de rejeitos radioativos é simples e baseia-se na mistura do cimento com o rejeito, que pode estar na forma de solução, de lama ou de sólido.

A adição de água e/ou outros materiais é feita de acordo com o tipo de rejeito a ser imobilizado e com as exigências técnicas necessárias às etapas seguintes, pelas quais o produto cimentado terá que passar. Essa mistura, então, sofre rã cura (processo de endurecimento) e solidificar-se-á.

Os vários processos de cimentação são classificados conforme a mistura seja feita diretamente dentro da embalagem ou não. Em geral, a embalagem usada é um tambor metálico de 200 l e, por isto, os processos acima são citados como "cimentação dentro e fora do tambor", respectivamente.

Alternativamente, as usinas de cimentação podem ser móveis, ou seja, podem ser transportadas para os locais on de os rejeitos são gerados.

Na Tabela 2.2 são listadas várias instalações onde o processo de cimentação é usado.

TABELA 2.1
COMPOSIÇÃO TÍPICA DE UM CIMENTO PORTLAND COMUM
(ANÁLISE DOS ÓXIDOS) [4]

ÓXIDOS	% EM PESO
CaO	64
SiO ₂	21
Al ₂ O ₃	6,5
Fe ₂ O ₃	2,5
MgO	2,5
SO ₃	2,1

TABELA 2.2
ALGUMAS INSTALAÇÕES DE CIMENTAÇÃO EXISTENTES NO MUNDO [4]

PAIS	LOCAL	TIPO DE REJEITO	PROCESSO
Estados Unidos	Lawrence Rad. Lab.	Concentrados de nível médio	Mistura dentro do tambor
	Los Alamos Scient. Lab.	Concentrados de nível médio	Mistura dentro do tambor
França	Centrais (2 PWR de 900 MW (e))	Rejeito de central: concentra- dos, resinas, etc.	Mistura dentro do tambor (reci- piente de concreto)
	Centrais (1300 MW (e))	Rejeito de central: concentra- dos, resinas, etc.	Mistura fora do tambor
Índia	Centro de Pesquisas (Fontenay- aux-Roses)	Concentrados do evaporador	Mistura dentro do tambor
	Centro de Pesquisas (Saclay)	Lamas	Mistura fora do tambor
Noruega	Centro de Pesquisas (Cadarache)	Concentrados do evaporador	Mistura dentro do tambor
	Centro de Estocagem nº 1 (La Manche)	Rejeito sólido prensado Rejeito pré-acondicionado	Solidificação dentro do tambor Concretagem "in situ"
Reino Unido	Central (Tarapur)	Lamas	Cimentação "in situ"
	Central (Rajasthan)	Rejeito não tratado	Mistura dentro do tambor
Reino Unido	Centro de Pesquisas (Trombay)	Lamas	Cimentação "in situ"
	Centro de Pesquisas (Kjeller)	Concentrados do evaporador	Mistura dentro do tambor
Reino Unido	Central (Hinkley Point)	Lamas	Mistura dentro do tambor
	Central (Trawsfynydd)	Lamas	Mistura dentro do tambor

TABELA 2.2 (CONT.)

PAIS	LOCAL	TIPO DE REJEITO	PROCESSO
República Federal da Alemanha	Centrais	Concentrados do evaporador, lamas	Mistura dentro do tambor (sistema móvel)
	Centro de Pesquisas (Jülich)	Concentrados de nível baixo	Mistura dentro do tambor
	Centro de Pesquisas (Karlsruhe)	Concentrados de níveis baixo e médio e resinas	Mistura dentro do tambor
Suécia	Centrais (Ringhals, Oskarsham)	Concentrados do evaporador, resinas de troca iônica	Mistura dentro de um recipiente (1 m ³)
Suíça	Centrais (2 plantas)	Concentrados do evaporador, lamas, resinas de troca iônica	Mistura dentro do tambor
	Moscú	Concentrados	Mistura fora do tambor
U.R.S.S.	Sítio de deposição central	Rejeitos sólidos e líquidos	Mistura fora do tambor

2.2.1 Processo de cimentação dentro do tambor

Neste processo, o cimento, o rejeito e os aditivos (se necessários) são misturados dentro do tambor de 200 ℓ.

Após ser obtida uma mistura homogênea, o tambor segue para a etapa de cura. São feitas, então, a monitoração radiológica e a checagem para o controle da embalagem, antes que ela seja transportada e estocada. A mistura pode ser feita com a ajuda de pás e agitadores, mas existe, ainda, a alternativa de misturar os materiais por tombamento ou rolamento do tambor tampado. Um método entre as duas alternativas é fazer girar o tambor em torno de um agitador excêntrico estático.

As principais vantagens deste processo são a fácil manutenção e a eliminação das dificuldades com o tratamento de rejeitos secundários. A eficiência destas instalações é limitada pelas dimensões do tambor e pelo tempo necessário para a mistura.

Na Figura 2.1 é mostrado o sistema usado no Instituto de Kjeller na Noruega [5]. A instalação foi projetada para imobilizar 5 m³/ano de rejeitos, possui blindagens e utiliza dispositivos para operação remota. Os rejeitos são levados, em um tambor de aço de 200 ℓ, para a célula de solidificação, que tem comunicação com uma tremonha contendo cimento. O cimento é, então, despejado no tambor com rejeitos e é feita a mistura. Um vibrador é conectado na parede do tambor para fornecer a homogeneização adequada. Seguem-se, então, as operações de monitoração, descontaminação, transporte e estocagem.

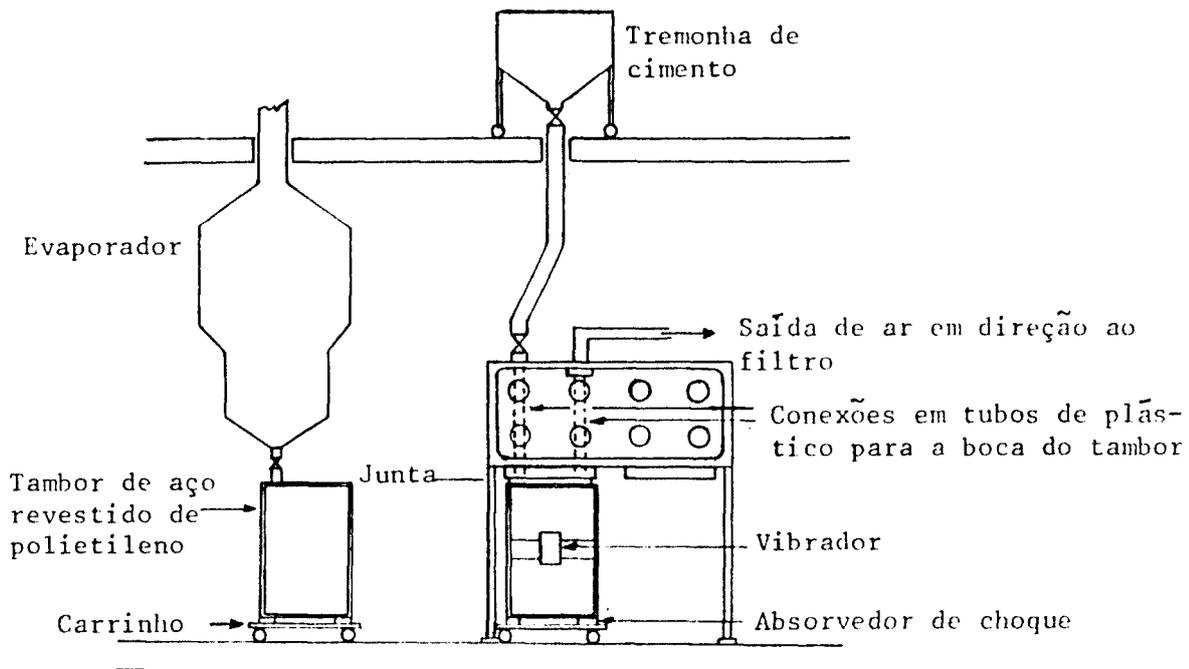


FIGURA 2.1

ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE REJEITO EM CONCRETO DO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA DE KJELLER, NORUEGA [5]

No Centro de Pesquisas Nucleares de Karlsruhe (KfK), na Alemanha, é usado também um processo de cimentação dentro do tambor, onde são solidificados os concentrados do evaporador de rejeitos de atividades baixa e média e as resinas de troca iônica (Figura 2.2). Inicialmente, o cimento é pesado no tambor, que é, em seguida, conectado à célula quente. O rejeito sob agitação é, então, despejado. A mistura é feita através de um sistema planetário (Figura 2.3) e, quando a homogeneidade é alcançada, o tambor é fechado e monitorado para as etapas de transporte e estocagem [6].

O esquema, mostrado na Figura 2.4, representa um sistema de cimentação adotado na Finlândia. Pequenas porções de concentrados do evaporador são colocadas no tambor, acrescentando-se, em seguida, o cimento e o aditivo (se necessário). A mistura é feita com uma pá descartável, que permanece no produto. Terminada a mistura, o tambor é retirado e deixado curar por dois a três dias para a verificação da água livre, sendo, então, monitorado e enviado para a estocagem [7].

A cimentação dos rejeitos gerados na Usina de Angra I é feita em um sistema de injeção a vácuo. O cimento e a vermiculita, dosados e misturados, são colocados no tambor, onde é feito vácuo de 78 kPa (23 pol Hg). Injeta-se em seguida o rejeito até que se atinja um vácuo de 14 kPa (4 pol Hg). O tambor, com o injetor dentro, é tampado e monitorado, seguindo para as demais operações de transporte e armazenagem [5].

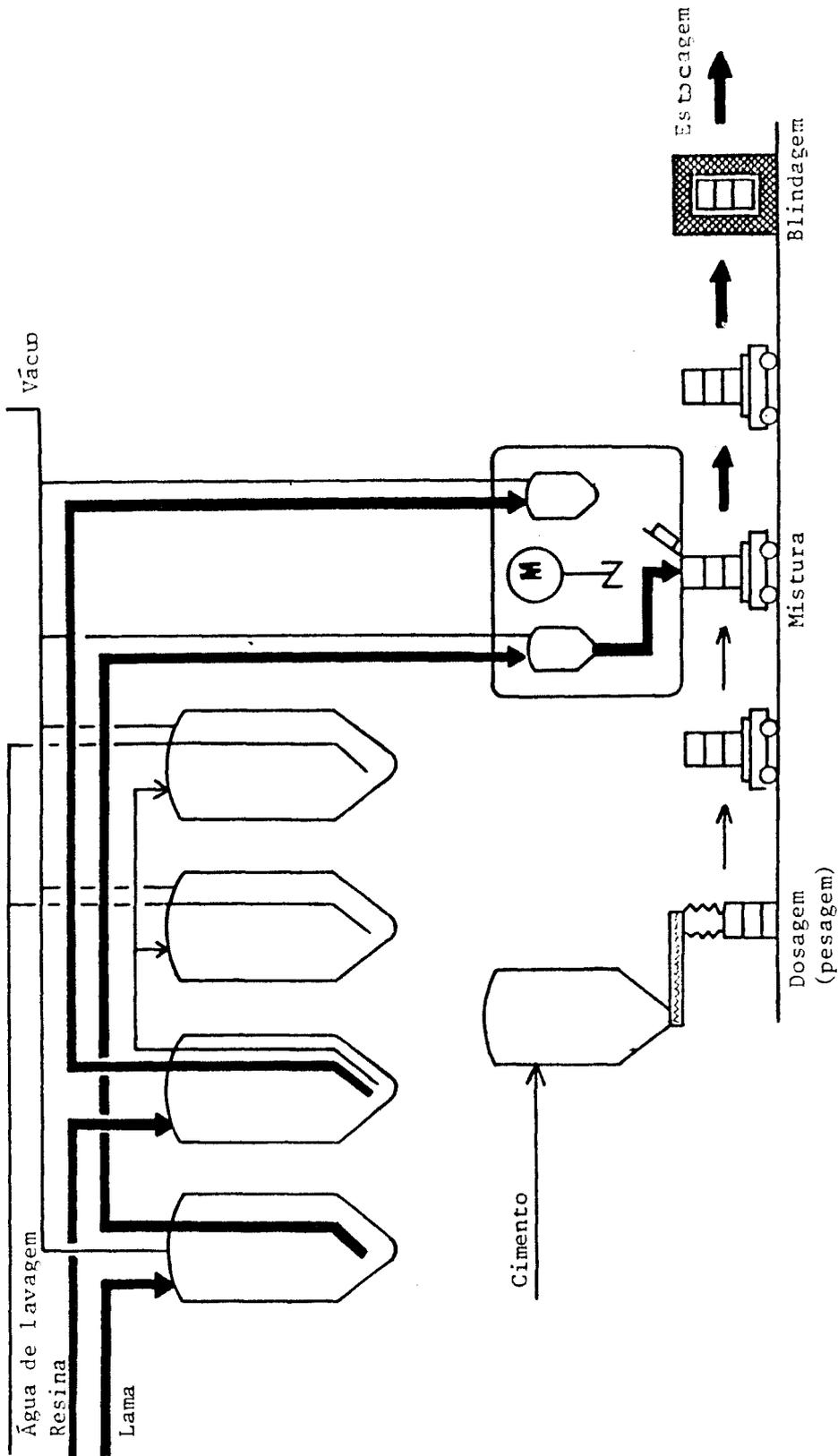


FIGURA 2.2

PROCESSO DE CIMENTAÇÃO DE LAMAS E RESINAS NO CENTRO DE PESQUISAS NUCLEARES

DE KARLSRUHE, RFA [6]



FIGURA 2.3

DETALHE DO SISTEMA DE CIMENTAÇÃO DENTRO DO TAMBOR NO CENTRO
DE PESQUISAS DE KARLSRUHE (KfK), RFA

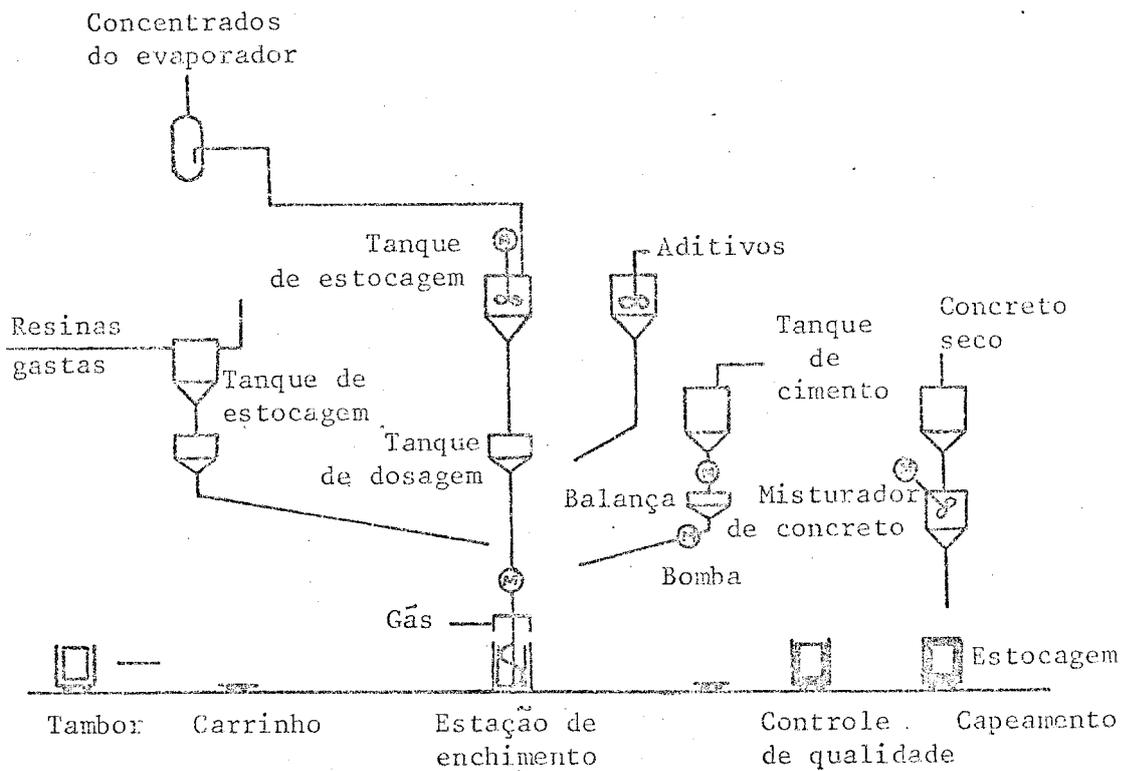


FIGURA 2.4

DIAGRAMA DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO NA CENTRAL DE LOVIISA, FINLÂNDIA [7]

2.2.2 Processo de cimentação fora do tambor

Neste processo, o rejeito e o cimento são misturados em recipiente, ou continuamente, com um parafuso. Em seguida, a mistura é transferida para a embalagem, que é então tampada, descontaminada (se for necessário), monitorada e enviada para a armazenagem. Após cada utilização, é feita a limpeza da instalação e os rejeitos gerados nesta operação são estocados, para tratamento e imobilização. Este processo pode ser contínuo ou em batelada. Suas vantagens principais são a facilidade de limpeza, a maior capacidade de produção, bem como a possibilidade de preparar produtos de diferentes tamanhos e para diferentes embalagens. A principal desvantagem está relacionada aos grandes problemas de manutenção.

A NUKEM (RFA) projetou um sistema de cimentação fora do tambor, para solidificar concentrados de baixa atividade. Os rejeitos homogeneizados são bombeados para um recipiente de mistura, adicionando-se, simultaneamente, o cimento e, quando necessários, água e aditivo. A mistura é retirada por bombeamento, através de uma tubulação de borracha e levada até os tambores que, após preenchidos, são mantidos 24 h abertos para a verificação da pega da mistura. Em seguida, eles são tampados e transportados para a estocagem [5].

A empresa alemã ALKEM GmbH [8] projetou uma instalação compacta de cimentação, de operação contínua e montada dentro de uma caixa de luvas. Nesta instalação podem ser incorporados rejeitos líquidos e sólidos (Figura 2.5). A mistura é feita, continuamente, com um parafuso e despejada em um

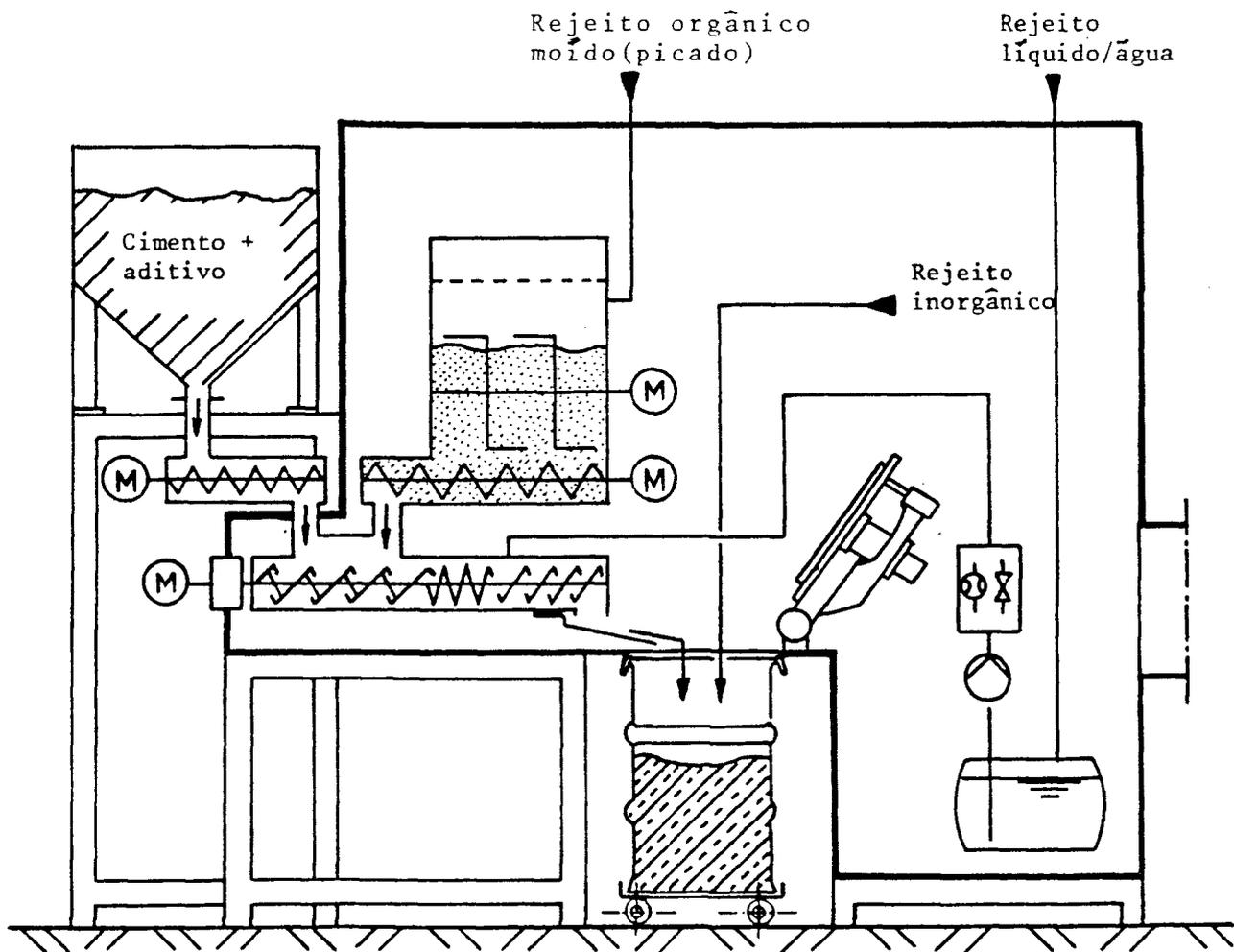


FIGURA 2.5

SISTEMA DE CIMENTAÇÃO CONTÍNUO PARA INCORPORAÇÃO DE REJEITOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS (ALKEM GmbH, RFA) [8]

tambor que, cheio, é fechado, monitorado e levado para a estocagem. Neste sistema, os rejeitos inorgânicos sólidos podem ser colocados diretamente no tambor, preparando-se, em seguida, uma argamassa de cimento, que é despejada sobre eles.

A firma BWB Engineering GmbH, da Alemanha, projetou, também, um sistema compacto de cimentação contínua, onde podem ser cimentados soluções, lamas e sólidos picados. O recipiente com rejeitos sólidos é acoplado à caixa de luvas e através de uma esteira rolante eles alimentam um moinho, cuja saída está ligada diretamente ao misturador. O cimento, vindo de um silo, que fica fora da caixa de luvas, entra no misturador de parafuso simultaneamente aos rejeitos. A mistura é continuamente transferida para um tambor que, cheio, é retirado, tampado e transportado [9].

2.2.3 Sistemas móveis de cimentação

Os rejeitos gerados anualmente pelas centrais nucleares podem ser imobilizados em poucas semanas em instalações de pequeno porte. Um sistema de cimentação, independente de suas dimensões e capacidade, necessita de pessoal treinado, bem como de manutenção periódica. Uma forma de reduzir os custos da cimentação é pelo uso de um sistema móvel que possa atender a várias instalações, operado por uma única equipe treinada. Além disto, é mais seguro transportar a instalação ao rejeito, do que transportá-lo, ainda úmido, por grandes distâncias [4]. Uma instalação do tipo móvel prevê trabalhos com e sem blindagem e possui filtros de alta eficiência (HEPA) para a limpeza dos gases.

Os principais objetivos das firmas que projetam, constroem e utilizam tais instalações são produzir sistemas mais compactos, facilitando a montagem e desmontagem nos locais, bem como mais estanques, com agitadores descartáveis, assim diminuindo os riscos de contaminação.

Um dos sistemas móveis de cimentação é o DEWA, projetado na República Federal da Alemanha (Figura 2.6), que consiste de uma estrutura cúbica contendo uma célula blindada com aço. Os tambores contendo o cimento são posicionados para enchimento. O rejeito líquido e o cimento são misturados com um sistema planetário. O processo pode ser acompanhado através de uma janela de vidro de chumbo. Os tambores são fechados, manualmente ou remotamente, dependendo da atividade incorporada. A instalação possui "sprays" limpadores e um exaustor que é conectado a um filtro HEPA. A eficiência da unidade depende da atividade específica e do teor de sólidos dos rejeitos, bem como da necessidade, ou não, de blindagem [4].

Outra instalação móvel também desenvolvida na RFA, é a FAFNIR, na qual, o tambor, equipado com lâminas de mistura e contendo o cimento, é conectado à usina. O rejeito é, então injetado, a vácuo, e misturado com o cimento pela rotação horizontal do mesmo. Este sistema é útil também para a imobilização de rejeitos sólidos [10].

Uma terceira instalação móvel, também alemã, é a MOWA, mostrada esquematicamente na Figura 2.7, que pode ser usada para a imobilização de rejeitos líquidos, resinas e concentrados do evaporador, utilizando tambores de 100 - 400 ℓ ou embalagens retangulares com capacidade de 240 ℓ [11].

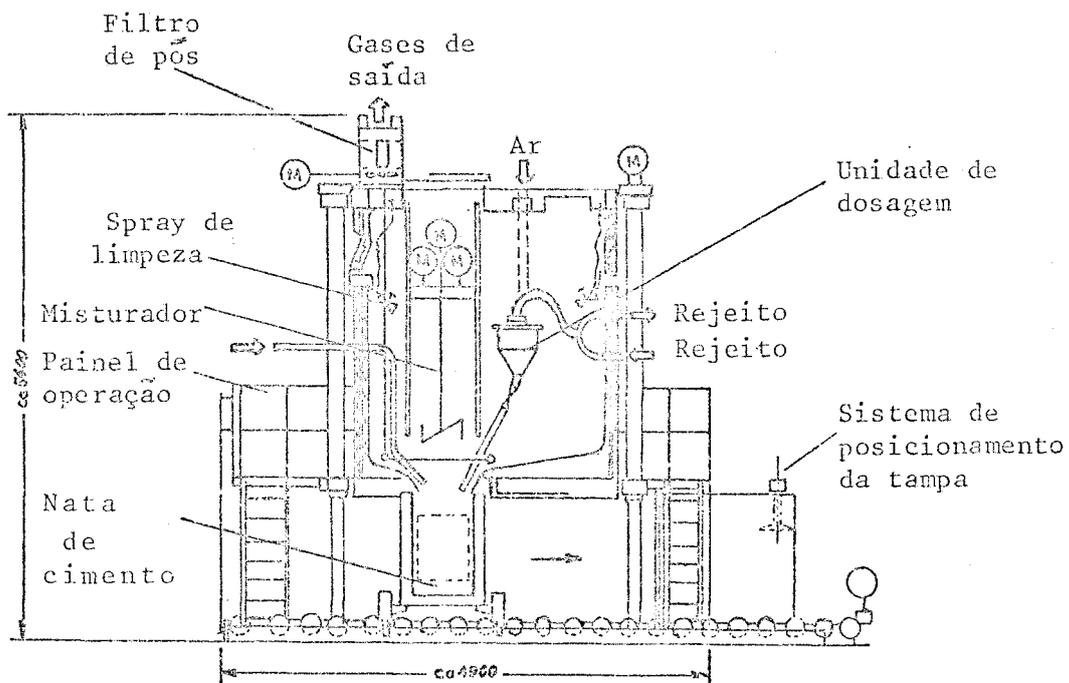


FIGURA 2.6

ESQUEMA DO SISTEMA DE CIMENTAÇÃO MÓVEL DEWA, RFA [4]

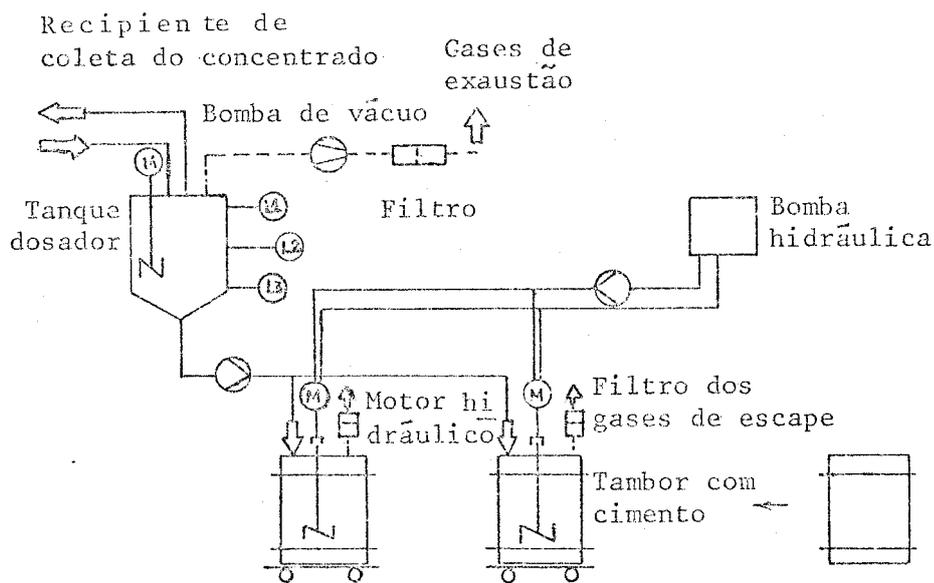


FIGURA 2.7

ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA INSTALAÇÃO DE CIMENTAÇÃO MÓVEL MOWA, RFA [10]

2.3 O Produto Cimentado

As características do produto de rejeito solidificado devem ser avaliadas de modo a atender aos requisitos de segurança. Isto significa, em última análise, assegurar que não haja liberação de radioelementos para o ambiente, em concentrações acima de limites, que possam prejudicar o homem. Essa avaliação visa, portanto, garantir a segurança no manuseio, no acondicionamento, na estocagem intermediária, no transporte e na deposição dos produtos de rejeito.

Um repositório de rejeitos deve apresentar uma série de barreiras com o objetivo de evitar a liberação dos radioelementos para o meio ambiente. Uma barreira adicional pode ser constituída pela matriz utilizada para a solidificação/imobilização dos rejeitos, desde que esta apresente boas propriedades de retenção.

As propriedades do produto cimentado a serem avaliadas podem ser agrupadas em físicas, químicas, físico-químicas, mecânicas e radioquímicas [12]. Esse agrupamento é utilizado somente para simplificar, uma vez que todas as propriedades do produto estão interrelacionadas.

2.3.1 Características físicas, químicas e físico-químicas

A resistência à lixiviação é o principal parâmetro na análise do produto, uma vez que ela mede a sua capacidade de retenção de radionuclídeos, quando ele entra em conta-

to com a água. A lixiviação é um fenômeno complexo governado por diferentes mecanismos e do qual se sabe muito pouco.

Existem vários fatores que influenciam a lixiviação dos radioelementos, os principais sendo: o tempo, a temperatura, a pressão, a relação entre a área superficial do produto e o volume de lixiviante, além da composição, superfície e porosidade do produto [13].

Para se obter um produto com boa resistência à lixiviação é importante tentar identificar os mecanismos que governam este processo, os lixiviantes que, provavelmente, entrarão em contato com ele, bem como pesquisar os aditivos que possibilitem um aumento na retenção dos radioelementos pela matriz.

Para a medida da taxa de lixiviação existem vários métodos cuja escolha depende principalmente do campo de aplicação dos resultados. Os métodos mais utilizados são os recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), pela International Standards Organization (ISO) e pela American Nuclear Society (ANS) (Vide Apêndice A). Alguns resultados para ensaios de lixiviação são apresentados na Tabela 2.3 [4].

A dosagem rejeito/cimento/aditivo (quando utilizado) é um dos principais parâmetros a ser pesquisado para a obtenção de um produto que atenda aos requisitos de qualidade.

As relações água/cimento (a/c) e rejeito/cimento (r/c) determinam a maioria das propriedades do produto solidificado, tais como, a porosidade, a permeabilidade e os gradientes de temperatura interna devidos à hidratação. Estas propriedades, por sua vez, influenciam as propriedades mecânicas.

TABELA 2.3
 ALGUNS RESULTADOS DE ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE
 PRODUTOS CIMENTADOS [4]

MÉTODO DE TESTES DE LIXIVIAÇÃO	RADIOELEMENTO	TAXA DE LIXIVIAÇÃO (cm/d)	
		Cimento	Cimento e aditivo
Teste rápido usando extra- tor Soxhlet	césio	10^{-1} a 10^{-2}	10^{-2}
	cobalto	5×10^{-2}	5×10^{-3}
Teste a longo prazo sugerido pela AIEA (amostras pequenas)	césio	10^{-3}	$1,2 \times 10^{-5}$
	estrôncio	10^{-5}	$3,2 \times 10^{-7}$
	cobalto	não disponível	$1,5 \times 10^{-5}$
	plutônio	10^{-5}	
Teste a longo prazo sugerido pela AIEA (amostras grandes)	césio	10^{-2} a 10^{-3}	não disponível
	estrôncio	$< 10^{-3}$	não disponível
	plutônio	$< 10^{-6}$	

Os aditivos são usados em casos onde a retenção do rejeito pela matriz é baixa ou para aumentar a compatibilidade entre o cimento e o rejeito.

O uso de aditivos naturais, como as argilas, tem como objetivo melhorar a retenção dos radioelementos, porém, a sua presença, muitas vezes, reduz a resistência mecânica do produto. Portanto, deve-se fazer um balanço dos dois efeitos para que se obtenha um produto dentro das especificações requeridas.

A homogeneidade é uma característica do produto que indica o grau de dispersão dos componentes do rejeito na matriz. Em todos os casos, o produto final consistirá de duas ou mais fases e, a sua dispersão, ou dos radioelementos individualmente, na matriz, pode afetar características físico-químicas ou mecânicas do produto final. Esta propriedade é geralmente avaliada qualitativamente.

A água livre é a água residual, que não reagiu durante o processo de solidificação do produto cimentado. A presença desta água pode trazer problemas de corrosão entre o produto e sua embalagem, bem como aumentar o potencial de migração de radioelementos solúveis. Para minimizar este problema, o primeiro passo é controlar a dosagem. Além disso, podem ser usados aditivos que absorvam esta água, fixando-a no produto. Os limites de aceitação de um produto contendo água livre vão depender das condições de transporte e deposição.

A densidade do produto está relacionada com a sua rigidez. Quanto mais denso for o produto, menos porosidade ele apresentará, sendo, portanto, mais resistente. A densidade mínima aceitável dependerá, como no caso anterior, do tipo de depo

sição que o produto terá. A sua determinação é útil e, em alguns casos, necessária, como, por exemplo, na deposição no fundo do mar, onde o valor mínimo para este parâmetro é considerado como $1,2 \text{ g/cm}^3$ [4].

O produto cimentado é poroso e são definidos dois tipos de porosidade. Entende-se por porosidade aberta aquela em que os poros são interconectados. Nos casos em que os poros se apresentam isolados, diz-se que ela é fechada. Esta característica afetará outros parâmetros ligados às propriedades físico-químicas e mecânicas do produto, como, por exemplo, a taxa de lixiviação.

A permeabilidade é a capacidade de penetração de líquidos e gases no produto. Existe, geralmente, uma correlação entre a permeabilidade e a porosidade.

A estabilidade térmica do produto refere-se à capacidade do produto de resistir ao calor gerado pelo decaimento dos radionuclídeos, ou por alguma outra fonte interna ou externa. O calor pode afetar adversamente a estabilidade estrutural do produto, pois processos como corrosão e lixiviação podem ser acelerados pelo aumento da temperatura.

Os produtos e suas embalagens devem ser confeccionadas de modo a resistir à corrosão durante o período previsto para a armazenagem [4]. Uma das maneiras de aumentar esta resistência é estudar as compatibilidades rejeito/matriz, produto/embalagem e embalagem/repositório. As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam alguns rejeitos e sua compatibilidade com o cimento e as embalagens usuais que são compatíveis com o produto cimentado, respectivamente.

TABELA 2.4
 COMPATIBILIDADE ENTRE O REJEITO E A MATRIZ DE CIMENTO
 [4]

MATERIAL INCORPORADO	CIMENTO	CIMENTO + ADITIVO
Boratos	Boa com aditivos ¹	Boa ¹
Na ₂ SO ₄	Média ²	Média
NaNO ₃	Boa ³	Boa
Nitratos	Boa	Boa
NH ₄ NO ₃	Ruim	Ruim
Fosfatos	Boa ⁴	Boa
Carbonatos	Boa	Boa
Redutores	Nenhum efeito	Não avaliada
Oxidantes	Nenhum efeito	Não avaliada
Agentes complexantes	Ruim ⁵	Ruim
Sabões	Ruim	Ruim
Líquidos orgânicos	Ruim	Ruim
Trocadores iônicos	Média	Média
Lamas	Boa	Boa
Meios filtrantes	Boa	Boa
"Hulls"	Boa	Boa
Ítems grandes	Boa	Boa

1 Aditivos como sais de cálcio

2 25g/l, no máximo

3 150g/l, no máximo

4 250g/l, no máximo

5 Se > 0,5g/l

Boa = não requer nenhuma atenção especial.

Média= requer, provavelmente, alguma atenção.

Ruim = o produto de rejeito conseguido é ruim, não pode ser melhorado.

TABELA 2.5
COMPATIBILIDADE ENTRE A MATRIZ DE CIMENTO E O
RECIPIENTE [4]

EMBALAGEM	COMPATIBILIDADE
Tambor metálico (aço doce)	Boa
Tambor metálico com revestimento interno de resina	Excelente
Recipiente de concreto	Boa
Recipiente de concreto impregnado com polímero (PIC)	Boa

A partir de fenômenos de radiólise, reações químicas entre o rejeito e a matriz ou decomposição de materiais orgânicos, podem ser gerados gases no produto, que podem causar pressurização da embalagem, criar meios mais corrosivos e dispersar ou liberar diretamente os radioelementos presentes no produto.

O ataque microbiológico pode levar à degradação química e física dos produtos contendo rejeito orgânico, resultando numa redução da sua estabilidade física. Nestes casos pode haver também um aumento na lixiviação, principalmente devido ao aumento da superfície do produto ocasionado pela sua quebra. Também favorecem a lixiviação a transformação do estado químico dos radioelementos presentes em formas mais móveis, bem como a formação de complexos, que, preferencialmente, mobilizam os radioelementos. Embora micróbios e materiais orgânicos ocorram provavelmente de forma natural no repositório, o potencial de degradação microbiana pode ser diminuído limitando-se a presença de materiais biológicos no produto cimentado.

2.3.2 Características mecânicas

Certos valores mínimos são requeridos para algumas características mecânicas do produto para que ele resista a tensões a longo prazo durante o seu manuseio, estocagem, transporte e deposição, em condições normais e de acidente.

A resistência à compressão, que é a medida da resistência às pressões uniformemente aplicadas ao produto até a sua deformação ou quebra, é uma das características mecânicas mais

importantes. Ela está relacionada com o grau de compactação e com rigidez do produto. Portanto, os produtos menos porosos, mais homogêneos e que apresentam fissuras e trincas mínimas tendem a fornecer maiores valores de resistência à compressão.

Além disto, o produto deve ser resistente a impactos que possam ocorrer, principalmente, durante o manuseio e o transporte. Por isto, devem ser realizados ensaios para verificar a liberação de constituintes do produto durante o impacto, inclusive com análise do tamanho e da quantidade dos finos, pois estes apresentam riscos de inalação e podem ser espalhados rapidamente em grandes áreas [14].

2.3.3 Características radioquímicas

As características físicas e químicas do produto podem mudar como resultado das radiações α , β e γ [4]. Consequentemente o tipo e o conteúdo de radionuclídeos presentes no rejeito são parâmetros que devem ser bem determinados para a avaliação da qualidade do produto solidificado. Em rejeitos de nível baixo e médio os isótopos mais importantes são o ^{137}Cs , o ^{60}Co e o ^{90}Sr , pois estes têm meias-vidas relativamente longas e por isto têm de ser immobilizados durante longos períodos [4].

O efeito da radiação α em produtos contendo rejeitos de atividade baixa e média não é bem conhecido, estando ainda em estudos.

Se, no produto solidificado, estiverem presentes compostos não resistentes à radiação, como água, nitratos e

sulfatos, poderão ser produzidos gases radiolíticos. Uma vantagem apresentada pelos produtos de cimento é que, dependendo do volume dos gases, estes podem ser absorvidos por ele, devido à sua porosidade. Em misturas rejeito/cimento contendo menos que $3,7 \cdot 10^{13}$ Bq/m³, em geral, não se esperam problemas devidos à liberação de gases radiolíticos [4].

A Tabela 2.6 apresenta valores para parâmetros de produtos cimentados obtidos em diversas instalações nucleares e a Tabela 2.7 sintetiza as principais propriedades que devem ser avaliadas para a qualificação destes produtos.

2.4 O Uso de Aditivos no Processo de Cimentação

2.4.1 Introdução

Como o principal fator determinante da qualidade do produto está ligado à liberação dos radioelementos, a lixiviação é considerada um dos mais importantes parâmetros para a avaliação da qualidade do produto final.

O produto de cimento, por ser poroso, tem a desvantagem de, quando em contato com a água, permitir a liberação dos íons solúveis, que não estejam ligados quimicamente à matriz. Um exemplo é o césio. Como não existem minerais insolúveis deste elemento precipitáveis na matriz de cimento, ele permanece sob a forma de um sal muito solúvel, sendo facilmente lixiviável [15].

Muitos materiais têm sido testados, visando fixar estes radioelementos, principalmente os de meia-vida longa, de

TABELA 2.6

ALGUNS PARÂMETROS E VALORES PARA PRODUTOS CIMENTADOS
OBTIDOS EM DIVERSAS INSTALAÇÕES NUCLEARES [4]

PARÂMETRO	CIMENTO	CIMENTO + ADITIVO
Densidade (g/cm ³)	1,5 a 2,3	1,3 a 2,0
Resistência à compressão (MPa)	3,2 a 70	-
Resistência à tensão (MPa)	2,0 a 4,0	-
Resistência ao impacto (J/m)	15 a 22	-
Resistência ao fogo	Não inflamável. Se contém resinas de troca iônica pode ser inflamável	Chama que se extingue por si mesma
Resistência ao calor	Boa, se a temperatura a longo prazo < 200°C	Não avaliada. Mas provavelmente similar ao cimento
Biodegradação	Efeitos insignificantes	Não avaliada. Mas provavelmente similar ao cimento

TABELA 2.7

COMPILAÇÃO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS A SEREM AVALIADAS
PARA A QUALIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CIMENTADOS

1. Composição

- a. Composição do rejeito a ser incorporado
- b. Composição da matriz
- c. Inventário dos radionuclídeos
- d. Relação rejeito/cimento/aditivo
- e. Relação água/cimento

2. Características físicas e químicas do produto

- a. Comportamento quanto à corrosão e à lixiviação
- b. Liberação de fluidos e gases
- c. Propriedades mecânicas - por exemplo: resistência à compressão, ao choque
- d. Densidade

3. Propriedades térmicas do produto

4. Influência do processo de fabricação

- a. Homogeneidade
 - b. Porosidade
 - c. Fraturas e trincas
-

uma maneira irreversível no produto cimentado. Dentre eles, têm-se as pozolanas, o ferrocianeto de cálcio, a clinoptilolita, a ilita, a vermiculita e a bentonita [15 a 40].

Além destes, existem, ainda, materiais que são usados para modificar algumas características físicas da mistura, com o objetivo principal de facilitar o processo de cimentação. Os mais usados são os aceleradores e retardadores de pega e os fluidificantes.

Desde 1979 vem sendo desenvolvida no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/NUCLEBRÁS) uma pesquisa de materiais nacionais, que pudessem ser utilizados no processo de cimentação de rejeitos radioativos. Fez-se inicialmente um levantamento dos materiais comercialmente disponíveis no país. As argilas foram mais detalhadamente estudadas, devido à sua grande utilização industrial, à sua disponibilidade comercial, à sua existência em todo o território nacional e às suas propriedades físicas e químicas apropriadas para o objetivo que se pretendia [41].

Foram realizados ensaios preliminares com talcos, caulins, argilas de alvenaria, argilas refratárias, vermiculitas e bentonitas [42,43]. Decidiu-se fazer um estudo mais detalhado das bentonitas, uma vez que estas apresentaram os melhores resultados. Além disso, estudos realizados na Alemanha e em outros países mostraram que a bentonita apresentava-se eficiente na retenção de césio [17,21,29,30,31,32,33,37,44].

2.4.2 Argila

Argila é um nome genérico dado a diversos materiais. Segundo SANTOS [45], argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são argilominerais, como a calcita, a dolomita, a gipsita, o quartzo e outros e, ainda, matéria orgânica e outras impurezas. Suas características básicas são possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de $2\ \mu\text{m}$, possuir capacidade de troca iônica entre 3 e 150 meq/100 g de argila e, quando pulverizada e umedecida, tornar-se plástica. Além disto, após a secagem, torna-se dura e rígida, atingindo a dureza do aço após a queima em uma temperatura elevada (superior a 1000°C).

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, contendo, certos tipos, outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio etc. Apresentam estrutura reticulada ou rede cristalina em camadas (lamelar) ou estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados em forma hexagonal [45].

2.4.3 Bentonita

A bentonita é uma argila cujo principal constituinte é a montmorilonita (Figura 2.8a), um silicato hidratado de alumínio contendo magnésio e que vem acompanhado, entre outros, por quartzo, mica, feldspato, pirita e cal [41].

As bentonitas originam-se da decomposição de cin-

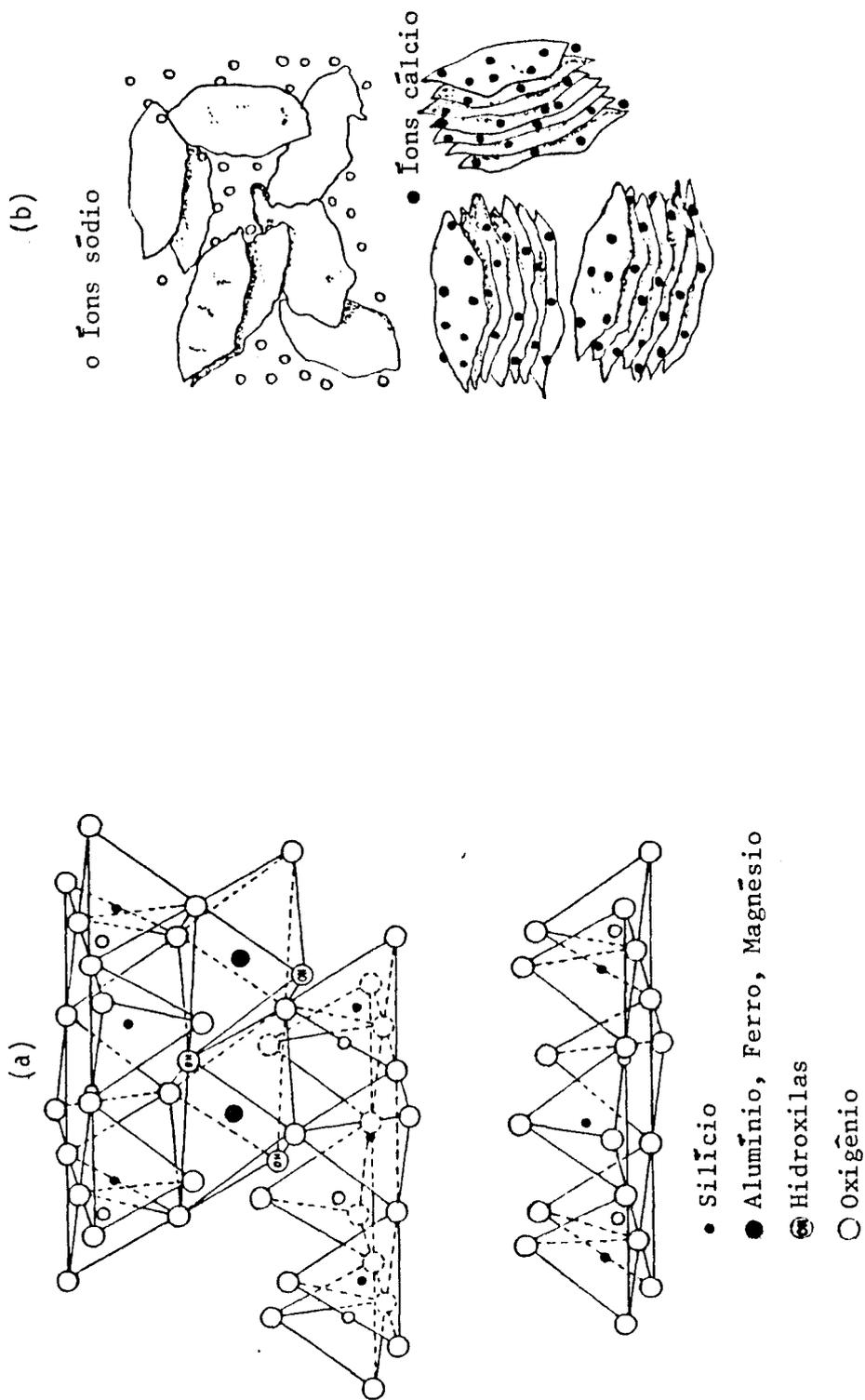


FIGURA 2.8

(a) - ESTRUTURA CRISTALINA NA MONTMORILONITA DE ACORDO COM HOFMANN, ENDELL E WILL (1933); MARSHALL (1935) E HENDRICKS (1942) [46]

(b) INCHAMENTO DAS BENTONITAS [47]

zas vulcânicas ou de uma alteração especial por ações hidrotermais de feldspato de algumas rochas. Seus argilominerais são constituídos por duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica central, que estão ligadas entre si por oxigênios comuns às folhas [41]. Apresentam alto teor de matéria coloidal, tendo grande capacidade de absorção. Elas têm, como principais características físicas e químicas, a presença de cristais pequenos e com alta superfície específica. O excesso de cargas negativas apresentado pelos cristais ocasiona o alojamento de cátions com capacidade de troca. As bentonitas apresentam, ainda, capacidade de inchar internamente. Este fenômeno ocorre devido ao desequilíbrio de cargas elétricas entre os pacotes de camadas. Um excesso de carga negativa é compensado pela absorção de íons positivos com capacidade de troca (em geral Ca, Mg e Na). Estes íons localizam-se nas bordas dos cristais e tendem, na presença de água, a se hidrolisarem. Isto resulta no alojamento de água entre as camadas de silicato, aumentando, por conseguinte, as distâncias entre elas. Ao mesmo tempo a força de ligação entre as camadas torna-se menor, de modo que estas mantêm certa mobilidade entre si (Figura 2.8b) [41,47,48].

O colorido das bentonitas é muito variado, indo do creme ao vermelho, ou do esverdeado ao azul-escuro. Sua consistência "in natura" é macia ou saponácea, apresentando fratura conchoidal, radiada e, algumas vezes, lisa. A espessura da camada argilosa varia de poucos centímetros a alguns metros [47].

Elas podem ser cálcicas ou sódicas, dependendo de qual seja o principal cátion absorvido.

No Brasil as reservas e produção de bentonita exis
tentes, que se destacam, estão no estado da Paraíba, que pos-
sui depósitos de bentonita policatiônica com boa capacidade de
troca iônica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Como já foi visto, o produto cimentado contendo rejeitos radioativos deve atender a diversos requisitos de segurança, que visam essencialmente minimizar a liberação dos radionuclídeos para o ambiente.

O césio, presente em rejeitos de atividade baixa e média, é muito solúvel e não reage química nem fisicamente com a matriz de cimento. Além disso o seu isótopo ^{137}Cs é um dos produtos de fissão que tem meia-vida mais longa (30,1 anos). Por isto, sua lixiviação, a partir de produtos cimentados, vem sendo exhaustivamente estudada [19,22,24,35,49,50,51,52,53,54].

O estudo das bentonitas nacionais como aditivo na cimentação de rejeitos radioativos iniciou-se com a realização de ensaios preliminares, através dos quais foram selecionadas as misturas cimento/rejeito/bentonita que seriam submetidas aos ensaios de lixiviação. O césio inativo foi o traçador utilizado nestes ensaios. Os critérios adotados para esta seleção são apresentados no item 3.3.

A resistência à lixiviação tem sido usada como o principal parâmetro para a seleção do produto de rejeito, embora exista uma série de características que devam também ser avaliadas (Tabela 2.7).

Os ensaios foram realizados em argamassa e corpos-de-prova confeccionados a partir de misturas de cimento, solu

ção de rejeito simulado e bentonita.

A composição da solução de rejeito usada é apresentada na Tabela 3.1 e simula rejeito de nível médio. Em cada mistura foi usada quantidade de solução que representasse a incorporação de 10% em peso de sais no produto final. O cimento Portland CP32 foi usado como matriz e o césio, como traçador.

Foram testadas quatro bentonitas nacionais, denominadas G, F, N e B, nas proporções de 7, 10, 12 e 15% em peso de produto.

As bentonitas G e B são sódicas, tendo capacidade de troca entre 80 e 110 meq/100 g e densidade entre 0,9 e 1,0 g/cm³ [55]. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam algumas características destas bentonitas.

As bentonitas F e N são cálcicas, de cor marrom, com densidade semelhante às anteriores. A bentonita N tem capacidade de troca iônica também entre 80 e 110 meq/100 g [55]. A granulometria das bentonitas é 200 mesh. Na Figura 3.1 apresentam-se espectros padrão de difração de Raios X das quatro bentonitas.

3.2 Ensaios Realizados

Realizaram-se ensaios de tempo de pega, viscosidade, evolução da temperatura, resistência à compressão e à lixiviação. Os três primeiros, em argamassa e os dois últimos, em corpos-de-prova, após 28 dias de cura. Paralelamente, foram realizados ensaios para a avaliação da capacidade de absorção de césio pelas bentonitas.

TABELA 3.1
COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE REJEITO SIMULADO DE NÍVEL
MÉDIO

REAGENTES	CONCENTRAÇÃO (g/l)
NaNO ₃	450,00
NaNO ₂	5,00
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,10
Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0,01
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,01
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	0,15
Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	0,02
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,20
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,03
TBP	0,30
Querosene	0,02
Oxalato de sódio	10,00
Tartarato de sódio. 2H ₂ O	10,00
NaF	2,00
Detergente	2,00
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,20

TABELA 3.2
CARACTERÍSTICAS DA BENTONITA G [55]

a) Composição mineralógica:

Argila do grupo das montmorilonitas.

b) Análise química:

Perda ao fogo	8,00 %
Óxido de silício (SiO_2)	60,60 %
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	17,80 %
Óxido de ferro (em Fe_2O_3)	5,87 %
Óxido de titânio (TiO_2)	1,31 %
Óxido de cálcio (CaO)	traços
Óxido de magnésio (MgO)	3,68 %
Óxido de manganês (MnO)	traços
Óxido de sódio (Na_2O)	2,55 %
Óxido de potássio (K_2O)	0,17 %

c) Capacidade de troca de cátions: 85,2 meq/100 g

d) Outras características:

pH	8,5
Umidade média	8 %
Finura	95 % malha 200
Cor	cinza

TABELA 3.3
CARACTERÍSTICAS DA BENTONITA B |55|

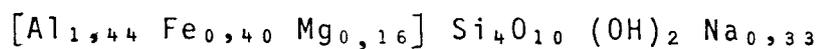
a) Composição mineralógica:

Argila do grupo das montmorilonitas

b) Análise química:

Sílica	(SiO ₂)	60,2%
Alumina	(Al ₂ O ₃)	18,5%
Ferro	(Fe ₂ O ₃)	7,2%
Magnésio	(MgO)	2,0%
Cálcio	(CaO)	2,4%
Alcalinos	(Na ₂ O)	2,5%
Água combinada	(H ₂ O)	6,0%
Outros componentes		1,2%

c) Fórmula mineralógica calculada por análises químicas:



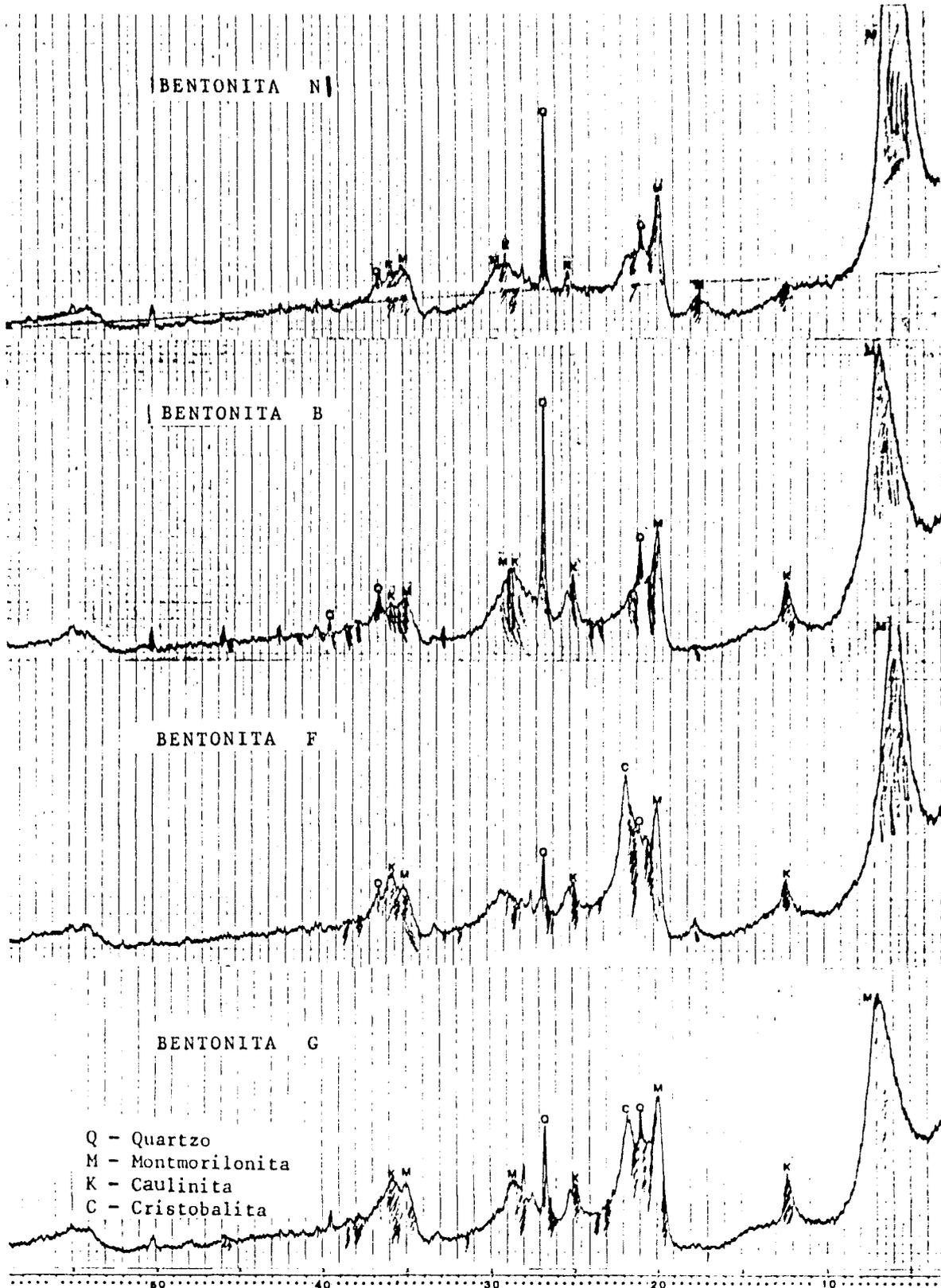


FIGURA 3.1

ESPECTROS PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS BENTONITAS

G, F, N e B

3.2.1 Ensaio de resistência à compressão (NBR 5739)

Os corpos-de-prova foram moldados em frascos de polietileno de 5 cm de diâmetro por 7 cm de altura e foram tampados (Figura 3.2). Após 28 dias de cura, as amostras foram retiradas dos moldes e submetidas ao ensaio de resistência em uma prensa hidráulica (Figura 3.3).

3.2.2 Ensaio de tempo de pega (NBR 7215)

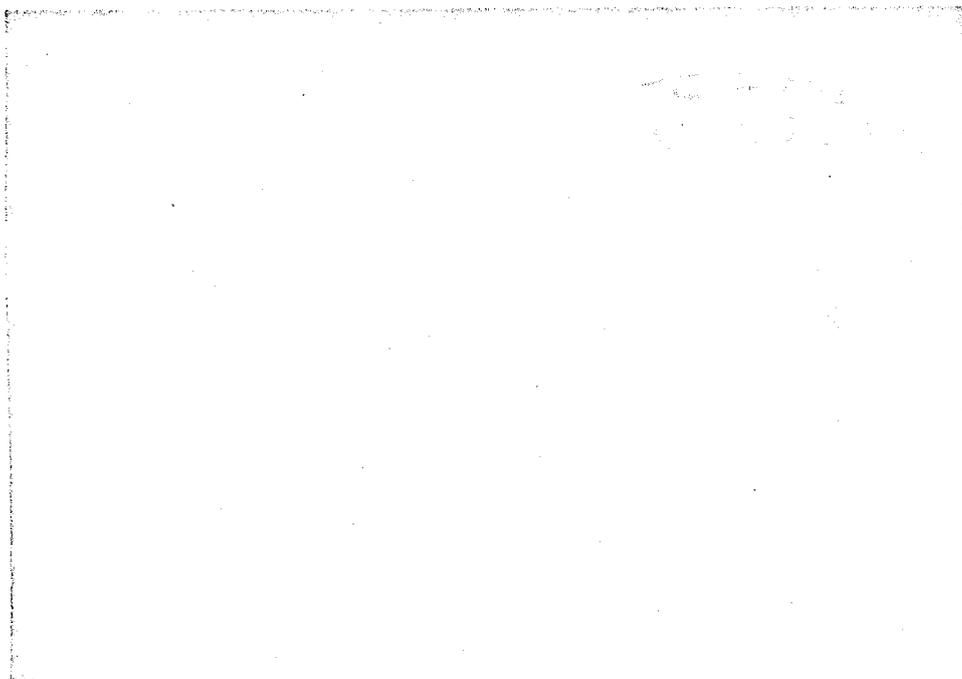
Para este ensaio utilizou-se um aparelho de Vicat automático. A argamassa é colocada em um recipiente apropriado e as profundidades de penetração de agulha são registradas ao longo do tempo em um gráfico (Figura 3.4).

3.2.3 Ensaio de Viscosidade

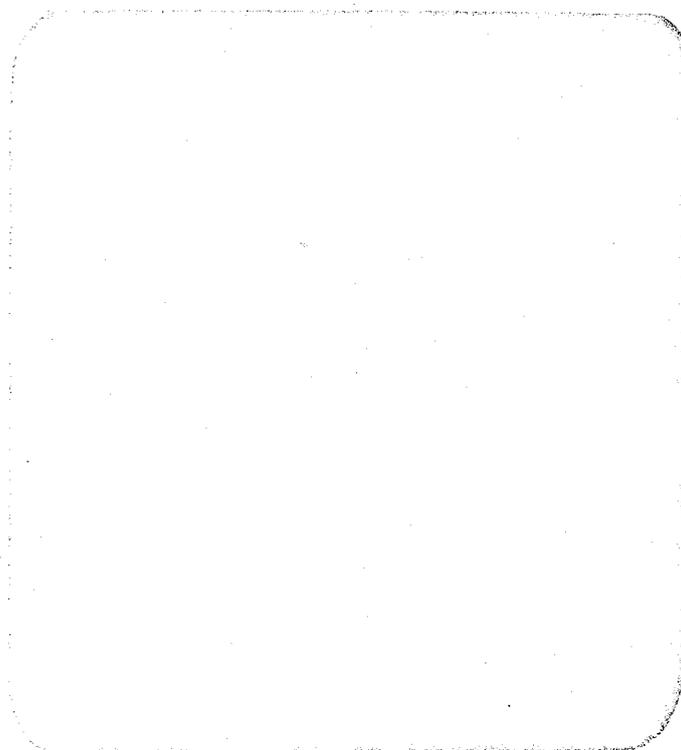
Mediu-se a viscosidade da argamassa utilizando-se um viscosímetro Brookfield e rotores do tipo T (Figura 3.5).

3.2.4 Ensaio para determinação da evolução da temperatura no produto

Este ensaio foi realizado de maneira adiabática em uma montagem esquematizada na Figura 3.6. Um frasco contendo a argamassa é colocado em um recipiente revestido com isolante térmico. Dois termopares são usados para medir as temperaturas da argamassa e do sistema, as quais são registradas em



a)



b)

FIGURA 3.2

- a) CORPOS-DE-PROVA DE PRODUTOS CIMENTADOS EM PROCESSO DE CURA
- b) ESPÉCIME (SEM O MOLDE) USADO NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E DE LIXIVIAÇÃO

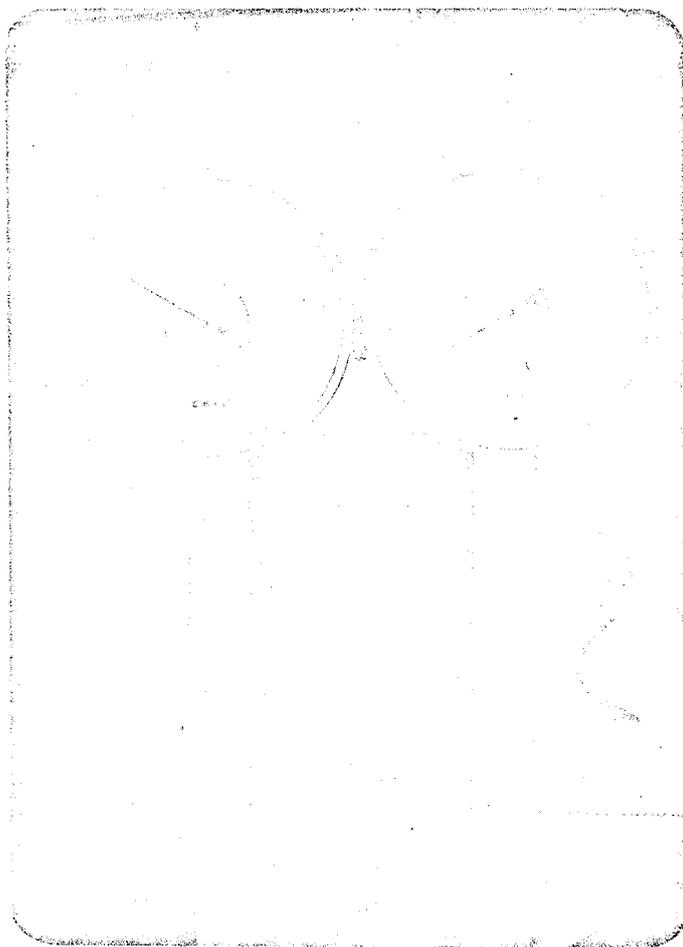
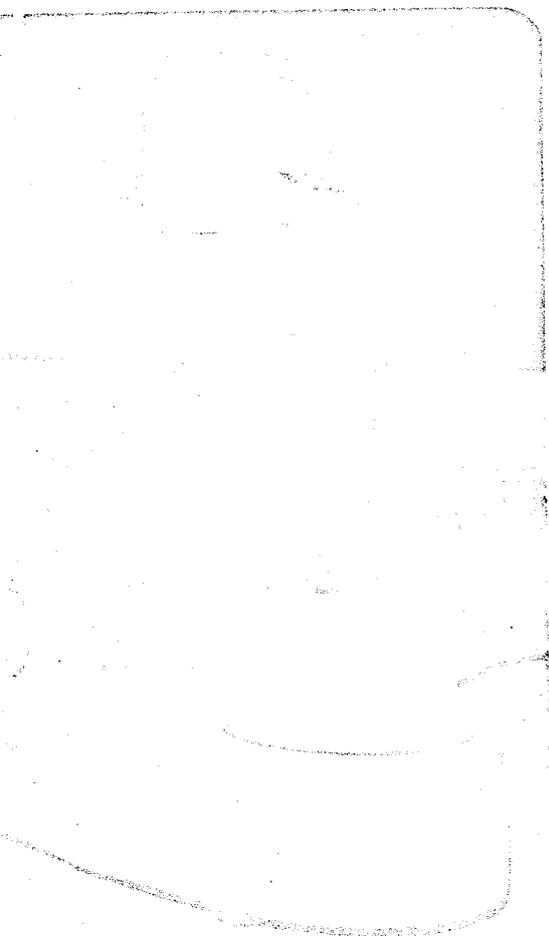
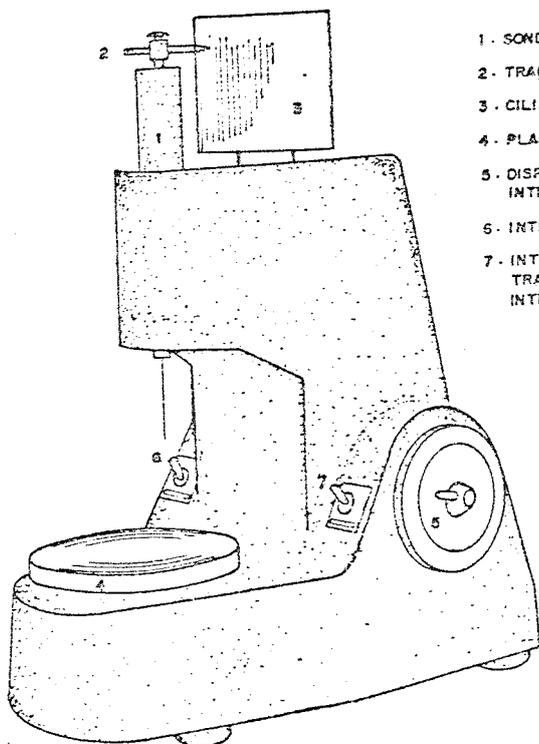


FIGURA 3.3
ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.
CORPO-DE-PROVA SENDO ROMPIDO



a)

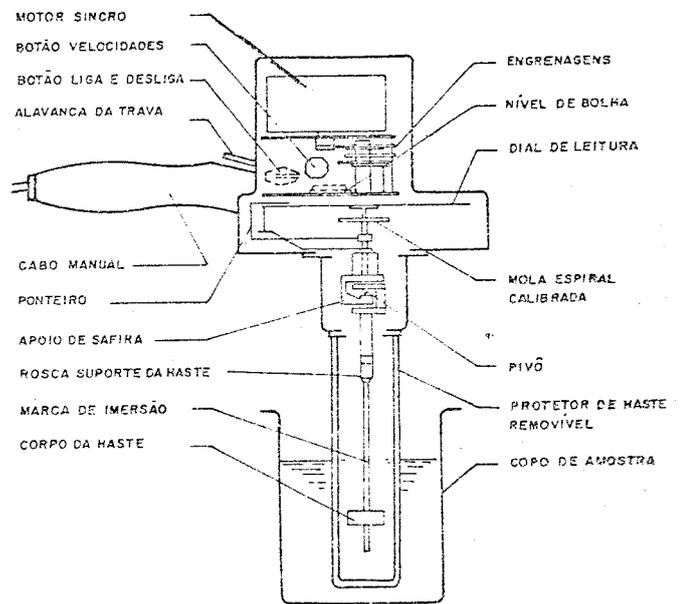


1. SONDA MÓVEL (300g)
2. TRAÇADOR
3. CILINDRO COM PAPEL REGISTRADOR
4. PLACA MÓVEL, SUPORTE
5. DISPOSITIVO PARA SELEÇÃO DOS INTERVALOS DE TEMPO
6. INTERRUPTOR
7. INTERRUPTOR PARA SELEÇÃO DE TRABALHO CONTÍNUO OU INTERMITENTE

b)

FIGURA 3.4

PARA A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA (APARELHO DE VICAT)
PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO APARELHO DE VICAT



a)

b)

FIGURA 3.5

ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE (VISCOSÍMETRO BROOKFIELD)
 ESQUEMA DO VISCOSÍMETRO BROOKFIELD

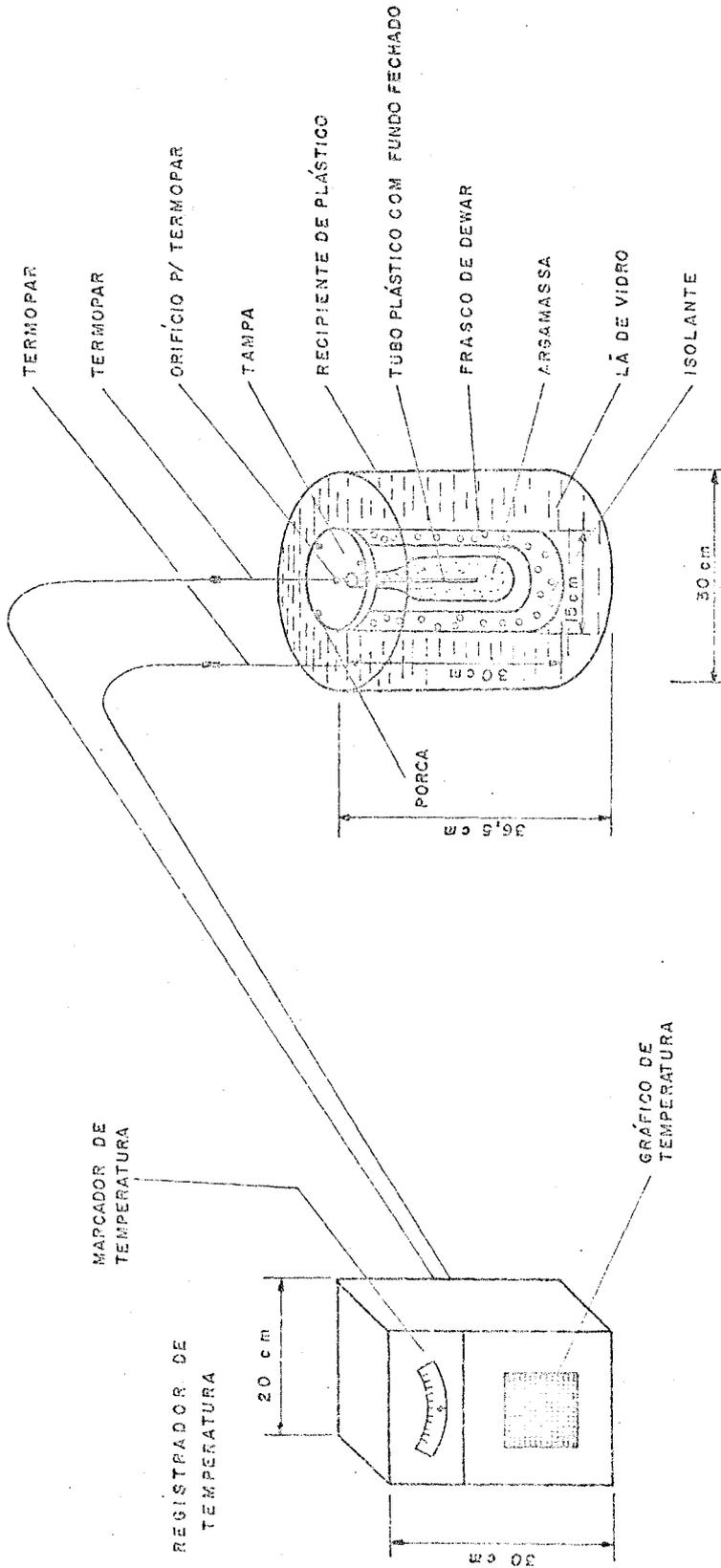


FIGURA 3.6
ESQUEMA DA MONTAGEM PARA A DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA
NO PRODUTO CIMENTADO

um gráfico em função do tempo.

3.2.5 Ensaio de lixiviação com traçador inativo

As misturas de cimento, rejeito simulado e bentonita foram preparadas adicionando-se césio como traçador. Os corpos-de-prova foram moldados em frascos cilíndricos de 5 cm por 7 cm de altura (Figura 3.2). Após a cura as amostras foram retiradas dos frascos, pesadas, medidas e colocadas para lixiviar em cubas de polietileno com água destilada. Este ensaio foi realizado à temperatura ambiente (Figura 3.7).

O método usado para este ensaio foi o "Long - term leach testing of radioactive waste solidification products" recomendado pela International Standards Organization (ISO) [56], descrito no Apêndice A.

O lixiviante foi trocado completamente em intervalos diários durante os primeiros cinco dias, duas vezes na segunda semana, semanalmente nas quatro semanas seguintes e mensalmente, até ter sido atingido um ano de ensaio. A determinação da quantidade de césio presente no lixiviante foi feita através da análise por absorção atômica.

3.2.6 Ensaio de lixiviação com traçador ativo

As misturas foram preparadas usando ^{137}Cs como traçador e os corpos moldados em frascos de polietileno de 3,8 cm de diâmetro por 4,4 cm de altura. Após a cura, as amostras foram removidas dos frascos e colocadas para lixiviar em 150ml

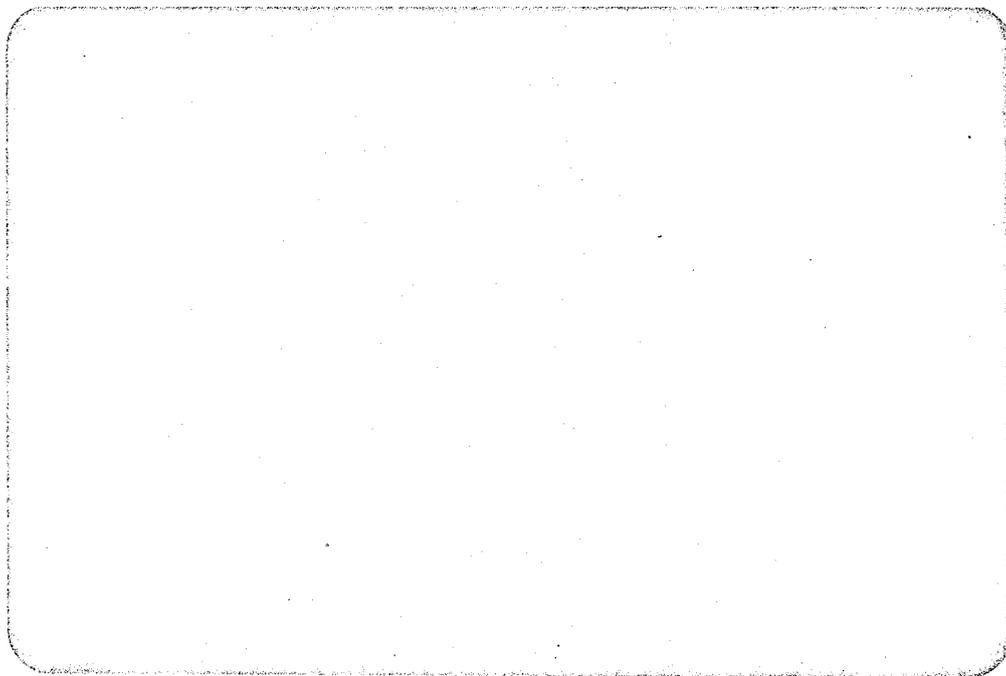


FIGURA 3.7
ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR INATIVO

de água destilada (Figura 3.8). Nestes ensaios o lixivian-
te não foi completamente trocado, de modo a minimizar o volu-
me de rejeito líquido gerado durante o ensaio.

Foram retiradas alíquotas de 10 ml de lixivian-
te e o volume foi completado novamente para 150 ml com a adição
de 10 ml de água destilada.

A quantidade de césio presente na alíquota reti-
rada foi medida em um sistema monocanal de cintilação. Este
ensaio foi realizado tanto à temperatura ambiente, quanto a
70°C (ensaio acelerado).

3.2.6.1 Ensaio à temperatura ambiente

Durante o ensaio de lixiviação as amostras perma-
neceram em uma capela e as alíquotas do lixivian-
te foram retiradas semanalmente durante as primeiras cinco semanas, mensal-
mente nos sete meses seguintes e foi feita uma amostragem a-
pós 360 dias de ensaio.

3.2.6.2 Ensaio acelerado

Os espécimens foram lixiviados dentro de uma estu-
fa mantida à temperatura de 70°C (Figura 3.9). As alíquotas do
lixivian-
te foram retiradas diariamente nos três primeiros di-
as e, depois, em intervalos variáveis, sendo que a última amos-
tragem foi feita após 22 dias de ensaio.

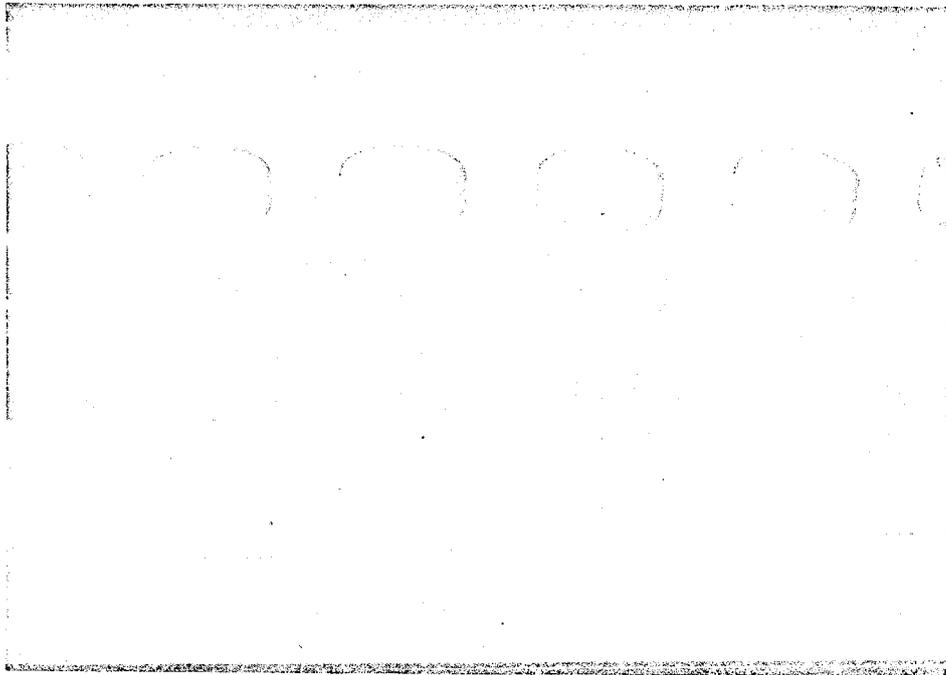


FIGURA 3.8

ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR ATIVO, REALIZADO
À TEMPERATURA AMBIENTE

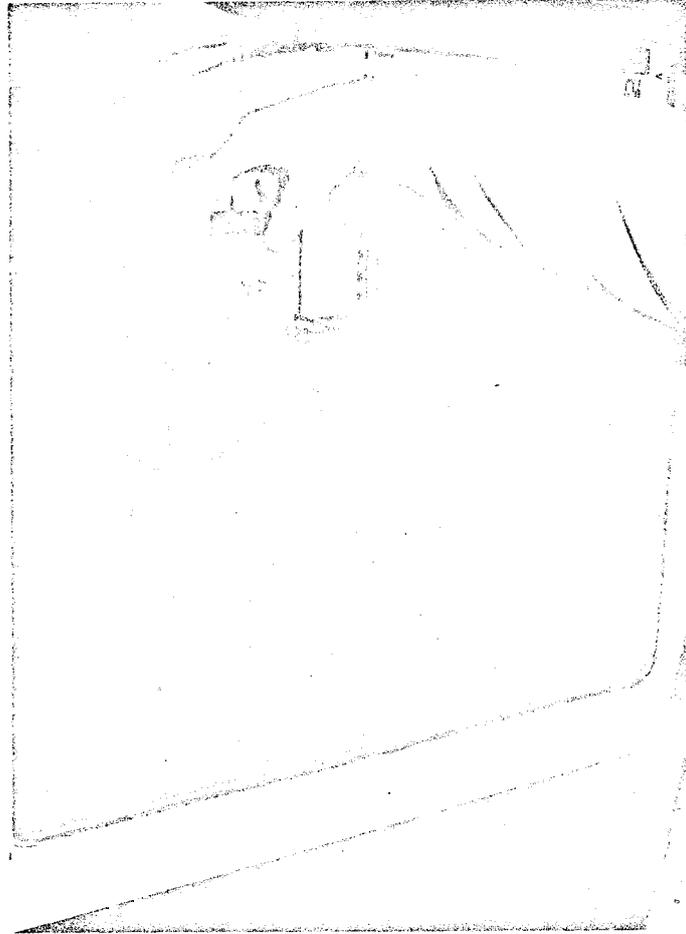


FIGURA 3.9
ENSAIO ACELERADO DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR ATIVO,
REALIZADO A 70°C

3.2.7 Ensaio para a avaliação da capacidade de absorção de césio pelas bentonitas

Inicialmente, foram confeccionados corpos-de-prova com misturas de cimento, rejeito simulado e 7% de bentonita. Foram testadas somente as bentonitas G e B, pois estas apresentaram os melhores resultados após seis meses de ensaio de lixiviação.

Após 28 dias de cura estes corpos foram triturados de tamanho e a fração ≤ 1 mm foi usada para o ensaio. Este material foi colocado em tubos de ensaio e, em seguida, foram adicionadas água destilada e duas soluções de césio, uma inativa e outra contendo césio 137. As soluções inativas, usadas em cada tubo de ensaio, apresentavam diferentes concentrações de césio. Após alguns dias os tubos de ensaio foram agitados e centrifugados e alíquotas do sobrenadante foram retiradas, medindo-se em um contador a quantidade de césio presente. As alíquotas retornaram aos tubos de ensaio e, em diferentes intervalos de tempo, repetiu-se a amostragem, até que a concentração de césio, na solução, se mantivesse constante, dentro da faixa de erro da análise.

Outra série de amostras foi feita usando-se as bentonitas puras em lugar do produto granulado cimento/bentonita. A amostragem e medição do césio no líquido foram feitas da mesma maneira citada anteriormente.

3.3 Critérios Adotados na Seleção das Misturas e Produtos

Os critérios adotados para a avaliação dos produtos cimentados estão ligados, principalmente, ao processo de solidificação e às etapas seguintes de transporte, estocagem e deposição em repositório. Os valores, aqui adotados, basearam-se nas características do sistema de cimentação em desenvolvimento no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/NUCLEBRÁS) [79] e em dados obtidos da literatura.

A resistência à compressão é uma característica muito importante nas etapas de estocagem intermediária, transporte e deposição, estando relacionada com outras características mecânicas do produto. Indica o seu grau de porosidade e homogeneidade, bem como a compatibilidade entre a matriz e o rejeito incorporado. O valor mínimo arbitrado para este parâmetro foi 10 MPa, o que atende aos requisitos de transporte. Não se considerou a deposição, pois ela está diretamente relacionada com o tipo de repositório a ser adotado no país. A título de comparação com outros países, verifica-se que, na Alemanha, para fins de estocagem, o produto de rejeito de baixa atividade deve apresentar uma resistência mínima de 2,5 MPa [57]. No laboratório de Savannah River, nos Estados Unidos, ela foi definida como 1 MPa, a partir de estudos de deposição [58]. Cabe ressaltar que estes valores estão ligados diretamente a cada repositório em particular.

A viscosidade indica o grau de trabalhabilidade da mistura. O valor de 30 Pa.s foi escolhido, pois com esta vis-

cosidade a mistura é trabalhável e suficientemente fluida para ser transferida de um recipiente de mistura para o tambor, apresentando quantidades insignificantes de água livre.

O tempo de pega mínimo de uma hora permite que a mistura possa ser processada até que se alcance uma boa homogeneidade, sem riscos para o sistema. O tempo máximo de 24 horas garante que o produto estará todo solidificado um dia após confeccionado, podendo assim ser transportado sem comprometer sua integridade.

As reações entre os constituintes do cimento Portland e a água são acompanhadas de liberação de calor. Uma parte deste calor escapa através das superfícies do corpo cimentado, mas a restante, se não retirada, manifesta-se pelo aumento da temperatura. O aumento excessivo de temperatura é indesejável, porque pode prejudicar a qualidade do produto cimentado, uma vez que leva a um aumento nas tensões internas, influenciando na microestrutura do produto e causando trincas, o que refletirá em várias de suas características.

Esse aumento da temperatura depende principalmente do tipo e da quantidade de cimento, além da composição do rejeito presente no produto. Na Figura 3.10 são mostradas curvas de temperatura versus tempo para diferentes misturas de cimento [59,60].

Um valor de referência para a lixiviação de radionuclídeos depende tanto das características do produto de rejeito como das condições do seu transporte e deposição. As misturas selecionadas neste trabalho foram aquelas que libera

LEGENDA: I = ÁGUA / CIMENTO

II = ÁGUA / CIMENTO / FLUIDIFICANTE

III = ÁGUA / CIMENTO / FLUIDIFICANTE / REJ. SIMULADO NÍVEL MÉDIO

IV = ÁGUA / CIMENTO / FLUIDIFICANTE / REJ. SIMULADO NÍVEL MÉDIO / BENTONITA

V = ÁGUA / CIMENTO / FLUIDIFICANTE / REJ. SIMULADO NÍVEL MÉDIO / BENTONITA / SILICATO DE BÁRIO

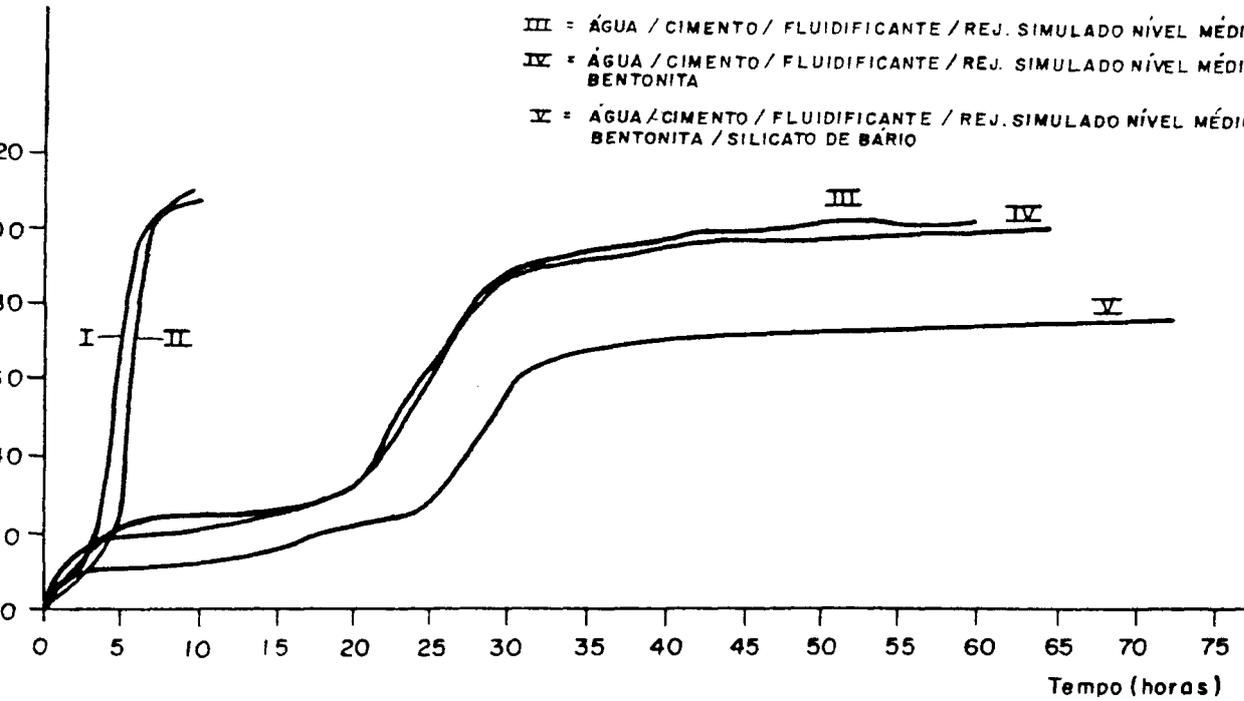


FIGURA 3.10

CURVAS DE TEMPERATURA ADIABÁTICA DURANTE O TEMPO DE PEGA DE MISTURAS DE CIMENTO [59]

ram a menor quantidade de césio durante o período do ensaio. A título de comparação, são apresentados na Tabela 3.4 alguns coeficientes de difusão obtidos a partir de ensaios de lixivia-ção, realizados por RUDOLPH & KÖSTER [17], em produtos cimentados contendo bentonita e rejeito semelhante ao que foi utilizado nos ensaios do CDTN. Outros resultados de ensaios de lixiviação são mostrados na Tabela 2.3.

TABELA 3.4
COEFICIENTES DE DIFUSÃO (m^2/s) DE PRODUTOS CIMENTADOS
DE REJEITOS RADIOATIVOS. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO
REALIZADOS NO KfK, RFA.
(Água destilada, 10% em peso de sais de rejeito)
[17]

PRODUTO	ENSAIO ACCELERADO	ENSAIO À TEMPERATURA AMBIENTE
CP	7,3 E-11	4,7 E-13
CP + 5% B	8,6 E-13	8,0 E-14
CP + 10% B	2,9 E-14	-
CP + 20% B	7,3 E-15	2,0 E-16

CP = cimento Portland

B = Bentonita alemã

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos nos diversos ensaios já descritos. Uma etapa preliminar reuniu os ensaios de resistência à compressão, viscosidade e tempo de pega. As misturas selecionadas nessa etapa foram, então, submetidas aos ensaios de lixiviação com traçadores inativo e ativo.

4.1 Ensaios Preliminares: Resistência à Compressão, Tempo de Pega e Viscosidade

A Tabela 4.1 mostra os resultados dos ensaios preliminares de resistência à compressão, através dos quais escolheu-se a faixa de trabalho em termos de relação água / cimento (a/c). Estes resultados referem-se à adição de 10% em peso de bentonita no produto. Eles indicam que se pode trabalhar em uma ampla faixa de relação a/c, pois nesses ensaios (relação a/c entre 0,30 e 0,70) os produtos apresentam resistência acima do valor mínimo estabelecido, ou seja, maior do que 10 MPa.

Os resultados obtidos nos ensaios de viscosidade são mostrados na Figura 4.1, onde a viscosidade foi plotada "versus" a relação a/c. Os gráficos foram utilizados na escolha das misturas com viscosidade igual a 30 Pa.s. Observa-se que, à medida que o teor de bentonita é aumentado, a relação a/c para obter-se a viscosidade de 30 Pa.s é cada vez maior. Isto po

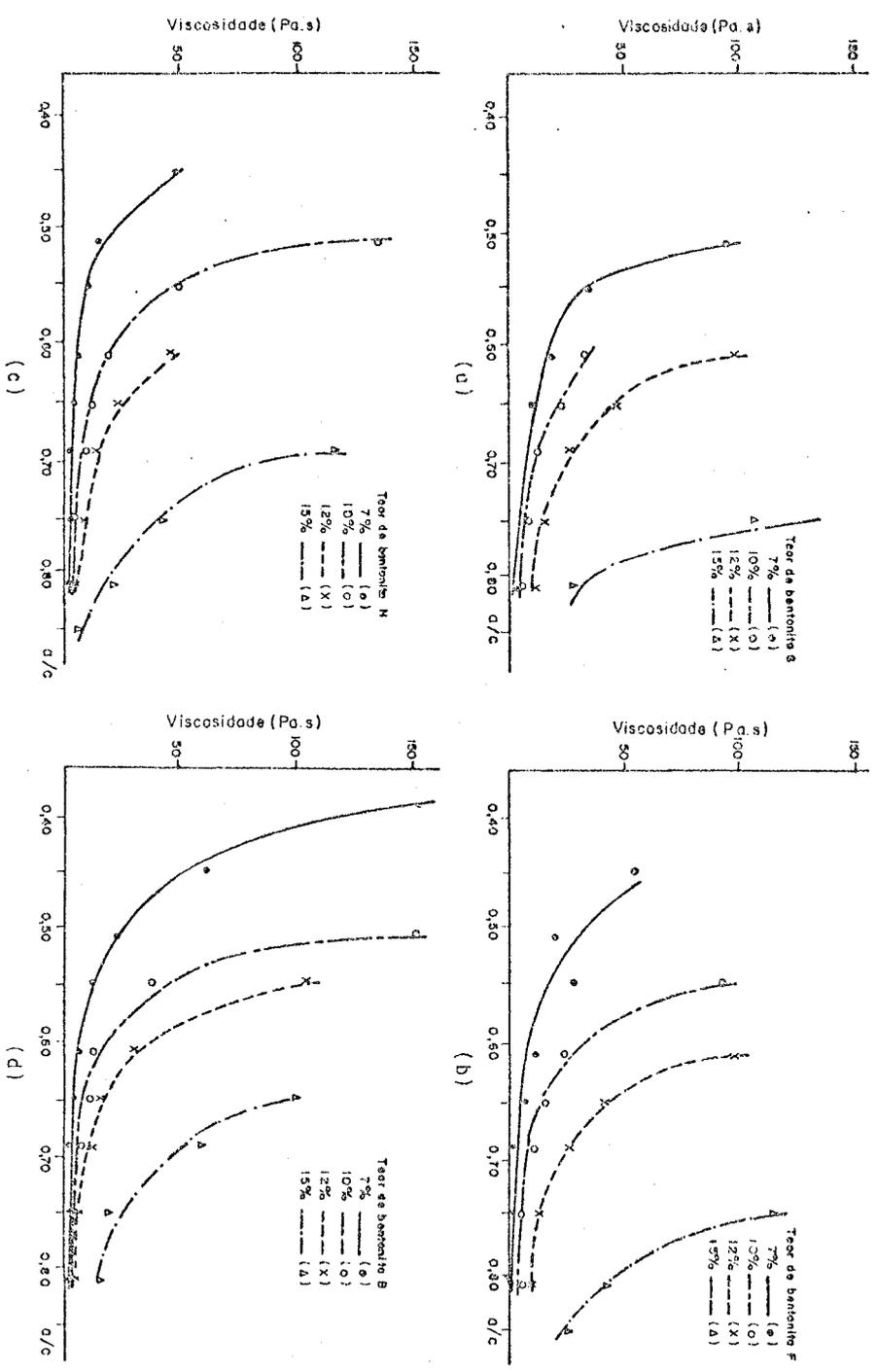
TABELA 4.1

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS-DE-PROVA
DE CIMENTO (CP 32, 10% DE BENTONITA E 10%
DE SAIS INCORPORADOS)

Relação a/c	Resistência à compressão (MPa)
0,31	25,3
0,35	25,6
0,41	27,0
0,45	18,3
0,51	20,3
0,55	14,9
0,61	15,8
0,65	11,1
0,69	12,2

ENSAIOS DE VISCOSIDADE EM ARGAMASSAS DE CIMENTO, BENTONITA E REJEITO SIMULADO (10% EM PESO DE SAIS INCORPORADOS)

FIGURA 4.1



de ser explicado pelo fato de que uma quantidade de cimento reage com uma determinada quantidade de ãgua. Quando se adiciona a bentonita ela absorve parte desta ãgua de reação, sendo, portanto, necessãria uma quantidade adicional de ãgua para que a mistura seja trabalhãvel.

A Tabela 4.2 mostra os resultados do ensaio de tempo de pega para as misturas selecionadas a partir do ensaio de viscosidade. Para todas as misturas, o tempo de pega esteve dentro dos critãrios estabelecidos, exceto quando se utilizaram 15% de bentonita N no produto. Neste caso, o tempo de pega foi maior que 24 horas, portanto esta mistura foi eliminada para os ensaios seguintes.

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares foram selecionadas as misturas para uma nova etapa de ensaios. A Tabela 4.3 apresenta as misturas selecionadas e os resultados dos ensaios de resistãncia ã compressão por elas apresentados.

4.2 Ensaio para a Determinação da Evolução da Temperatura no Produto

Na Figura 4.2 ã mostrado o aumento da temperatura, em relação ao tempo, para algumas misturas contendo os teores mĩnimo e mãximo de bentonita adicionados ao produto cimento/rejeito.

TABELA 4.2

RESULTADOS DOS TESTES DE TEMPO DE PEGA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO, BENTONITA E REJEITO SIMULADO, TENDO 10% DE SAIS INCORPORADOS (Argamassa com viscosidade de 30 Pa.s)

Bentonita	Teor de bentonita (%)	Relação (a/c)	Tempo de pega (h)
G	7	0,56	6,00
	10	0,62	10,00
	12	0,68	6,00
	15	0,81	10,00
F	7	0,51	6,75
	10	0,60	18,25
	12	0,68	10,25
	15	0,83	9,50
B	7	0,49	1,00
	10	0,56	4,75
	12	0,61	11,50
	15	0,73	10,75
N	7	0,48	3,50
	10	0,58	19,75
	12	0,64	20,00
	15	0,78	>24,00

TABELA 4.3

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS MISTURAS SELECIONADAS PARA OS
ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO (10% de sais incorporados)

Bentonita	Mistura	Quantidade de bentonita (% em peso)	Relação a/c	Resistência à compressão (MPa)
-	B	0	0,35	14,2
G	G7	7	0,56	17,2
	G10	10	0,62	21,0
	G12	12	0,68	25,2
	G15	15	0,81	18,9
F	F7	7	0,51	22,9
	F10	10	0,60	21,0
	F12	12	0,68	20,1
	F15	15	0,83	20,0
N	N7	7	0,48	15,1
	N10	10	0,58	14,4
	N12	12	0,64	10,9
B	B7	7	0,49	10,9
	B10	10	0,56	18,5
	B12	12	0,61	14,3
	B15	15	0,73	10,0

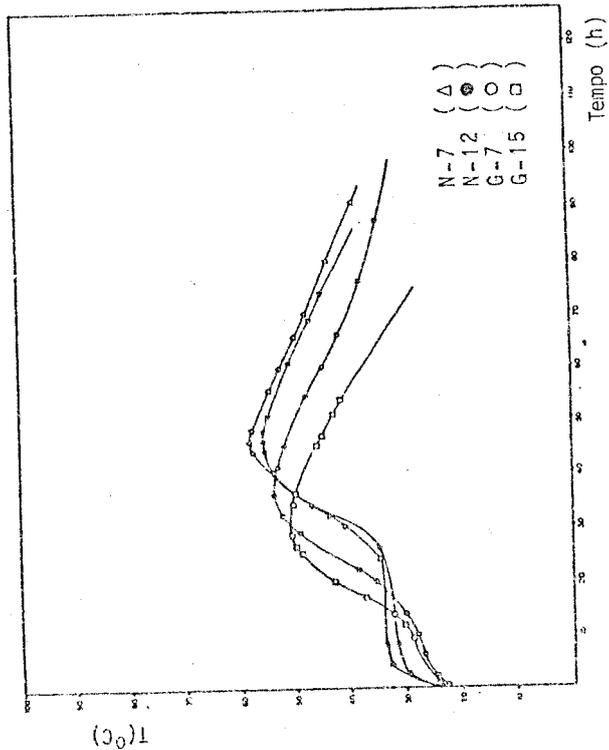
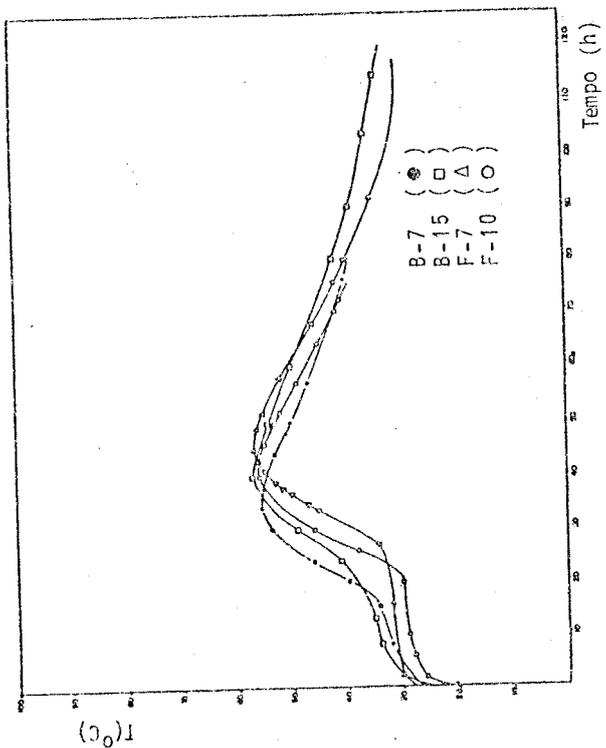


FIGURA 4.2
DESENVOLVIMENTO DA TEMPERATURA COM O TEMPO DURANTE A PEGA DO PRODUTO CIMENTADO
(Cimento, Rejeito Simulado, Bentonita)

As quantidades relativas de césio lixiviado a partir dos diferentes espécimes, em função do tempo, são apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4, sendo V o volume de amostra.

As taxas de lixiviação (TDL) do césio calculadas pela equação [56]

$$R_n = \frac{a_n}{A_0 \cdot F \cdot t_n \cdot \rho}, \quad (4.1)$$

onde

$$R_n = \text{TDL (m/s)},$$

a_n = massa do constituinte lixiviado durante cada intervalo de lixiviação (kg),

A_0 = concentração do constituinte inicialmente presente no espécime (fração em massa),

$F=S$ = área superficial exposta do espécime (m^2),

t_n = duração de cada período de renovação do lixiviante (s),

ρ = densidade do espécime (kg/m^3),

foram locadas "versus" t, que é o tempo de lixiviação acumulado(s) (Figuras 4.5 e 4.6).

A partir destes gráficos e, de acordo com as recomendações da norma ISO, foram calculadas as TDLs destas misturas, que são apresentadas na Tabela 4.4.

Pelos gráficos, observa-se que a adição de bentonita, em qualquer quantidade, fez decrescer a liberação de césio. As misturas que apresentaram os melhores resultados com menores TDLs, ou seja, retiveram a maior quantidade de césio, foram aquelas que continham 10 e 12% de bentonita G. Porém to

Observa-se que as quatro bentonitas apresentaram comportamento semelhante, sendo que as temperaturas máximas estiveram entre 50^oC e 60^oC e o tempo necessário para que estas fossem alcançadas, entre 30 e 45 horas. Comparando-se com a Figura 3.10 verifica-se que estas temperaturas são menores que as alcançadas, nos ensaios realizados no KfK (RFA), onde a bentonita foi também utilizada como aditivo. Poder-se-ia explicar tal comportamento pelo tipo de cimento utilizado, que, no caso do KfK, foi o de alta resistência inicial [59]. Este cimento tem como propriedade principal uma aceleração das reações de hidratação, o que fornece um alto calor de hidratação que, pelas condições do teste, vai refletir num aumento da temperatura.

O menor gradiente de temperatura tende a favorecer o produto solidificado. Realmente, a inspeção visual mostrou a inexistência de trincas e fissuras nas amostras.

4.3 Ensaio de Lixiviação com Traçador Inativo

Este ensaio, como já foi dito, foi realizado, segundo o método sugerido pela ISO (vide Apêndice A) [56], em todas as amostras selecionadas nos ensaios preliminares.

Na segunda semana de execução do ensaio, os espécimes que continham 12 e 15% de bentonita F não resistiram à ação da água e romperam-se, tendo sido, portanto, eliminados para os testes com traçadores ativos.

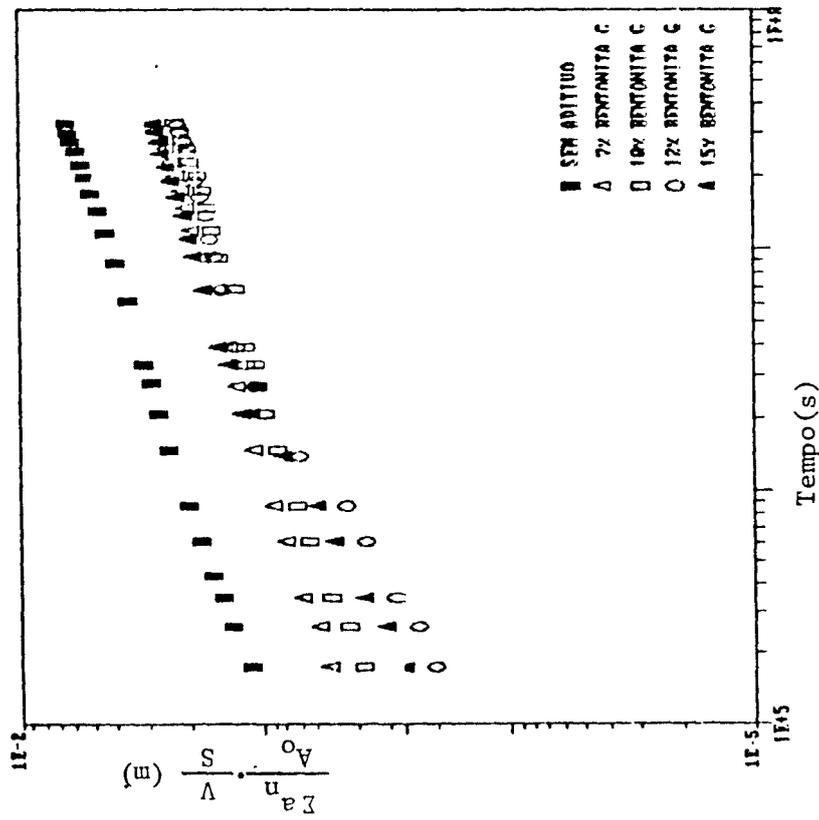
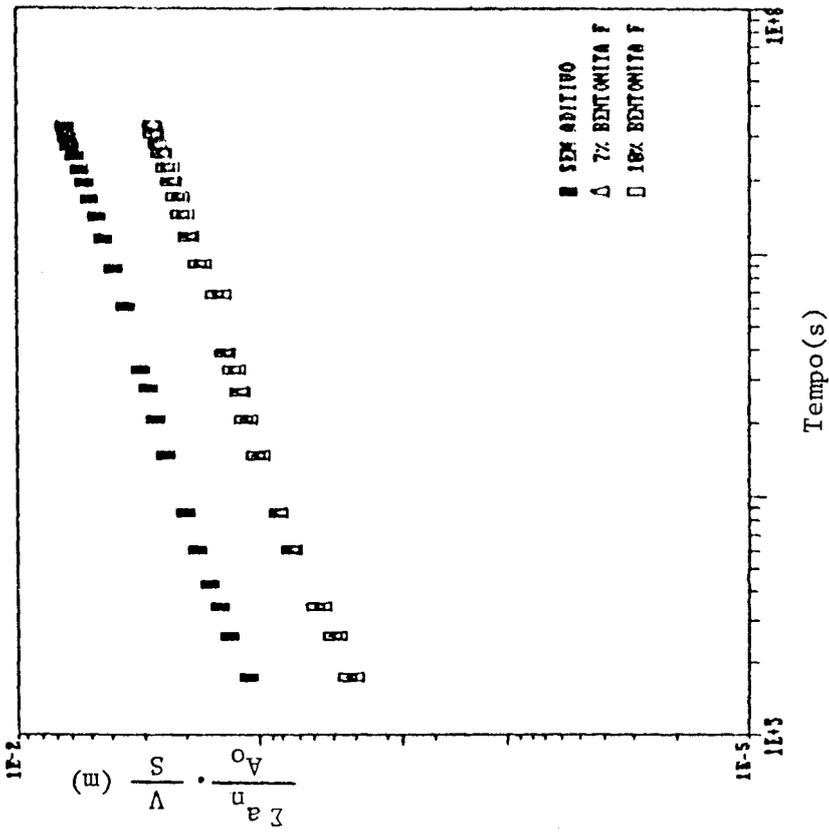


FIGURA 4.3
 QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO INATIVO LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO (ISO).
 PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)

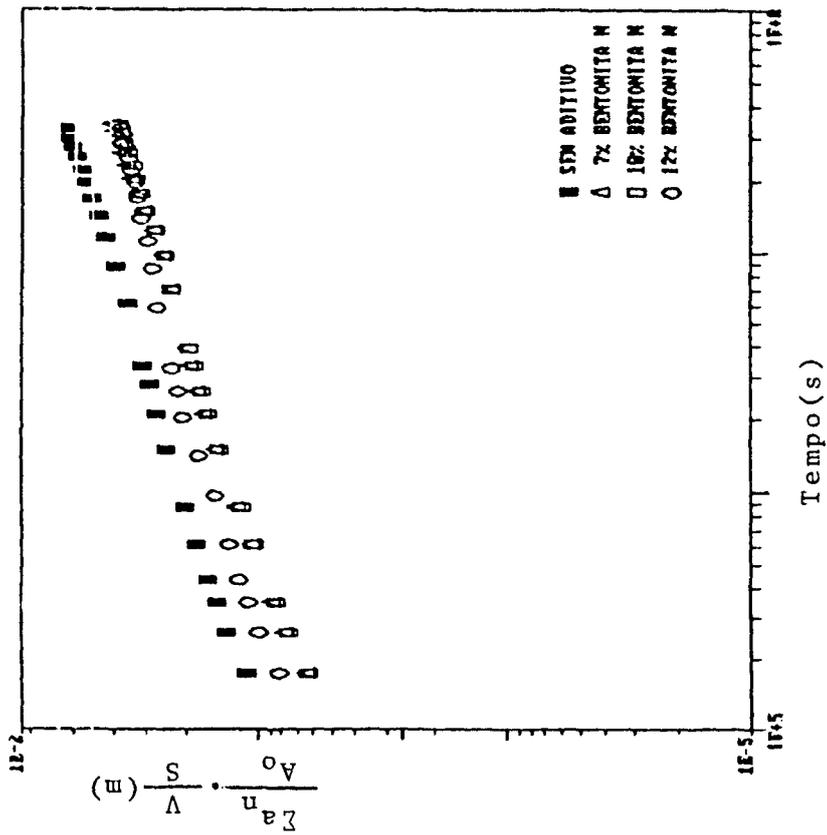
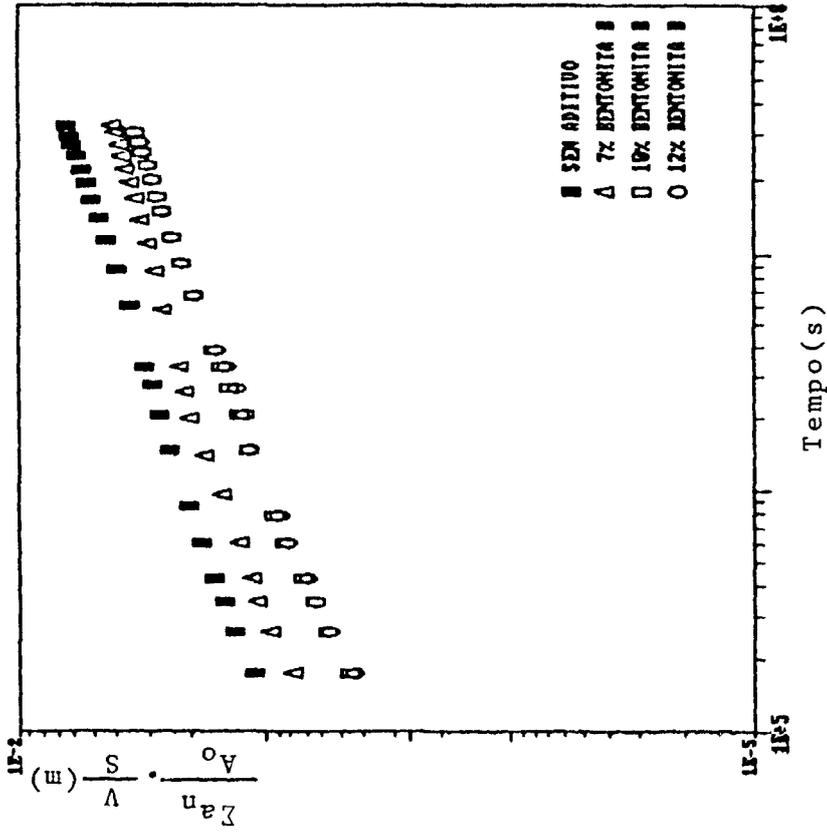


FIGURA 4.4

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO INATIVO LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO (ISO).
PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)

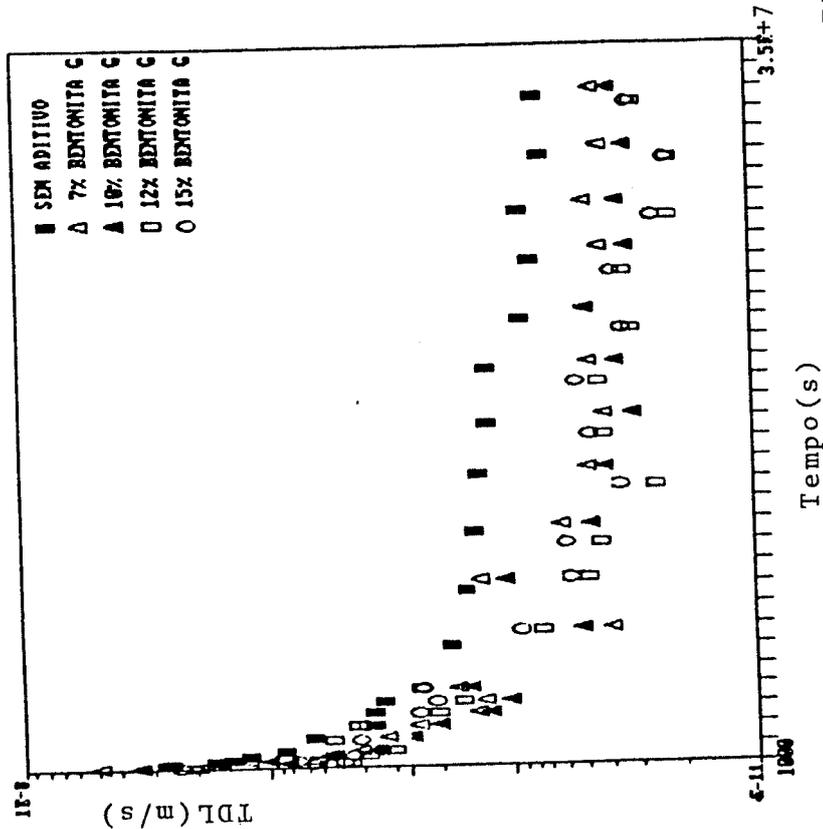
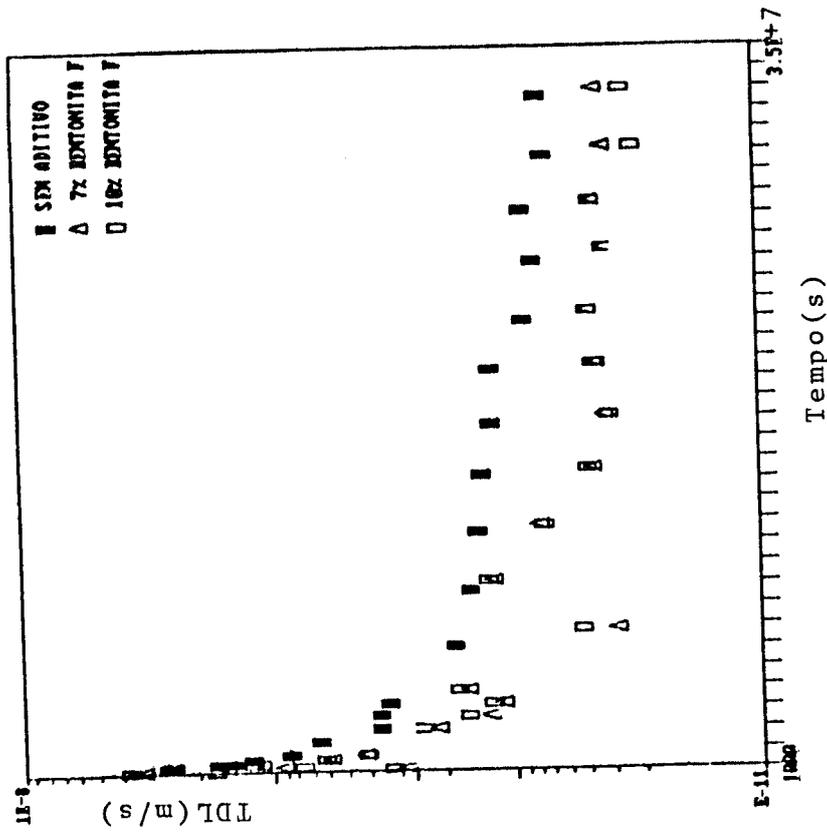


FIGURA 4.5

TAXA DE LIXIVIAÇÃO DE CÉSIO INATIVO "VERSUS" TEMPO. ENSAIO ISO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)

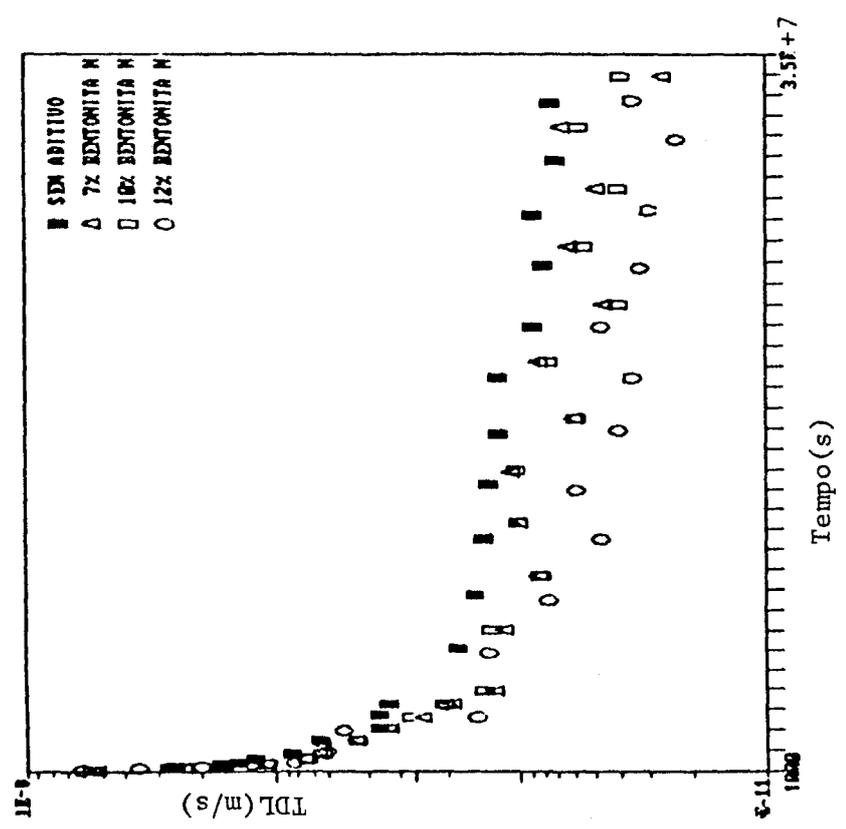
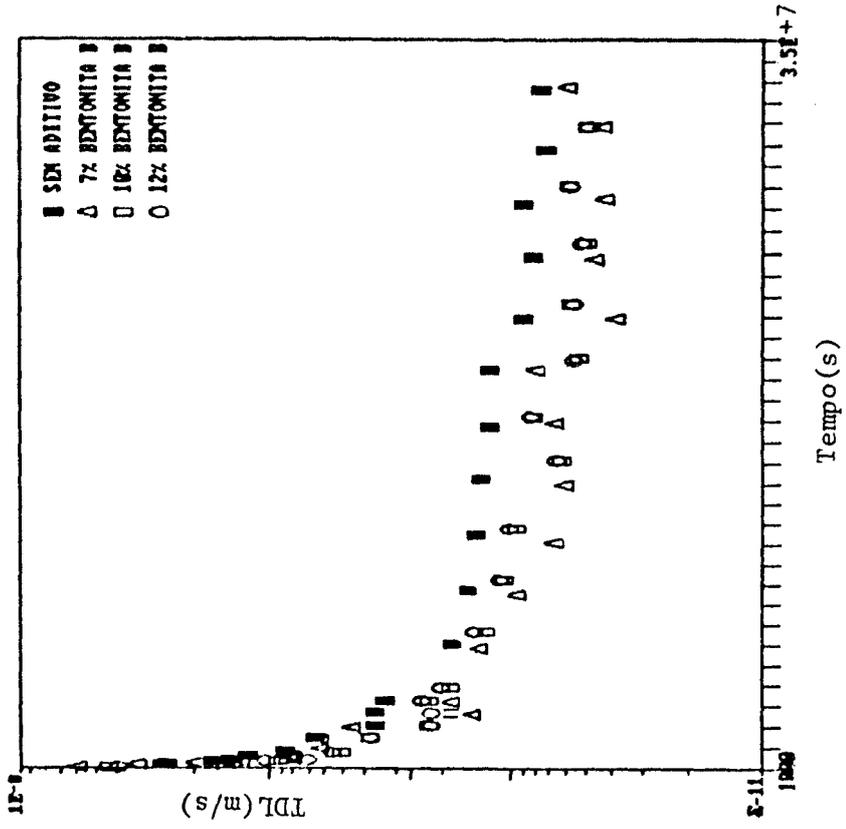


FIGURA 4.6

TAXA DE LIXIVIAÇÃO DE CÉSIO INATIVO "VERSUS" TEMPO. ENSAIO ISO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)

TABELA 4.4

TAXAS DE LIXIVIAÇÃO CALCULADAS SEGUNDO O MÉTODO ISO [56]
PARA OS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR INATIVO (CÉSIO)
À TEMPERATURA AMBIENTE

BENTONITA	MISTURA	% DE BENTONITA	TDL (m/s)
-	B	-	8,1 E-11
G	G7	7	4,3 E-11
	G10	10	3,6 E-11
	G12	12	2,7 E-11
	G15	15	3,0 E-11
F	F7	7	4,3 E-11
	F10	10	4,2 E-11
N	N7	7	4,9 E-11
	N10	10	4,6 E-11
	N12	12	3,5 E-11
B	B7	7	4,4 E-11
	B10	10	5,3 E-11
	B12	12	5,3 E-11

dos os resultados apresentaram-se na mesma ordem de grandeza, podendo-se dizer que, nas condições deste ensaio, o comportamento das quatro bentonitas, em relação à retenção de césio, foi semelhante. Portanto, todas as amostras foram selecionadas para os testes com traçadores ativos.

Uma dificuldade, que se apresenta neste tipo de ensaio, é a análise do césio inativo nos estágios finais de troca de lixiviante, onde a concentração de traçador é muito baixa, diminuindo a precisão dos resultados.

Na análise de césio pelo método de absorção atômica o erro é de 20 a 50% para concentrações entre 0,05 a 0,10 mg/l, de 10 a 20% entre 0,10 e 1,0 mg/l e para concentrações acima de 1,0 mg/l o erro é de, no máximo, 10% [9].

Comparando-se as quantidades relativas de césio lixiviadas no final de um ano de ensaio (Tabela 4.5), observa-se que enquanto somente cerca de 32% do césio é retido nas amostras sem aditivo, 58 a 76% deste elemento pode ser mantido na matriz com a adição da bentonita. Além disto, nota-se, também, que o aumento da quantidade de bentonita no produto fez diminuir a quantidade de césio lixiviado, exceto no caso da adição de 15% de bentonita G. Isto poderia ser explicado pelo aumento da relação a/c (0,83), o que tenderia a formar um produto mais poroso, facilitando, desta forma, a liberação do césio durante o ensaio de lixiviação.

TABELA 4.5

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO INATIVO LIBERADO APÓS UM ANO DE LIXIVIAÇÃO EM ÁGUA DESTILADA (CP32, rejeito simulado, 10% de sais incorporados, temperatura ambiente, norma ISO)

Bentonita	Quantidade de bentonita adicionada (%)	Quantidade de césio total lixiviado (%)
-	-	67,6
G	7	28,6
	10	24,3
	12	23,7
	15	28,9
F	7	30,5
	10	28,6
N	7	42,4
	10	41,7
	12	40,1
B	7	42,4
	10	36,3
	12	36,4

4.4 Ensaio de Lixiviação com Traçador Ativo

Foram realizados dois ensaios de lixiviação com traçador ativo, um à temperatura ambiente e um a 70°C. O ensaio acelerado a 70°C possibilita uma rápida comparação entre as misturas, o que facilita a seleção das melhores. Este ensaio é realizado também nos laboratórios do KfK (Kernforschungszentrum Karlsruhe - RFA), o que possibilita uma intercomparação de resultados.

Serão inicialmente apresentados e analisados os resultados obtidos no ensaio acelerado (70°C) e a seguir os obtidos à temperatura ambiente.

4.4.1 Ensaio acelerado

Nas Figuras 4.7 e 4.8 foram locadas as quantidades relativas de césio-137 lixiviado $\{(\sum a_n/A_0).(V/S)\}$ em função do tempo. Em todos os gráficos observa-se, como no ensaio com traçador inativo, a eficiência da adição da bentonita na retenção do césio, isto é, à medida que se aumenta a quantidade deste aditivo menos césio é liberado para a água de lixiviação.

Para a análise do mecanismo desta lixiviação, locou-se a fração acumulada de césio lixiviado "versus" \sqrt{t} (Figuras 4.9 e 4.10), havendo uma boa correlação entre os dados e a forma mais simples da equação da difusão, vide Apêndice B [17,36,61,62] que é dada por:

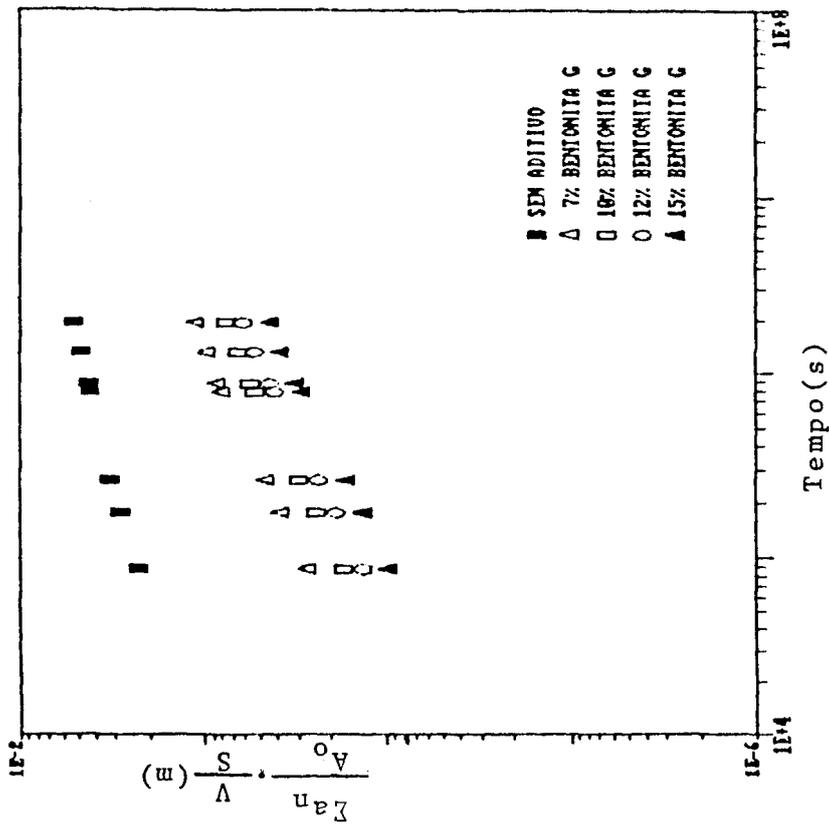
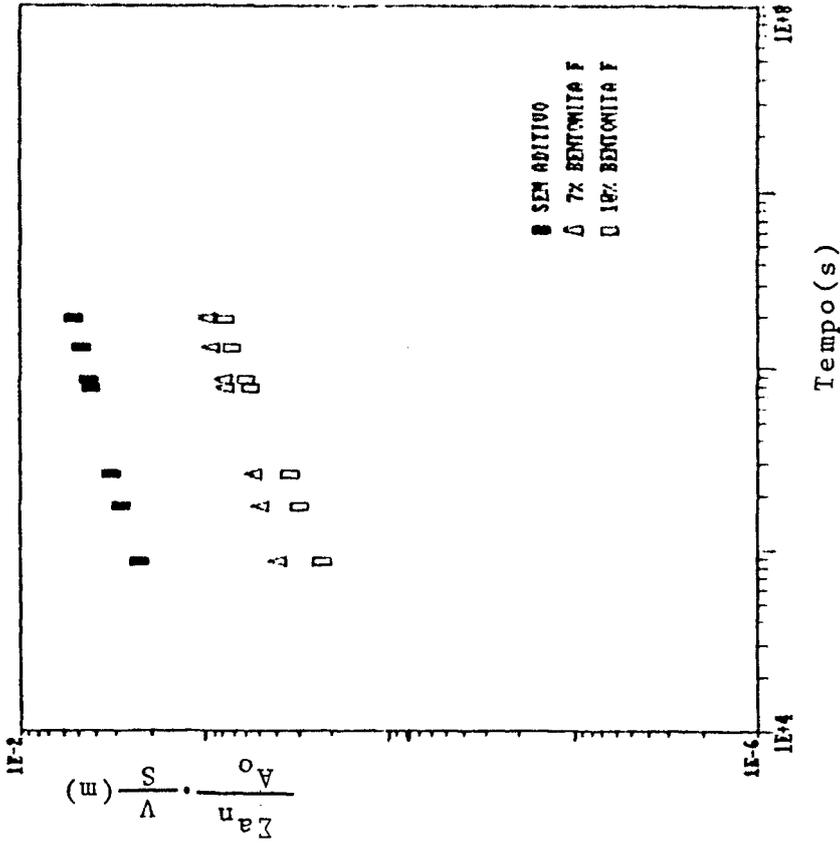


FIGURA 4.7

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)

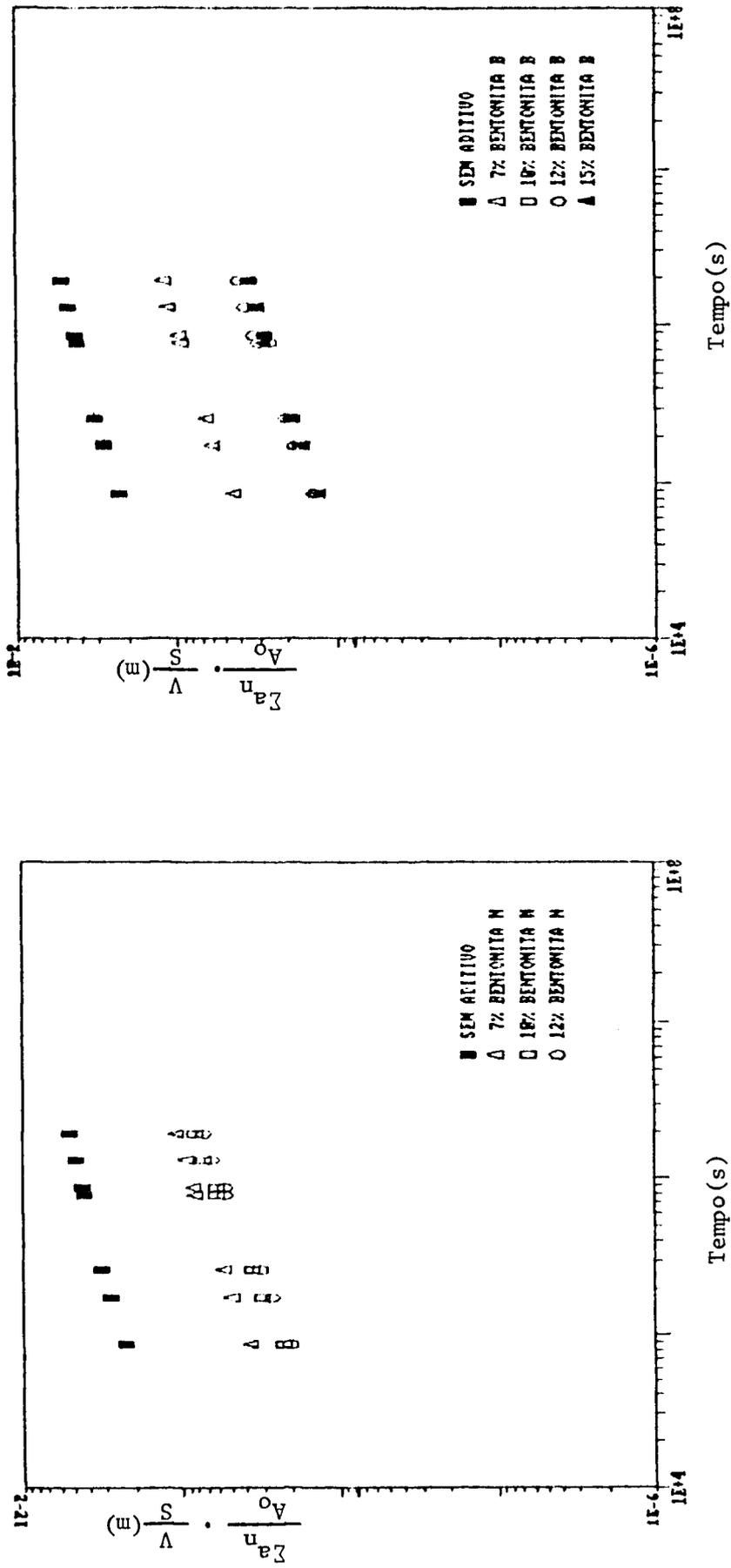


FIGURA 4.8

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO. PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)

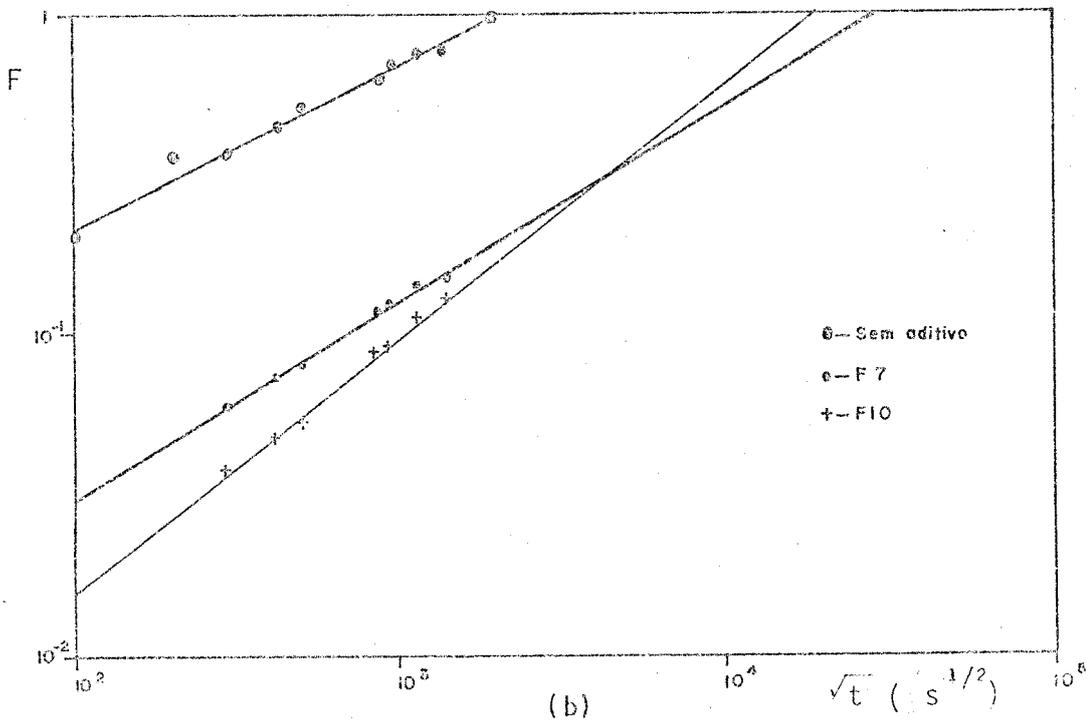
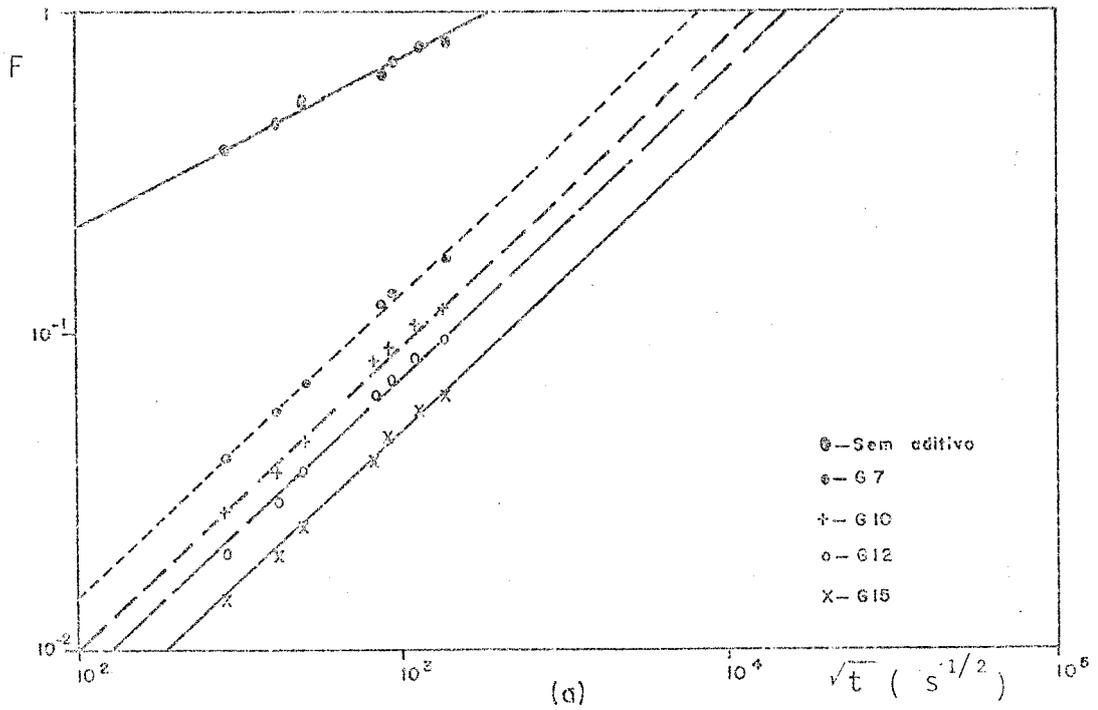


FIGURA 4.9

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIXIVIADO EM FUNÇÃO DE \sqrt{t} .
PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (C OU
F). ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO.

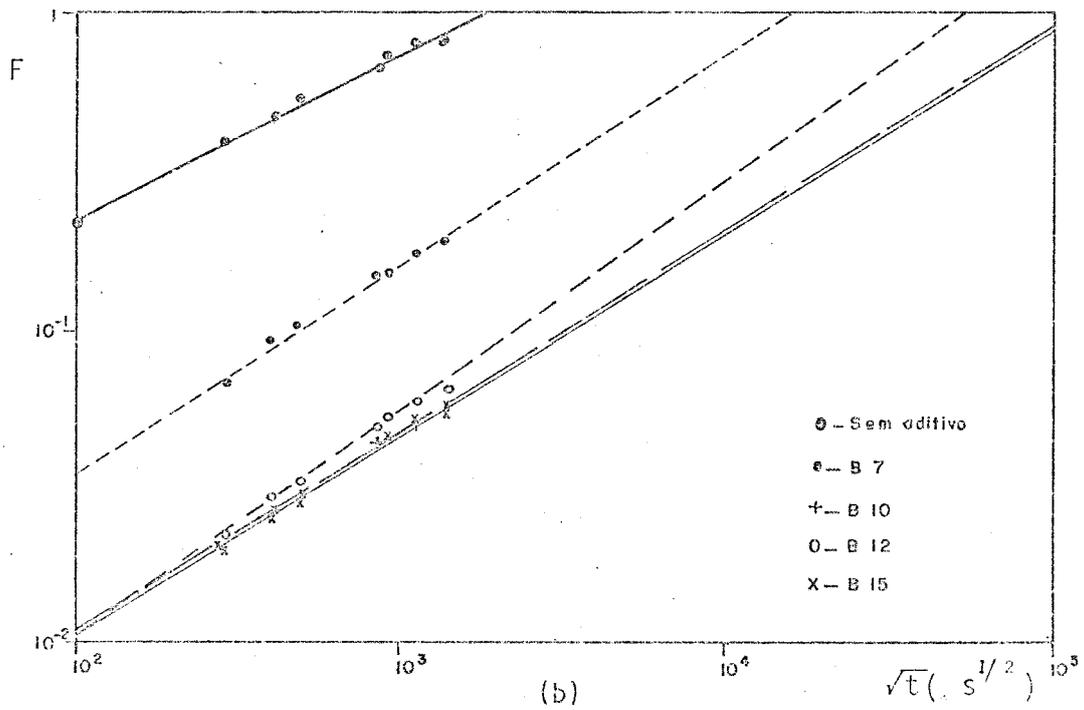
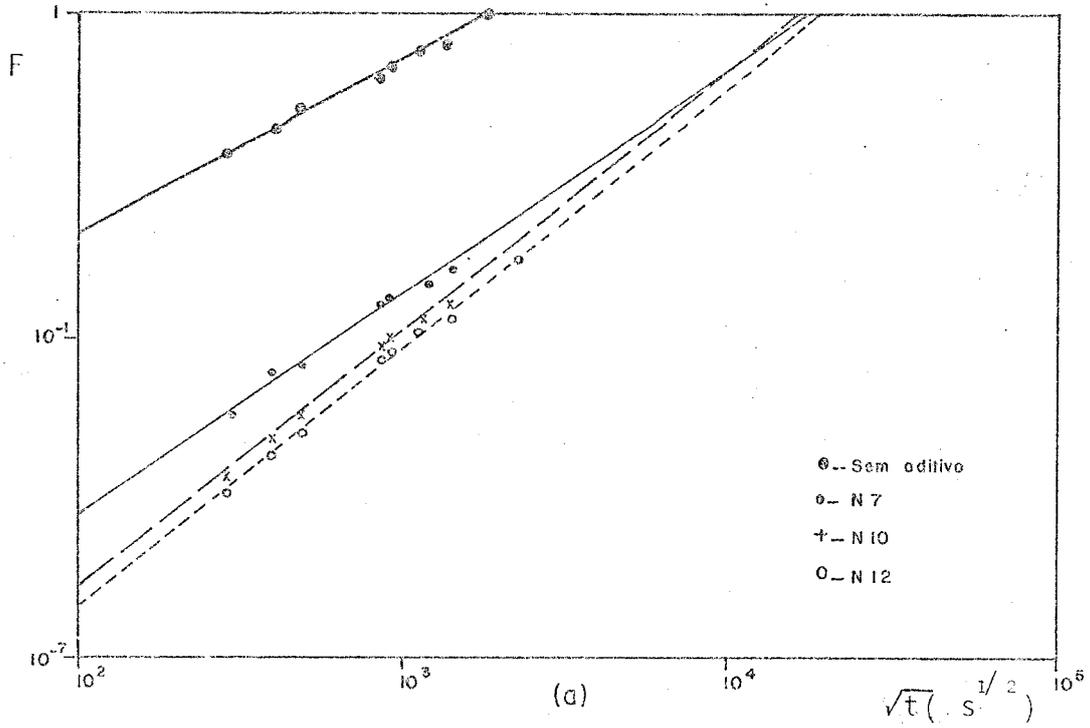


FIGURA 4.10
QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIXIVIADO EM FUNÇÃO DE \sqrt{t} .
PRODUTOS DE CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU
B). ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO ACELERADO.

$$F = \frac{2 \cdot S \cdot \sqrt{D \cdot t}}{V \cdot \sqrt{\pi}} \quad (4.2)$$

onde,

F = fração acumulada de césio lixiviado,

S = área superficial do espécime exposta ao lixivante (m²),

D = coeficiente de difusão (m²/s),

t = tempo (s),

V = volume do espécime (m³).

Então pode-se calcular D através da equação

$$D = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot V^2}{4 \cdot S^2} \quad (4.3)$$

onde m é a inclinação da reta dada pelo gráfico F "versus" \sqrt{t} .

Na Tabela 4.6 são mostrados os coeficientes de difusão das misturas para este ensaio, sendo estes valores comparáveis aos obtidos em ensaios realizados na RFA, onde também foi utilizada bentonita (vide Tabela 3.4). Observa-se a melhor eficácia das bentonitas G (adição de 12 e 15%) e B (adição de 10, 12 e 15%), uma vez que apresentaram os menores coeficientes de difusão e portanto liberaram a menor quantidade de césio durante o período de amostragem (Tabelas 4.6 e 4.7).

De um modo geral, a adição da bentonita decresceu o coeficiente de difusão de uma ou duas ordens de grandeza, em relação à mistura sem aditivo. Além disso observou-se também que à medida que maior quantidade de bentonita é adicionada, menor é o coeficiente de difusão, ou seja, melhor é a retenção do césio, como já foi observado nos ensaios com traçador inativo.

TABELA 4.6

COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA Cs-137 EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE ESPÉCIMES CILÍNDRICOS À TEMPERATURA DE 70°C EM ÁGUA DESTILADA (CP32, rejeito simulado, 10% de sais incorporados)

Bentonita	Mistura	% de bentonita	D (m ² /s)
-	B	0	4,9 E-12
G	G7	7	4,6 E-13
	G10	10	2,4 E-13
	G12	12	1,5 E-13
	G15	15	7,2 E-14
F	F7	7	2,5 E-13
	F10	10	2,2 E-13
N	N7	7	3,0 E-13
	N10	10	2,4 E-13
	N12	12	1,9 E-13
B	B7	7	3,6 E-13
	B10	10	3,3 E-14
	B12	12	4,9 E-14
	B15	15	3,1 E-14

TABELA 4.7

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIBERADO APÓS 22 DIAS DE ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO A 70°C EM ÁGUA DESTILADA (CP32, rejeito simulado, 10% de sais incorporados)

Bentonita	Quantidade de bentonita adicionada (% em peso)	Quantidade de césio liberado (%)
-	-	81,3
G	7	17,2
	10	12,2
	12	9,7
	15	6,7
F	7	15,5
	10	12,7
N	7	16,7
	10	13,3
	12	11,6
B	7	18,8
	10	5,6
	12	6,6
	15	5,4

4.4.2 Ensaio de lixiviação à temperatura ambiente

Todas as amostras foram submetidas a este ensaio, cujas condições são mais próximas das reais.

As quantidades relativas de césio lixiviado em função do tempo para este ensaio são mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12. Comportamento semelhante ao observado nos ensaios anteriores foi verificado também para este ensaio, ou seja, a adição de bentonita fez decrescer a lixiviação, sendo esta cada vez menor à medida que se aumentava a sua quantidade no produto.

Tentou-se fazer uma análise do mecanismo que é responsável pela lixiviação, da mesma forma descrita no item anterior, isto é, considerando a difusão como principal responsável pela liberação do césio, porém não foi obtida uma boa correlação. Observa-se que há uma maior liberação nas primeiras etapas de troca, o que muitos autores atribuem a um fenômeno de lavagem da superfície exposta [19,20,21], ou seja o césio que se encontra na superfície e que não está fixado à matriz é retirado facilmente pelo lixivante.

Nas etapas seguintes observa-se que a liberação é mais lenta, o que indica que, além da difusão, outros processos podem ter influenciado na lixiviação. Um deles pode ter sido a absorção do césio pela argila.

Sabe-se que as bentonitas apresentam uma grande capacidade de troca iônica. Os resultados dos ensaios realizados para a determinação desta capacidade em relação ao césio são apresentados na Tabela 4.8 e na Figura 4.13. Nota-se que no experimento preparado com bentonita, água destilada e

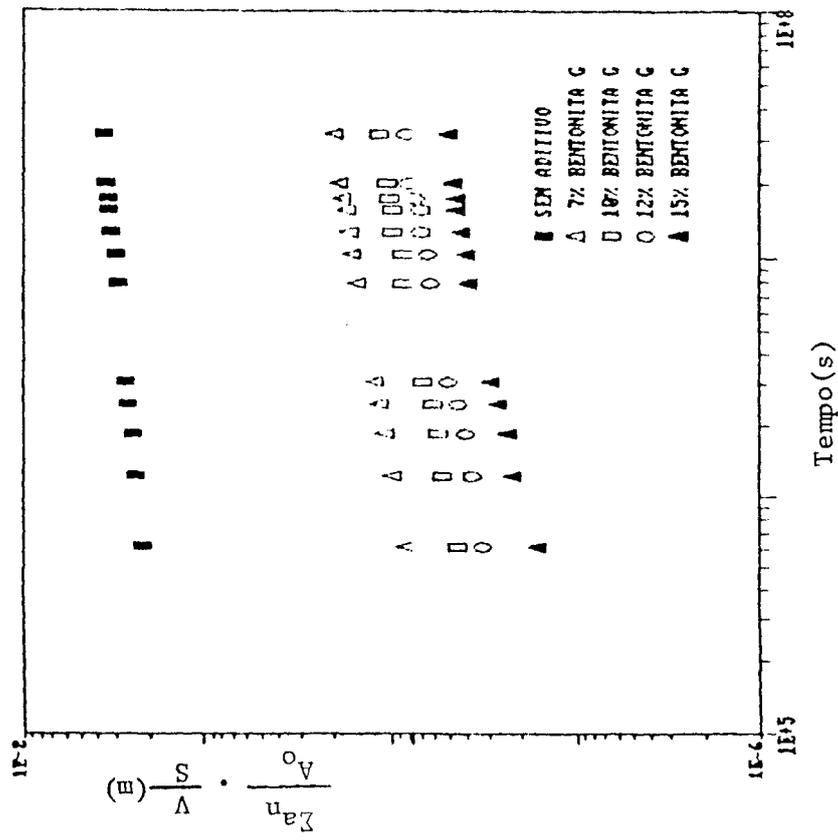
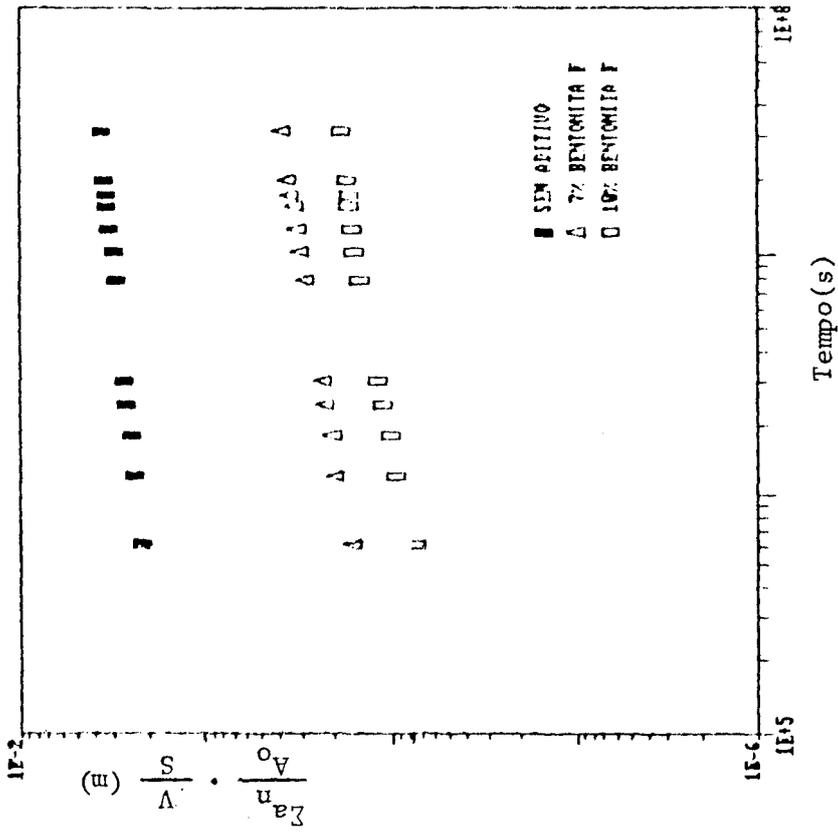


FIGURA 4.11

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE. CORPOS-DE-PROVA CONFECCIONADOS COM CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (G OU F)

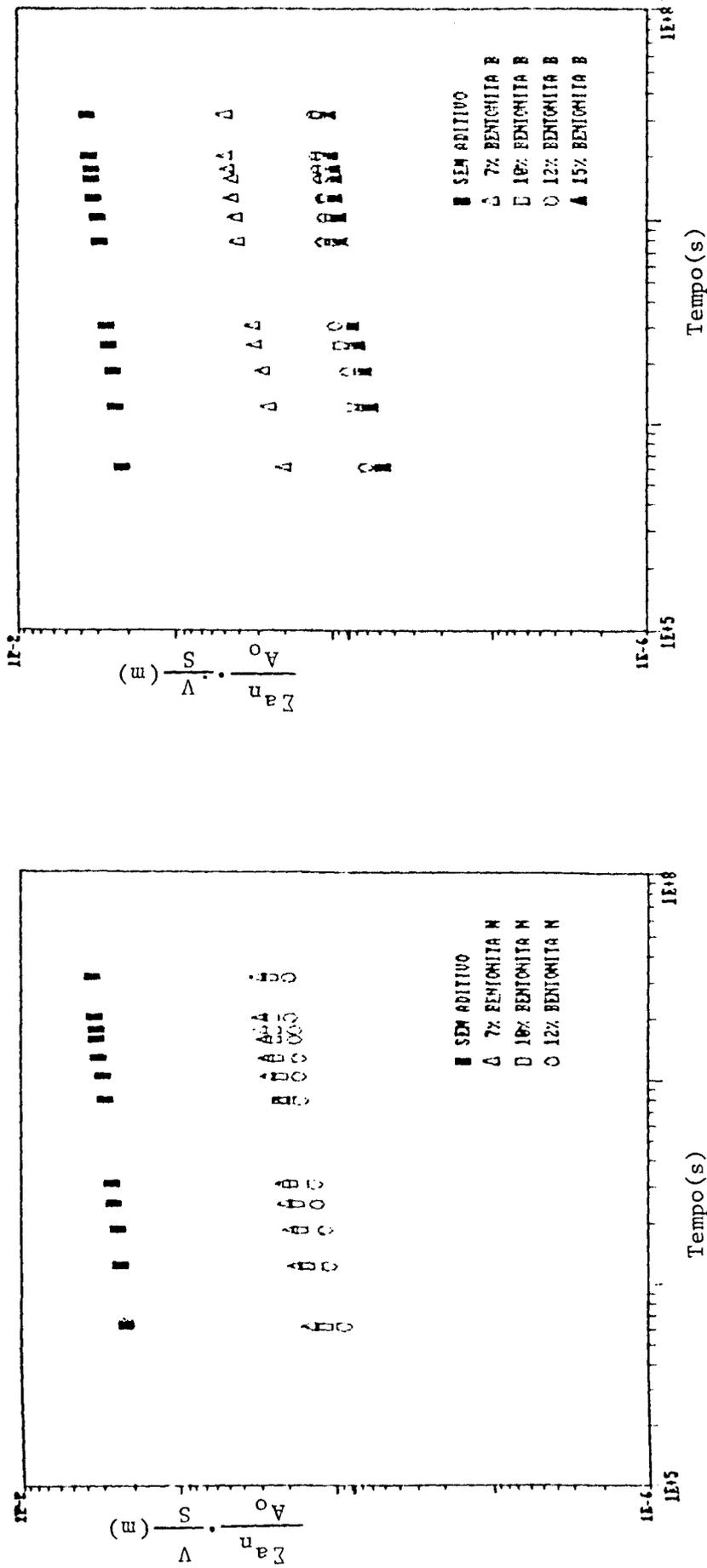


FIGURA 4.12

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO A
 TEMPERATURA AMBIENTE. CORPOS-DE-PROVA CONFECCIONADOS COM CIMENTO,
 REJEITO SIMULADO E BENTONITA (N OU B)

TABELA 4.8

QUANTIDADE DE CÉSIO ABSORVIDO PELA BENTONITA PURA E PELO PRODUTO BENTONITA E CIMENTO EM CONTATO COM ÁGUA DESTILADA

Matriz	Quantidade de césio adicionado (g)	Quantidade de césio absorvido	
		(g)	(%)
Bentonita G pura ¹	1,4 E-2	1,36 E-2	97,4
	1,4 E-3	1,37 E-3	98,2
	1,4 E-4	1,38 E-4	98,5
	1,4 E-5	1,39 E-5	99,2
	1,4 E-6	1,40 E-6	99,7
Bentonita G + cimento ²	1,3 E-2	1,20 E-3	9,0
	1,3 E-3	2,40 E-4	18,8
	1,3 E-4	3,44 E-5	26,5
	1,4 E-5	6,47 E-6	46,2
	1,0 E-6	6,15 E-7	61,5
Bentonita B pura ¹	1,4 E-2	1,36 E-2	96,8
	1,4 E-3	1,38 E-3	98,6
	1,4 E-4	1,39 E-4	99,0
	1,4 E-5	1,39 E-5	99,2
	1,4 E-6	1,40 E-6	99,9
Bentonita B + cimento ²	1,3 E-2	1,50 E-3	11,5
	1,3 E-3	3,51 E-4	37,0
	1,3 E-4	4,10 E-5	31,5
	1,4 E-5	5,74 E-6	41,0
	1,0 E-6	5,74 E-7	57,4

¹ Ensaios realizados com 1g de bentonita.

² Ensaios realizados com 5g de produto contendo 7% de bentonita.

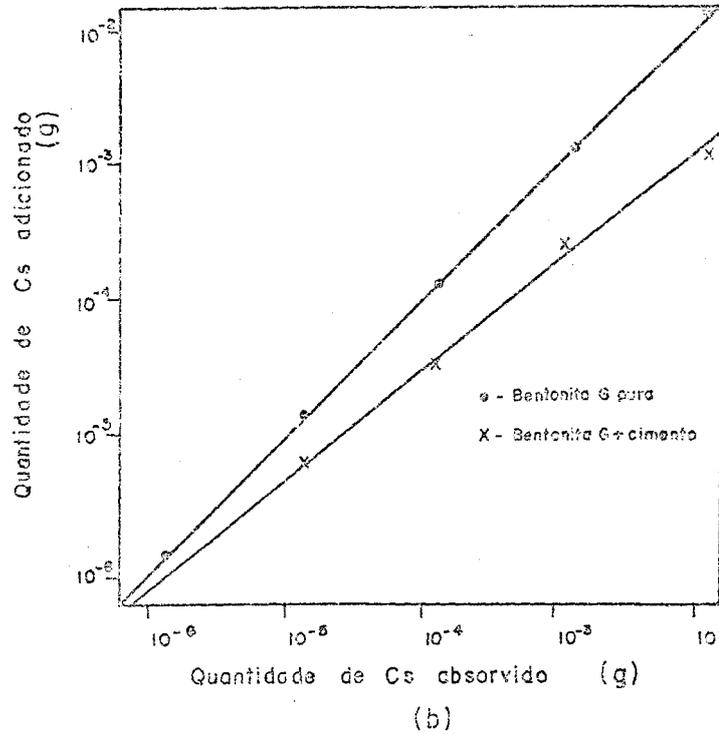
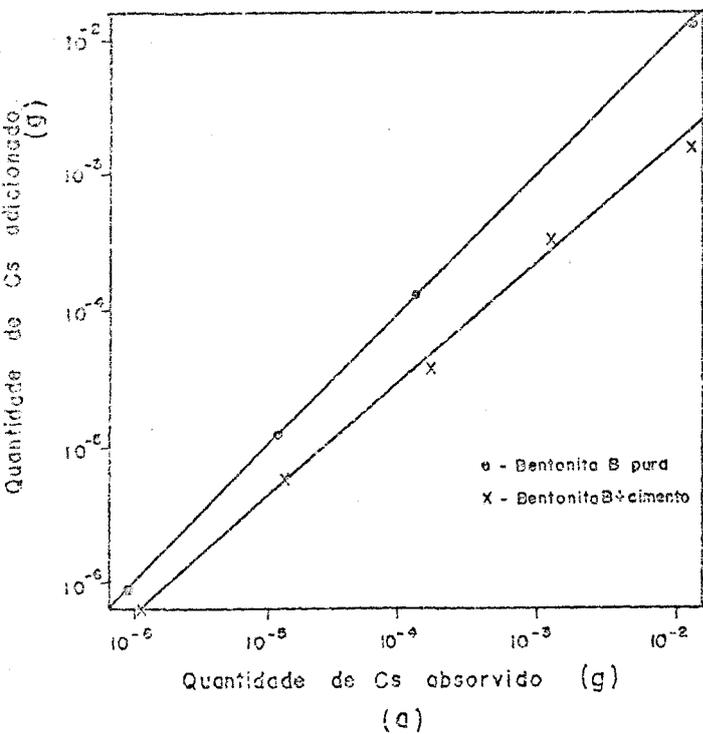


FIGURA 4.13

COMPARAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CÉSIO ABSORVIDO PELA BENTONITA PURA (B OU G) E PELO PRODUTO CIMENTO, REJEITO SIMULADO E BENTONITA (B OU G)

césio, quase todo o traçador foi absorvido pela argila (Tabela 4.8), mesmo quando quantidades maiores deste elemento foram adicionadas. Porém, quando se repetiu o experimento com a mistura cimento/bentonita, esta capacidade de absorção foi bastante diminuída. Esta redução na capacidade de absorção de césio pode ser explicada pela concorrência existente entre os íons presentes no cimento e o césio, em relação às posições de troca da bentonita.

A Tabela 4.9 apresenta as quantidades relativas de Cs-137 liberado após 300 dias de ensaio à temperatura ambiente. Neste período cerca de 58% deste radionuclídeo foi liberado pela mistura sem aditivo, com a adição da bentonita esta quantidade decresceu para aproximadamente 8,0%, no pior dos casos, chegando a 0,8%, que é o melhor resultado. Novamente aqui as bentonitas G e B mostraram-se mais efetivas nas proporções de 10 a 15%.

TABELA 4.9

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIBERADO NOS TESTES DE LIXIVIAÇÃO COM TRAÇADOR ATIVO À TEMPERATURA AMBIENTE APÓS 300 DIAS DE ENSAIO. ESPÉCIMES CILÍNDRICOS, LIXIVIADOS COM ÁGUA DESTILADA (CP32, rejeito simulado, 10% de sais incorporados)

Bentonita	Mistura	% de bentonita	Quantidade de Cs liberado (%)
-	B	-	57,7
G	G7	7	3,07
	G10	10	1,84
	G12	12	1,34
	G15	15	0,79
F	F7	7	5,74
	F10	10	2,97
N	N7	7	4,95
	N10	10	4,27
	N12	12	3,18
B	B7	7	7,60
	B10	10	1,98
	B12	12	2,05
	B15	15	1,59

5. CONCLUSÕES

A cimentação de rejeitos radioativos pode ser feita em sistemas fixos ou móveis, em batelada ou continuamente. Todos estes processos têm como objetivo principal a obtenção de um produto solidificado de boa qualidade, cuja integridade no transporte e na estocagem intermediária e final seja garantida, evitando-se, principalmente, a liberação de radioelementos para o meio ambiente.

A avaliação do produto é feita através de vários ensaios como por exemplo, de resistência à compressão, à corrosão e à lixiviação.

Através dos ensaios de lixiviação são medidas as quantidades de radionuclídeos liberadas, quando amostras do produto (simulado ou real) são colocadas em contato com soluções lixiviantes. Existem vários métodos propostos para estes ensaios e eles são utilizados de acordo com a necessidade e o objetivo de cada pesquisa.

Dois fatores que favorecem a liberação de radioelementos, como o césio, contidos no produto cimentado são a sua porosidade e o fato de não haver reação química ou física entre a matriz e alguns elementos do rejeito. A fim de melhorar a resistência à lixiviação, muitos materiais são adicionados ao produto cimentado, como, por exemplo, as argilas.

Uma das argilas que tem mostrado eficácia na retenção de césio em produtos cimentados de rejeitos radioativos é a bentonita. Para se avaliar quatro bentonitas nacionais disponíveis comercialmente, denominadas G, F, N e B, foram reali

zados diversos ensaios com misturas cimento/rejeito/argila, visando selecionar aquelas que apresentassem melhores resultados, especialmente nos ensaios de lixiviação. As amostras foram preparadas incorporando-se 10% de sais de rejeito simulado e variando-se o teor da argila de 7 a 15%, usando-se o césio como traçador.

Após uma seleção preliminar através de ensaios de resistência à compressão, de viscosidade e de tempo de pega, as misturas foram submetidas a ensaios de lixiviação. As bentonitas G e B apresentaram os melhores resultados nas proporções 10, 12 e 15%, tendo a retenção do césio aumentado de 42 para 98%, no ensaio à temperatura ambiente, e de 9 para 88-94% no ensaio acelerado.

A Figura 5.1 exemplifica o comportamento de amostras, contendo 10% de cada bentonita, submetidas ao ensaio de lixiviação à temperatura ambiente.

Verifica-se que com a adição de bentonita, independentemente do tipo, há um efeito positivo na retenção do césio, em comparação às misturas sem aditivo, efeito este mais pronunciado com o aumento do teor de bentonita. Esta tendência foi verificada tanto à temperatura ambiente quanto a 70°C (Figura 5.2).

Uma comparação com resultados obtidos em outras pesquisas mostram valores e tendências de liberação semelhantes. RUDOLPH [17] fez experimentos adicionando 5, 10 e 20% de uma bentonita alemã e verificou a mesma influência do teor desta argila na retenção do césio (Tabela 3.4). Nos experimentos de HABAYEB [21] na cimentação de diversos rejeitos, usan-

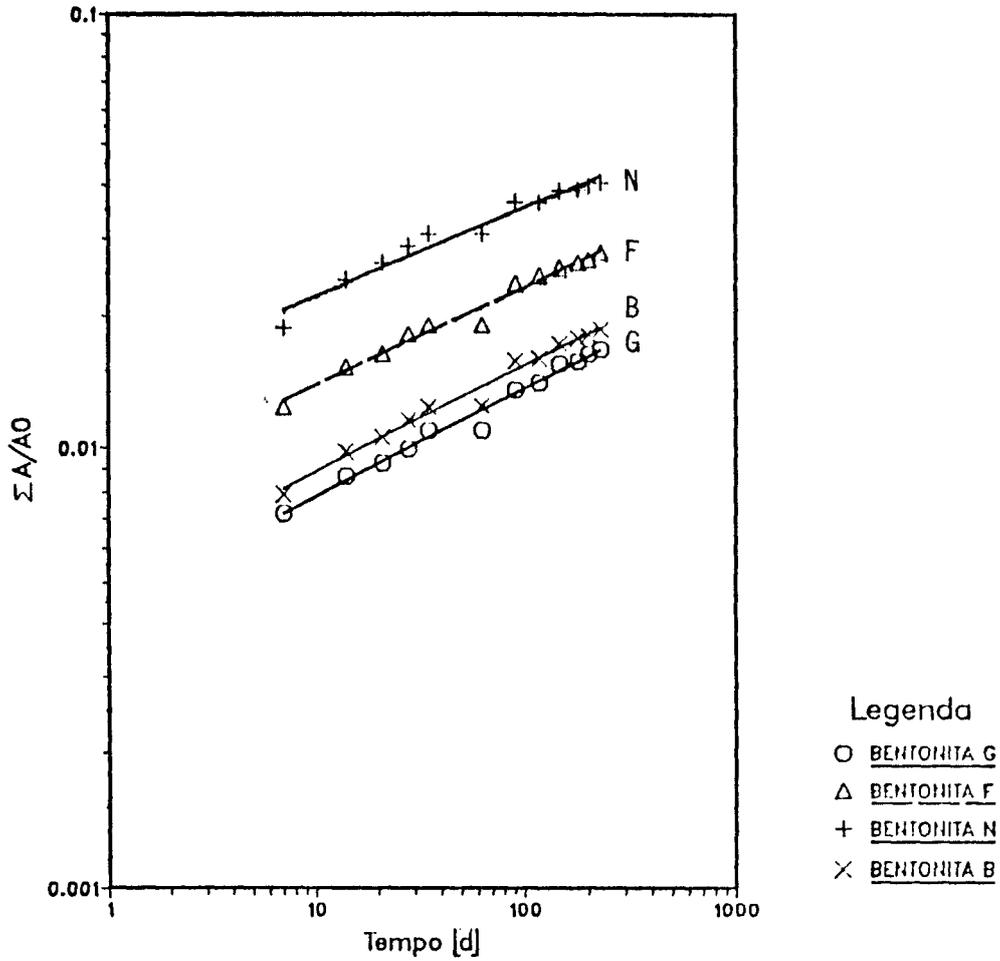


FIGURA 5.1

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO A TEMPERATURA AMBIENTE. CORPOS-DE-PROVA CONTENDO CIMENTO, REJEITO SIMULADO E 10% DE BENTONITA

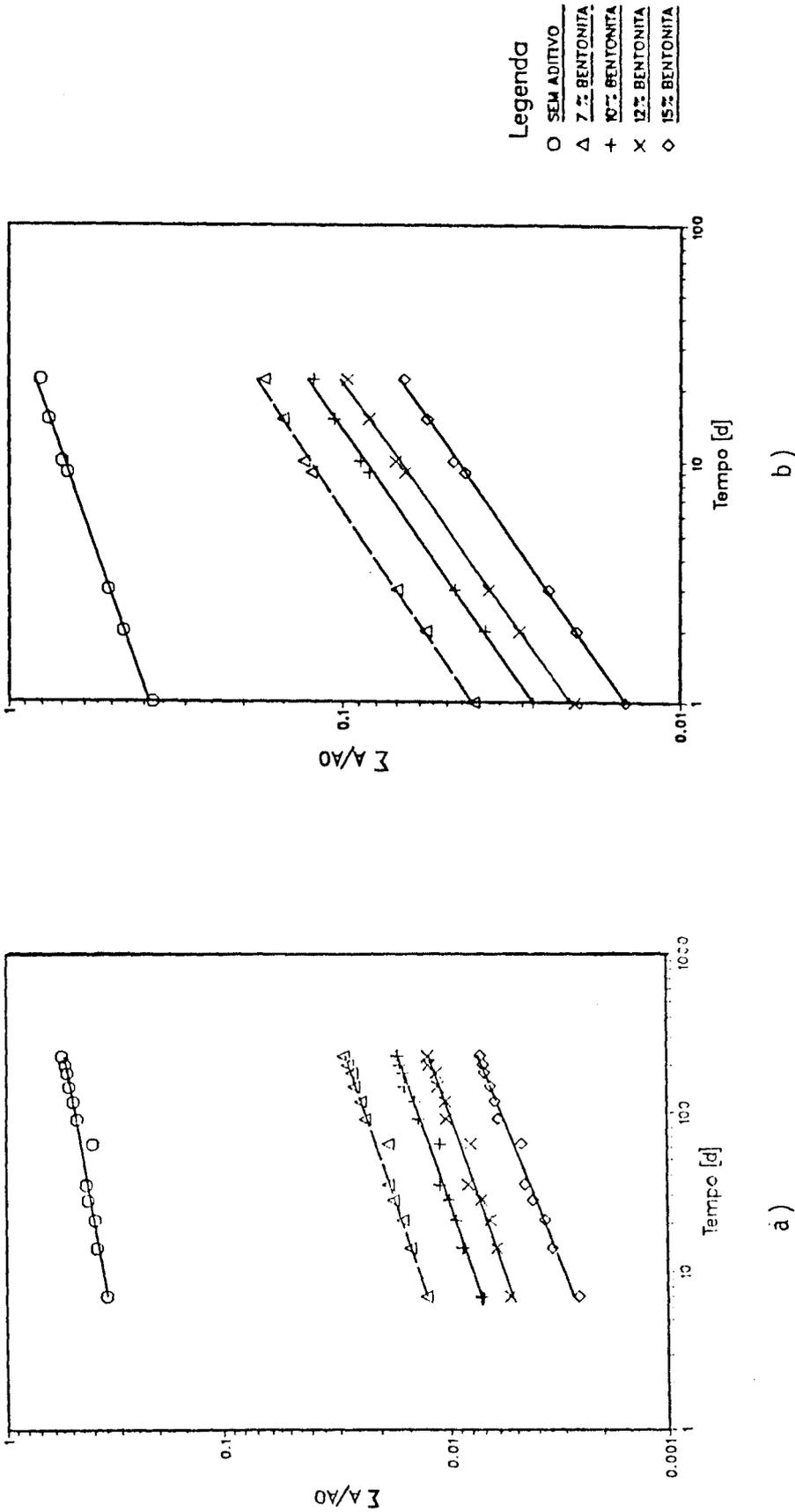


FIGURA 5.2

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO LIBERADO EM ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO PARA MISTURAS DE CIMENTO/REJEITO SIMULADO COM E SEM ADIÇÃO DE BENTONITA (BENTONITA G, ÁGUA DESTILADA) a) ENSAIO À TEMPERATURA AMBIENTE b) ENSAIO ACELERADO (70°C)

do bentonita como aditivo, houve uma redução de 86% para 29% na liberação do césio (no pior caso) e de 46% para 3% (no melhor caso).

Nos ensaios realizados a 70°C, a lixiviação do césio foi maior do que à temperatura ambiente (Figura 5.3 e Tabelas 4.7 e 4.9). As quantidades relativas desse elemento ($\Sigma a_n/A_0$) liberadas no ensaio acelerado (70°C) foram locadas em função de \sqrt{t} (tempo) e obteve-se uma reta, indicando um coeficiente de difusão (D) constante (Figuras 4.9, 4.10 e Tabela 4.6). Neste caso a difusão pode ser considerada o processo dominante na lixiviação do césio, o que era esperado, uma vez que a temperatura acelera esse processo.

Esta influência da temperatura foi também verificada por outros pesquisadores [17, 62, 63, 64]. Por exemplo, na Tabela 3.4 observa-se que o D aumentou de pelo menos uma ordem de grandeza, quando a temperatura foi aumentada.

No ensaio à temperatura ambiente as liberações foram maiores nas primeiras trocas, o que pode ser atribuído a um efeito de lavagem do césio que se encontra na superfície [21, 54, 62, 65]. Em seguida, a liberação torna-se mais lenta com o tempo (Figuras 4.3, 4.4, 4.11 e 4.12). Os dados de $\Sigma a_n/A_0$ destes ensaios foram locados também em função de \sqrt{t} , mas, ao contrário do obtido anteriormente, não se conseguiu uma boa correlação. Isto indica que, além da difusão, pode ter havido outro(s) processo(s) influenciando a lixiviação do césio. Uma hipótese provável é a absorção do césio pelas bentonitas, pois em testes para avaliar esta capacidade, as bentonitas G e B apresentaram ótimos resultados (Tabela

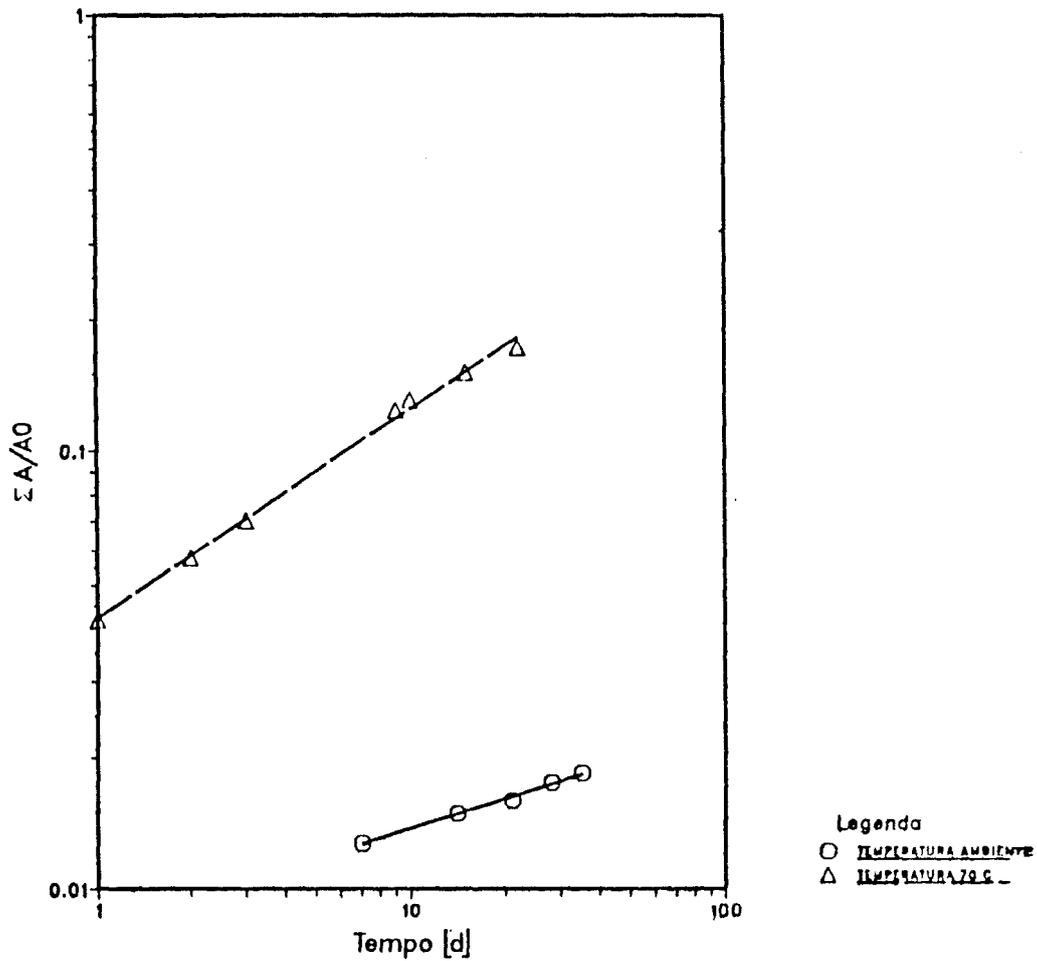


FIGURA 5.3

QUANTIDADE RELATIVA DE CÉSIO 137 LIBERADO EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE E A 70°C. CORPOS-DE-PROVA CONTENDO CIMENTO, REJEITO SIMULADO E 10% DE BENTONITA G

4.8 e Figura 4.13).

Outro fator a ser considerado é que, embora o D não seja constante, o mecanismo de liberação pode ainda ser o difusivo. Isto porque o coeficiente de difusão pode variar com o tempo, pois ele depende da concentração do radioelemento no produto e no lixiviante, que por sua vez é afetada pela frequência de troca deste último. Ele varia também com a porosidade do produto, ou seja, uma maior porcentagem de porosidade interligada leva a um D maior. A dissolução de sais solúveis presentes no produto tenderia também a aumentar este coeficiente pelo aumento da porosidade. Então observa-se que ocorrendo qualquer um destes casos, a lixiviação do césio seria por difusão, porém com diferentes velocidades de liberação, indicadas pela variação do D .

Os resultados aqui obtidos podem servir como base para estudos do comportamento a longo prazo de produtos cimentados contendo argilas. Neste caso os ensaios, especialmente os de lixiviação, devem ser realizados visando a deposição em um repositório definitivo.

Observa-se, também, que para se avaliar o comportamento a longo prazo dos produtos cimentados de rejeito, é importante o conhecimento dos mecanismos da lixiviação e dos fatores que a afetam. Os ensaios a curto prazo são mais adequados para comparações entre produtos, não fornecendo segurança para predições a longo prazo, uma vez que mesmo estabelecido o modelo a partir desses ensaios, os mecanismos podem modificar-se com o tempo, invalidando-o.

Para o estabelecimento do mecanismo de lixiviação, devem ser feitos, sob condições que simulam aquelas do repositório, ensaios estáticos e dinâmicos a longo prazo e medidos diversos parâmetros, como, por exemplo, o coeficiente de distribuição (K_d) dos radionuclídeos.

O prosseguimento dos estudos realizados deverá incluir a avaliação de outros fatores que influenciam na qualidade do produto, como as condições e o tempo de cura, a porosidade, a quantidade de rejeito incorporado e a utilização de aditivos químicos.

REFERÊNCIAS

- [1] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Licenciamento de instalações radiativas. Rio de Janeiro, 1984. 22 p. (CNEN-NE-6.02).
- [2] BRASIL. Leis, decretos, etc. CNEN. Resolução nº 19/85 de 27 nov.1985. Diário Oficial, 17 dez.1985. Seção 1, p. 18.504-09. Aprova norma experimental: ___ "Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radioativas".
- [3] AEPPLI, J. Guideline for immobilization, packaging and storage of low- and intermediate-level radioactive wastes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CONDITIONING OF RADIOACTIVE WASTES FOR STORAGE AND DISPOSAL, Utrecht, 21-25 Jun., 1982. Proceedings ... Vienna, IAEA, 1983. p.51-5.
- [4] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Conditioning of low- and intermediate- level radioactive wastes. Vienna, 1983. (IAEA Technical Report Series nº 222).
- [5] GABRIEL, JOÃO LÚCIO. Incorporação de rejeitos radioativos em concreto. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/CDTN, 1979. (Monografia de conclusão do CETN - NUCLEBRÁS/UFMG).
- [6] STEGMAIER, W. Behandlung radioaktiver Reststoffe und Rohabfälle in der KfK GmbH. In: ANFORDERUNGEN AN RADIOAKTIVE ABFÄLLE FÜR DAS ENDLAGER KONRAD UND PRODUKTKONTROLLE. Braunschweig, 29 Okt.1985. Proceedings... Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1986. p.44-80. (PTB-SE-8).

- [7] MÄHÖNEN, P. Characterization of cement solidification products of reactor wastes generated at the Loviisa Nuclear Power Plant. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON RADIOACTIVE WASTE PRODUCTS. SUITABILITY FOR FINAL DISPOSAL, Jülich, 10-13 Jun., 1985. Proceedings ... Jülich, Kernforschungsanlage Jülich. 1985, p.255-65. (Jü1-Conf-54).
- [8] SCHNEIDER, V.W. & LEDEBRINK, F.W. Behandlung von Abfällen bei der MOX-Brennelemente-Fabrikation. In: ANFORDERUNGEN AN RADIOAKTIVE ABFÄLLE FÜR DAS ENDLAGER KONRAD UND PRODUKTKONTROLLE. Braunschweig, 29 Okt., 1985. Proceedings ... Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1986. p.3-18. (PTB-SE-8).
- [9] Comunicação pessoal.
- [10] HEPP, H. Behandlung von radioaktiven Betriebsabfällen aus Kernkraftwerken. In: ANFORDERUNGEN AN RADIOAKTIVE ABFÄLLE FÜR DAS ENDLAGER KONRAD UND PRODUKTKONTROLLE. Braunschweig, 29 Okt., 1985. Proceedings ... Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1986. p.19-43. (PTB-SE-8).
- [11] TRANSNUKLEAR GmbH. Services radioactive waste. Hanau, s.d.
- [12] POTTIER, P. et alii. An assessment of the role of testing and prediction of waste form performance for storage and disposal. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CONDITIONING OF RADIOACTIVE WASTES FOR STORAGE AND DISPOSAL. Utrecht, 21-25 Jun., 1982. Proceedings... Vienna, IAEA, 1983.p.347-56.
- [13] STONE, J.A. An overview of factors affecting the leachability of nuclear waste forms. Nuclear and Chemical Waste Management, 2:113-18, 1981.

- [14] SANDOVAL, R.P. et alii. The fraction of waste contents released from 55 - gallon drums to the TRUPACT-1 cavity during type B package testing. Albuquerque, Sandia National Labs., 1985. (SAND-84 2645).
- [15] BOUNIOL, P. Etude des mecanismes de piégeage du cesium par des mēlanges additifciment pour le conditionnement des dēchets nitrēs. Foutenay-aux-Roses, CEA, 1985. (CCE N° WAS-441-85-13-F).
- [16] GLASSER, F.P. et alii. Imobilization and leaching mechanisms of radwaste in cement-based matrices. London, Department of the Environment, 1983. (DOE-RW-83.093).
- [17] RUDOLPH, G. & KÖSTER, R. Stoffliche Untersuchungen zur Vesfestigung mittelaktiver Abfallösungen mit Zement: Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium. Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1979.(KfK-2842).
- [18] MATSUZURU, H. & ITO, A. Immobilization of Cs-137 in cement-waste composites by addition of mineral zeolites. Health Physics, 34 : 643-48, June 1978.
- [19] LEE, D.J. & BROWN, D.J. Factors affecting the leach - ability of caesium and strontium from cemented simulant evaporator wastes. Winfrith, UKAEA Atomic Energy Research Establishment, 1981.(AEEW-R-1461).
- [20] ATKINSON, A. et alii. The mechanism of leaching from some cement-based nuclear wasteforms. Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 4 (4): 357-78. Feb.1984.
- [21] HABAYEB. M.A. Leaching performance of cemented decontamination wastes. Nuclear and Chemical Waste Management, 5:305-14, 1985.

- [22] RAHMAN, A.A. & GLASSER, F.P. Characterization requirements of cement products for acceptance and quality assurance purposes. Brussels, Commission of the European Communities. 1986.
- [23] MOORE, J.G. et alii. Leach behavior of hydrofracture grout incorporating radioactive wastes. Nuclear Technology, 32:39-52, Jan.1977.
- [24] AMARANTOS, S. et alii. Behavior of intermediate-level waste forms in an aqueous environment. In: EUROPEAN COMMUNITY CONFERENCE ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT AND DISPOSAL. 2., Luxembourg, 22-26 Apr.1985. Proceedings... Cambridge, Cambridge University Press, 1986. p.252-74. (EUR-10163).
- [25] ELSDEN, A.D. et alii. A process for the immobilization of a radioactive waste (inorganic ion-exchange material) in a cement matrix. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CONDITIONING OF RADIOACTIVE WASTES FOR STORAGE AND DISPOSAL, Utrecht, 21-25 June 1982. Proceedings ... Vienna, IAEA, p.167-76.
- [26] PLODINEC, M.J. Evaluation of ^{137}Cs solvents for fixation in concrete. Aiben, Du Pont de Nemours (E.I.) and Co., 1977. (DP-1444).
- [27] RUDOLPH, G. et alii. Leach and corrosion tests under normal and accident conditions on cement products from simulated intermediate level evaporator concentrates. In: MOORE, J.G. ed. Scientific basis for nuclear waste management. New York, Plenum Press, 1981. vol.3, p.339-46. (Annual meeting of the Materials Research Society, Boston, 17-20 Nov.1980).

- [28] BURNETT, N.C. et alii. The development of durable cementitious materials for use in a nuclear fuel waste disposal facility. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 50: 461-8, 1986. (Materials Research Society International Symposium. Stockholm, 9-12, Sept. 1985).
- [29] POTTIER, P.E. & GLASSER, F.P. Characterization of low- and medium-level radioactive waste forms. Final report - 2nd. Programme 1980-1984. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1985. (EUR-10579).
- [30] BURNS, R.H. Solidification of low - and intermediate level wastes. Atomic Energy Review, 9 (3): 547-99, 1961.
- [31] CHEUNG, S.C.H. et alii. Factors influencing mass diffusion in bentonite and mixtures of bentonite and sand. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 26: 711-8, 1984.
- [32] CHEUNG, S.C.H. et alii. Diffusion of Cs^+ and I^- in compacted bentonite - based materials. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT, 2, Winnipeg 7-11 Sept. 1986. Proceedings... Toronto, Canadian Nuclear Society. p.217-20.
- [33] MUURINEN, A. et alii. Diffusion mechanisms of strontium, cesium and cobalt in compacted sodium bentonite. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 50: 617-24, 1985.
- [34] TORSTENFELT, B. & ALLARD, B. The retention of redox sensitive waste elements in compacted bentonite. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 26: 789-95, 1984.

- [35] COLOMBO, P. et alii. Leaching mechanisms of solidified low-level waste. The literature survey, Upton, Brookhaven National Lab., 1985. (BNL-51899).
- [36] MOORE, J.G. et alii. Development of cementitious grouts for the incorporation of radioactive wastes. Part I: Leach studies. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1975. (ORNL-4962).
- [37] HEIMANN, Robert B. et alii. Mineralogical changes of various cement formulations during reaction with groundwater in the presence of Ca- and Na- bentonite at 150°C. Canadian Mineralogist, 24: 289-302, 1986.
- [38] HOYLE, S.Q. & GRUTZECK, M.W. Effect of pore solution composition on cesium leachability of cement-based waste forms. In: MOORE, J.G. ed. Scientific basis for nuclear waste management. New York, Plenum Press, vol.10, p.309-17. Boston, 1986.
- [39] KIBBEY, A.H. & GODBEE, H.W. State-of-the-art report on low-level radioactive waste treatment. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1980. (ORNL/TM-7427).
- [40] ENDO, L. et alii. Leaching of nuclear power reactor wastes forms. In: SEMINAR ON MANAGEMENT OPTIONS FOR LOW- AND INTERMEDIATE-LEVEL WASTES IN LATIN AMERICA, Rio de Janeiro, 13 outubro 1986. Proceedings... / s.n.t./.
- [41] OLIVEIRA, C.C. Uso de materiais naturais no tratamento de rejeitos. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/CDTN, 1980. (Monografia de conclusão do C.E.T.N. - NUCLEBRÁS/UFMG).

- [42] TELLO, C.C.O. & ASTOLFI, S.D. Avaliação dos materiais naturais na cimentação de rejeitos radioativos. Parte I. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/CDTN, 1981. (NUCLEBRÁS/CDTN/Nota Técnica DETQ/DITRR.PD-016/81).
- [43] TELLO, C.C.O. Avaliação de materiais naturais nacionais na cimentação de rejeitos radioativos. Parte II. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/CDTN, 1982. (NUCLEBRÁS/CDTN/Nota Técnica DETQ/DITRR.PD-015/82).
- [44] TELLO, C.C.O. Avaliação de materiais naturais nacionais na cimentação de rejeitos radioativos. Parte III. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/CDTN, 1984. (NUCLEBRÁS/CDTN/Relatório de Progresso DETQ.PD-005/84).
- [45] SANTOS, P.S. Tecnologia das argilas. São Paulo, Edgard Blücher, 1975.
- [46] GRIM, R. Clay Mineralogy. New York, McGraw-Hill, 1953.
- [47] SÜD-CHEMIE AG. Was ist Bentonite/s.n.t./.
- [48] ULLMANN ENZYKLOPÄDIE./s.n.t./v.17, p.583-97.
- [49] ANDERSON, K. et alii. Sorption and diffusion studies of Cs and I in concrete. Göteborg, Chalmers University of Technology, Dept. of Nuclear Chemistry, 1983.
- [50] CRAWFORD, R.W. et alii. Diffusion mechanisms and factors affecting leaching of Cs-134 from cement - based waste matrices. Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 6 (2):177-96, June 1985.
- [51] DAYAL, R. et alii. Leaching studies of low-level radioactive waste forms. Upton, Brookhaven National Lab., 1985. (BNL-NUREG-36715).

- [52] GODBEE, H.W. & JOY, D.S. Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids to the environment. Part I: Background and theory. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1974. (ORNL-TM-4333-Pt.1).
- [53] GODBEE, H.W. et alii. Assessment of the loss of radioactive isotopes from solidified wastes. Trans.Am.Nucl. Soc., 28: 135-7, June 1978.
- [54] GODBEE, H.W. et alii. Application of mass transport theory to the leaching of radionuclides from waste solids. Nuclear and Chemical Waste Management, 1: 29-35, 1980.
- [55] Dados do fornecedor.
- [56] INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. Long-term leach testing of radioactive waste solidification products. Genève, 1979. (Draft ISO 6961).
- [57] ZANGE, E. et alii. Immobilization of waste-water residues by embedding into concrete. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CONDITIONING OF RADIOACTIVE WASTES FOR STORAGE AND DISPOSAL, Utrecht, 21-25 June 1982. Proceedings... Vienna, IAEA, 1982. p.155-66.
- [58] LANGTON, C.A. et alii. Cement-based waste forms for disposal of Savannah River Plant low-level radioactive salt waste. Materials Res.Soc.Symp.Proc., 26:575-82, 1984.
- [59] RUDOLPH, G. et alii. Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Zementsuspension. Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1982. (KfK-3401).

- [60] PRICE, M.S.T. L'immobilisation de déchets β/γ d'activité intermédiaire en ciment. Saclay, CEA, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 1985.
- [61] SAMS, T.L. et alii. Immobilization of neutralized cladding-removal waste in a cement-based grout. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT, 2., Winnipeg, Manitoba, Proceedings... /s.n.t./ p.402-07.
- [62] MATSUZURU, HIDEO et alii. Leaching behavior of cesium-137 in cement-waste composites. Health Physics, 32: 529-34, 1974.
- [63] FUHRMANN, M. et alii. Progress in development of an accelerated leach test for low-level radioactive waste forms. Upton, Brookhaven National Lab., 1987. (BNL-40349).
- [64] ORLOWSKI, S. & GANDOLFO, J.M., ed. The Community's research and development programme on radioactive waste management and storage. Shared cost action, annual progress report 1986. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1988. (EUR-11089).
- [65] BURNAY, S.G. Leaching of ^{137}Cs from an epoxide resin. Nuclear and Chemical Waste Management, 6: 139-50, 1986.
- [66] HESPE, E.D. Leach testing of immobilized radioactive waste solids. A proposal for a standard method. Atomic Energy Review, 9(1):195-207, 1961.
- [67] AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes. A preliminary guide. La Grange Park, 1975. (ANS Working Group 16.1 August 31, 1979).

- [68] NESTOR, C.W.Jr. Diffusion from solid cylinders. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1980. (ORNL/CSD/TM-84).
- [69] INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. Soxhlet leach test procedure for testing of solidified radioactive waste products. ISO/TC 85/SC 5/WG5/N40, Berlin (West).
- [70] COLOMBO, P. et alii. Accelerated leach test(s) programm. Annual report. Upton, Brookhaven National Lab., Sept. 1985. (BNL-51955).
- [71] STRACHAN, D.M. Results from a one-year leach test: long-term use of MCC-1. Richland, Pacific Northwest Lab., Apr.1982. (PNL-SA-10036).
- [72] ARORA, H. & DAYAL, R. Leaching studies of cement-based low-level radioactive waste forms. Topical report. Upton, Brookhaven National Lab., 1986. (NUREG/CR-4756)(BNL/NUREG-52026).
- [73] DOZOL, M. & POTTIER, P. Leaching of low and medium level waste packages under disposal conditions. Brussels, Commission of the European Communities, 1985. (EUR-10-220, p.87-102).
- [74] CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956.
- [75] JENSON, V.G. & JEFFREYS, G.V. Mathematical methods in chemical engineering. 2.ed. London, Academic Press, 1977.
- [76] APOSTOL, T.M. Cálculo.v.1. Cálculo com funções de uma variável, com uma introdução à álgebra linear. 2.ed. Trad. de Antonio Ribeiro Gomes. Rio de Janeiro, Revertê, 1979.

- [77] BUCKLEY, L.P. Waste packages and engineered barriers for the Chalk River Nuclear Laboratories Disposal Programm. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON RADIOACTIVE WASTE PRODUCTS SUITABILITY FOR FINAL DISPOSAL. Jülich, 10-13 Jun.1985. Proceedings... Jülich, Kernforschungsanlage Jülich, 1985. p.184-201.
- [78] ATKINSON, A. Mathematical modeling of leaching from porous nuclear waste forms. Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 3 (3-4) : 371-386, June 1983.
- [79] GABRIEL, JOÃO LÚCIO. Instalação de tratamento de rejeitos líquidos de baixo nível do CDTN (filtração/cimentação). Belo Horizonte, NUCLEBRÁS/CDTN, 1980 (NUCLEBRÁS/CDTN/Nota Técnica DETQ.PD-001/84).

APÊNDICE A - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Uma das mais importantes causas do retorno ao homem da radioatividade contida no produto solidificado de rejeito é na ocorrência da lixiviação dos radionuclídeos nas etapas de transporte e estocagem, decorrente da sua exposição às águas da chuva, de superfície, de lençóis subterrâneos ou do mar. Por esta razão a estabilidade química de um produto deve ser necessariamente avaliada. Esta avaliação é feita através de ensaios de lixiviação, que medem direta ou indiretamente a liberação dos radionuclídeos, ou de seus análogos inativos, num meio aquoso em função do tempo.

Existe uma grande variedade de métodos de testes, que são desenvolvidos e adaptados por técnicos da área, de acordo com suas necessidades. A escolha do método para os ensaios de lixiviação é, geralmente, guiada pela aplicação dos resultados, entre os quais se incluem:

- . a avaliação radiológica para a estocagem do rejeito,
- . a demonstração da conformidade do processamento, da estocagem, do transporte e da deposição do rejeito com os regulamentos,
- . a comparação de várias matrizes para a imobilização,

. a avaliação da segurança da qualidade das operações em usinas de solidificação,

. a tentativa de entendimento dos mecanismos da lixiviação e

. a avaliação da aceitabilidade de um produto de rejeito imobilizado.

Não existe ainda um consenso internacional em torno de um método de teste de lixiviação, através do qual se possam comparar os resultados obtidos por diferentes laboratórios, por diferentes técnicos e em diferentes processos. Organismos, como a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), a American Nuclear Society (ANS) e a International Standards Organization (ISO) sugerem métodos, na tentativa de que estas comparações possam ser feitas.

2. TESTE DE LIXIVIAÇÃO EM PRODUTOS SÓLIDOS DE REJEITOS RADIOATIVOS IMOBILIZADOS (MÉTODO DA AIEA)

HESPE [66] apresentou uma proposta para a padronização dos ensaios de lixiviação, na qual contou com a colaboração de vários especialistas convocados pela AIEA e por esta razão, muitas vezes, este método é referido na literatura como sendo da AIEA. O documento apresenta um método de intercomparação, que pretende fornecer uma base sólida para intercomparações entre laboratórios, processos, produtos etc., bem como um método ambiental, que tem como objetivo gerar informações necessárias para uma avaliação razoavelmente realística dos riscos de um sistema produto solidificado/ambiente. É apresentada

também uma proposta de extrapolação dos resultados dos testes de lixiviação para um programa de deposição.

2.1 Método de Intercomparação

A amostra usada para o ensaio será representativa do produto solidificado ou do processo de solidificação. O material usado na confecção dos moldes e das cubas de lixiviação será química, física e radiologicamente inerte.

O molde será um cilindro aberto em um dos lados com 5 cm de diâmetro por 5 cm de altura, para amostras com atividades específicas menores que $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq/l (1 Ci/l). Nos outros casos, o molde manterá a relação altura/diâmetro igual a um, sendo que nenhuma das dimensões será menor que 2,5 cm. A cuba será também cilíndrica cujas dimensões manterão a razão

$$\frac{\text{volume do lixiviante}}{\text{área superficial exposta do espécime}} \leq 10 \text{ cm.}$$

O produto cimentado sofrerá cura por 28 dias em atmosfera saturada de vapor d'água à temperatura ambiente. Após a cura o espécime, sem ser retirado do molde, será colocado na cuba de lixiviação com a superfície exposta voltada para cima, sendo, em seguida, adicionado o lixiviante (água desmineralizada). Este ensaio será realizado à temperatura de $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$. A cuba será tampada e deverá permanecer em repouso até a amostragem, quando todo o lixiviante será retirado, analisado e substituído por uma mesma quantidade de lixiviante novo.

A amostragem será feita diariamente na primeira semana, ou até a taxa de lixiviação (TDL) tornar-se virtualmente constante, ou o pH do lixiviante ficar acima de 8,0. Em seguida será feita uma amostragem semanal nas oito semanas que se seguem, uma vez por mês nos seis meses seguintes e, então, duas vezes por ano, até que o teste seja considerado terminado.

As análises das atividades α e β total e das concentrações dos radioisótopos que interessam serão feitas na solução sobrenadante do lixiviante decantado, sendo registrado também seu pH.

Serão relatadas as informações relacionadas ao produto testado (rejeito, matriz, aditivo) e ao procedimento usado para o ensaio. As alterações do proposto e as razões pelas quais elas foram feitas serão também relatadas.

Os resultados serão expressos num gráfico do seguinte modo:

$$\frac{\sum a_n}{A_0} / \frac{F}{V} \quad \text{"versus"} \quad \sum t_n$$

ou

$$\frac{\sum a_n}{A_0} \quad \text{"versus"} \quad \sqrt{\sum t_n}$$

onde:

a_n = radioatividade lixiviada durante o período de renovação do lixiviante, n

A_0 = radioatividade inicialmente presente no espécime,

F = área superficial exposta do espécime (cm^2),

V = volume do espécime (cm^3),

t_n = duração (d) do período de renovação do lixivi

ante.

Outra alternativa proposta para a expressão dos resultados é calcular R_n , que é a TDL incremental em função do tempo t (d) de lixiviação, onde

$$R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V) t_n}$$

e local R_n "versus"

$$t_n - \frac{t_n - t_{n-1}}{2}$$

2.2 Método Ambiental

A preparação do espécime e o método do teste de lixiviação seguem as mesmas recomendações do método de inter-comparação, sendo que a água desmineralizada usada como lixiviante será substituída pela água do ambiente de deposição, da qual serão determinados e relatados a composição química, o pH e a DQO (demanda química de oxigênio) antes do início do teste. A frequência de amostragem diária será feita durante a primeira semana ou até que a TDL tenha se tornado virtualmente constante.

2.3 Extrapolação dos Resultados do Teste de Lixiviação para um Programa de Deposição

Como existem diversas combinações rejeito / matriz e produto/ambiente de deposição, existem também vários mecanismos possíveis pelos quais os materiais radioativos podem ser lixiviados, a partir dos produtos de rejeito.

Trabalhos realizados em laboratórios [66] com diversos rejeitos imobilizados têm mostrado que as equações de difusão de Fick podem ser usadas, em alguns casos, para descrever o processo de lixiviação. Aplicando-se estas equações observa-se que uma reta pode ser obtida locando-se $\frac{\sum a_n}{A_0} / \frac{F}{V}$ "versus" \sqrt{t} , cuja inclinação m é:

$$m = 2 \frac{\sqrt{L}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{F}{V},$$

de onde o fator de lixiviação L pode ser calculado como se segue:

$$L = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot V^2}{4F^2} \text{ (cm}^2/\text{d)}$$

Portanto, usando-se o fator de lixiviação calculado pelos dados do ensaio de lixiviação, pode-se fazer uma estimativa da quantidade de radionuclídeo que será lixiviado em um dado período a partir do produto de rejeito. Porém devem ser tomados cuidados ao ser feita esta estimativa, uma vez que, mesmo que nos testes L tenha um valor constante, ele pode não permanecer constante para o período que seria necessário considerar para uma avaliação completa dos efeitos do ambiente.

Quando o mecanismo de lixiviação é verdadeiramente difusão, L será idêntico ao coeficiente de difusão D das equações de Fick. O fator de lixiviação L foi introduzido, para enfatizar o fato de que é necessária uma análise para interpretar os dados dos ensaios de lixiviação em termos da teoria de difusão.

Nos casos onde não se pode usar L , é recomendado que se faça o ensaio de lixiviação em escala real, sendo a avaliação a longo prazo feita a partir dos dados das TDLs obtidos nestes testes.

Para tanto, será considerada, também, a meia-vida do radionuclídeo em termos do tempo de estocagem, apesar de que, quando isto não é feito, se tem uma análise mais segura.

3. TESTE A LONGO PRAZO EM PRODUTOS DE SOLIDIFICAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS (MÉTODO ISO)

Este método foi proposto pela ISO [56]. Seu objetivo é medir a resistência à lixiviação do produto solidificado, podendo os resultados serem usados para:

- . comparar diferentes formas e composições de produtos,
- . comparar ensaios realizados em diferentes laboratórios em um mesmo produto e
- . comparar produtos de diferentes processos.

O espécime é preparado no laboratório ou pode ser retirado de produtos de solidificação de rejeito real, sendo

que no primeiro caso, a amostra deve ser representativa do processo. São sugeridos como lixiviantes além da água deionizada, uma solução aquosa de sulfato de glicina (pH 2,3), uma solução aquosa de glicina (pH 5,7), uma solução aquosa de triidroximetilaminometano (pH 9,5) e uma solução de água do mar simulada.

O material da fôrma do espécime e da cuba de lixiviação será química, física e radiologicamente inerte. As dimensões da cuba respeitarão a relação

$$0,08m \leq \frac{\text{volume do lixivante}}{\text{área superficial geométrica exposta do espécime}} \leq 0,12m$$

São sugeridas quatro temperaturas para os ensaios, 296 K (23°C), 318 K (45°C), 343 K (70°C) e 373 K (100°C).

No caso de misturas contendo cimento, a amostra, que terá uma área superficial entre $5 \cdot 10^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-3}$ m², será moldada em um cilindro e, após a pega, retirada da fôrma para ser curada. A cura será em atmosfera de vapor d'água e temperatura de 296 ± 5 K (23 ± 5 °C) durante pelo menos 28 dias.

A amostra será colocada na cuba com o lixivante e será toda exposta a ele. A troca do lixivante será total e a frequência será diariamente durante os cinco primeiros dias, duas vezes na semana seguinte, semanalmente nas terceira, quarta, quinta e sexta semanas, em seguida mensalmente. O teste não terminará antes que a TDL se torne virtualmente constante, nem antes de um ano para 296 K (23°C) e seis meses para 318 K (45°C).

Serão relatados os materiais que compõem a matriz e o rejeito e suas quantidades, bem como as propriedades físicas, a densidade, a massa e as propriedades geométricas do produto solidificado antes de ser iniciado o teste, as condições ambientais sob as quais o teste será realizado, os dados sobre o lixiviante e os métodos para as determinações analíticas, juntamente com a precisão de cada um.

Os resultados serão apresentados em um gráfico da taxa de lixiviação R_n versus t , sendo

$$R_n = \frac{a_n}{A_0 \cdot F \cdot t_n \cdot \rho}$$

onde: R_n = taxa de lixiviação (TDL) incremental (m/s),
 a_n = radioatividade (s^{-1}) ou massa (kg) lixiviado durante cada intervalo de lixiviação,
 A_0 = atividade específica ($s^{-1} \cdot kg^{-1}$) ou concentração inicial presente na amostra,
 F = área superficial exposta do espécime (m^2),
 t_n = duração de cada período de lixiviação (s),
 ρ = densidade do espécime ($kg \cdot m^{-3}$),
 t = tempo de lixiviação acumulado (s).e,
 n = incremento de tempo.

A_0 e a_n devem ser corrigidas para o tempo de decaimento.

Para produtos solidificados apropriados, a TDL torna-se constante depois de um certo tempo de renovação do lixiviante, o que será indicado no gráfico de R_n "versus" t . A TDL do produto é o valor médio de R_n no intervalo onde ele é virtualmente constante, devendo ser indicada também a sua fai

xa de precisão.

O uso deste teste para extrapolação a longo prazo é limitado, porque sendo baseado somente em estimativas de área geométrica, as mudanças a longo prazo da rugosidade e textura da superfície exposta não são avaliadas por ele.

4. MEDIDA DA LIXIVIABILIDADE DOS REJEITOS RADIOATIVOS DE NÍVEL BAIXO SOLIDIFICADOS (MÉTODO ANS)

Este método foi preparado por pesquisadores de quatro laboratórios dos Estados Unidos e proposto pela ANS [67]. O objetivo deste ensaio é, também, medir a capacidade de retenção dos radionuclídeos pelo produto solidificado quando este entra em contato com a água. É aplicável a produtos solidificados de rejeitos que liberem baixas quantidades de calor e não foi elaborado para o uso em condições aceleradas (temperatura elevada ou água acidulada), porque isto poderia modificar os mecanismos de lixiviação.

Os resultados são interpretados em termos da teoria de transporte de massa, porém sem que isto implique que o mecanismo de lixiviação real esteja sendo rigorosamente determinado pelo teste padrão a curto prazo.

Os resultados do ensaio serão dados em termos de um número de mérito ("Figure-of-Merit" - FOM) que pode ser aplicado em testes de laboratório e em processos já em operação.

O espécime será representativo do processo ou do produto que se deseja avaliar. Ele poderá ser preparado

A cuba de lixiviação será de material inerte e em dimensões tais que o espécime possa ser todo envolvido pelo lixivante e haja um espaço livre para a manipulação da amostra e do lixivante.

O lixivante será água desmineralizada e a relação

Volume do lixivante

área superficial geométrica externa exposta do espécime será igual a $10 \pm 0,2$ cm. Em cada amostragem o lixivante será inteiramente trocado, o que será feito após 5, 13 e 24 horas do início do teste e, em seguida, em intervalos de 24 horas nos próximos quatro dias. Antes de ser iniciado o ensaio, o espécimen será enxaguado por imersão em água desmineralizada durante 30 s, para evitar que o efeito da lavagem de superfície interfira nos resultados.

Serão relatadas todas as informações sobre o rejeito, a matriz, a preparação do espécime (inclusive condições ambientais), suas propriedades físicas, as condições do teste de lixiviação e qualquer outro dado que venha a ser importante na análise dos resultados.

Em uma ficha de identificação do experimento serão registradas, em função do tempo, a fração lixiviada incremental (a_n/A_0), a taxa de lixiviação incremental $[a_n/A_0] \cdot [1/(\Delta t)_n]$ e a fração lixiviada acumulada ($\Sigma a_n/A_0$), onde

a_n = radioatividade liberada pela amostra no período de lixiviação n ,

Σa_n = somatório dos valores de a_n ,

A_0 = radioatividade total inicial da espécie,

t = tempo decorrido desde o início do primeiro período de lixiviação (s) e

$(\Delta t)_n$ = duração de um período de renovação do lixiviante (s).

Segundo estudos anteriores [52,68], as primeiras taxas de lixiviação são na maioria das vezes explicadas por difusão, pois nestes estágios as amostras mantêm ainda suas dimensões, de modo que os outros mecanismos somente tornam-se importantes após um período mais longo de lixiviação. Considerando-se a difusão para um meio semi-infinito e podendo o isótopo ser considerado estável, i.e., sua meia-vida é suficientemente longa comparada com a duração do teste, então o cálculo da difusividade efetiva pode ser feito através das equações de transporte de massa do seguinte modo [35]

$$D = \pi \left\{ \left[\frac{a_n}{A_0} \right] \cdot \left[\frac{1}{(\Delta t)_n} \right] \right\}^2 \cdot \left(\frac{V}{S} \right)^2 \cdot T$$

sendo

D = difusividade efetiva, (cm^2/s),

V = volume do espécime, (cm^3),

S = área superficial do espécime calculada a partir das dimensões medidas, (cm^2) e

$$T = \Sigma(\Delta t)_n - (\Delta t)_n/2, (s).$$

D é baseada nos dados incrementais (~diferenciais), apresentando a vantagem de cada ponto ser independente, i.e., algum erro ou tendência não é levado para os pontos resultantes dos dados seguintes.

O número de mérito (FOM) para o isótopo i é definido como

$$(FOM)_i = \log(\beta/D_i)$$

onde β é uma constante arbitrária igual a $1,0 \text{ cm}^2/\text{s}$ e D_i é a difusividade calculada com os dados do teste. A média aritmética dos valores de $(FOM)_i$ é determinada e usada para classificar os materiais. Estes valores, relacionados com outros estudos, devem fornecer fundamentos para a interpretação dos resultados dos testes padronizados do tipo controle de qualidade a curto prazo.

Quanto maior o valor de "FOM", melhor será o resultado do teste de lixiviação, ou seja, melhor o produto e a sua resistência à liberação dos isótopos.

5. OUTROS MÉTODOS

Como já relatado, existem tantos métodos de lixiviação quanto são as condições e as necessidades das instituições que utilizam os seus resultados.

Muitos laboratórios utilizam ensaios acelerados de lixiviação de modo a obter mais rapidamente os resultados, os quais são usados principalmente na seleção preliminar de uma série de composições de produto, seguindo-se então os ensaios a longo prazo. Outro objetivo destes ensaios é simular condições agressivas, para que se possam fazer extrapolações a longo prazo.

No KfK/INE na República Federal da Alemanha foi desenvolvido um teste acelerado com amostras de 1,6 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura, que são lixiviadas à temperatura de 80°C. Após 30 min, 3h e 7h (ou com maior frequência) são retiradas alíquotas do lixiviante que, após a determinação da atividade, são devolvidas à cuba de lixiviação. Nestes testes são usadas água destilada e soluções salinas como lixiviante e como traçadores, césio e estrôncio [17].

Outro método de teste acelerado, também desenvolvido pelos pesquisadores do KfK, foi descrito no Capítulo 3. Este ensaio é realizado a 70°C e a amostragem é feita durante poucos dias, sendo que a alíquota de lixiviante retirada é substituída por igual quantidade de lixiviante fresco.

O teste de lixiviação Soxhlet normalizado pela ISO é um outro teste acelerado para produtos de rejeitos radioativos solidificados [69]. É realizado em laboratório à temperatura de 100°C e utiliza um extrator Soxhlet, tendo duração de 72 horas ou 2 semanas. É geralmente usado para comparar composições de produtos em desenvolvimento [4].

Existem ainda os métodos sugeridos pelo Materials Characterization Center (MCC) como, por exemplo, o teste de lixiviação estático (MCC-1), o teste de lixiviação de material pulverizado (MCC-3) e o teste de lixiviação com baixa taxa de fluxo (MCC-4) [4, 70, 71].

6. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O método da AIEA tem a vantagem da simplicidade de execução e, quando seguido corretamente, pode ser usado para as intercomparações propostas. Nele são sugeridos também vários tipos de fluxo, do mais dinâmico ao estático, dependendo da frequência de troca do lixivante, simulando portanto diferentes situações, às quais o produto possa ser exposto. Uma das deficiências do método é que somente uma pequena área do corpo é lixiviada. Além disto é um ensaio mais voltado para trabalhos experimentais em laboratório e não se aplica a trabalhos de controle de qualidade, pois, apesar de não haver limitações para o seu término, supõe-se que sua duração seja de muitos meses. Outro problema é a troca de lixivante nos estágios finais, que é feita em intervalos muito grandes, podendo ocasionar saturação da superfície e outros efeitos que diminuem a TDL.

O método sugerido pela ISO é mais abrangente. Podem-se testar diferentes lixivantes em várias temperaturas, além de não limitar a forma da amostra, que é toda exposta ao lixivante, o que corresponde mais à realidade. Tem a desvan-

tagem porē, de ser de longa duraçāo, sendo sua execuçāo um pouco complexa devido ao seu nīvel de detalhes, que muitas vezes sāo difīceis de serem alcançados na prātica.

A principal vantagem do mētodo da ANS ē a sua duraçāo (no māximo uma semana). A intercomparaçāo entre os produtos ē mais simples e sem problemas de interpretaçāo, podendo ser usado na avaliaçāo de processos em rotina ou em desenvolvimento. Todavia sendo um ensaio a curto prazo, considera-se que a lixiviaçāo ocorra somente por difusāo, o que torna difīcil e arriscado usar seus resultados para uma avaliaçāo a longo prazo, onde outros mecanismos podem contribuir para a lixiviaçāo dos radionuclīdeos.

Chega-se entāo ā conclusāo que nāo hā atē agora um mētodo que possa ser usado em todos os casos. Alē, disto, ē difīcil uma interpretaçāo segura para uma extrapolaçāo a longo prazo. Tem-se tentado contornar este problema usando os ensaios acelerados em condiçōes especiais tais como: temperaturas elevadas, soluçōes lixiviantes mais agressivas, fluxo dināmico de lixiviantes ou submetendo as amostras a perīodos secos e ūmidos [22, 51, 72].

Outra alternativa para uma avaliaçāo a longo prazo ē o uso de modelos matemāticos [35, 52], onde sāo levados em consideraçāo os mecanismos possīveis de liberaçāo de radioelementos, estudando-os separadamente ou em conjunto. Para isto ē necessārio um conhecimento muito grande do sistema rejeito/matriz e das condiçōes de deposiçāo.

APÊNDICE B - MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO

Para avaliação da segurança, economia e engenharia dos sistemas propostos para o tratamento, a estocagem, o transporte e a deposição dos rejeitos, são necessárias estimativas das quantidades de radioatividade provenientes do produto de rejeito solidificado que possam entrar no ambiente, levando-se em conta que o material incorporado entrará eventualmente em contato com soluções lixiviantes.

Um dos métodos utilizados para essa avaliação consiste em ajustar dados obtidos em ensaios de lixiviação, durante um período confiável, a equações de transporte de massa e tentar extrapolar estes resultados para períodos maiores.

Devido à porosidade dos produtos cimentados, espera-se que a lixiviação dos radioelementos ocorra por difusão através destes poros, sendo este considerado normalmente o mecanismo de transporte dominante. Porém a difusividade pode ser influenciada, em maior ou menor intensidade, por outros processos como dissolução, sorção, efeitos de superfície e corrosão [73]. A seguir, serão abordados especialmente os modelos da difusão, da difusão incluindo sorção e outros que podem ocorrer na lixiviação de produtos cimentados contendo aditivos como a bentonita.

1. DIFUSÃO

A difusão é um processo pelo qual a matéria é

transportada de uma parte do sistema para outra, como resulta do dos movimentos moleculares casuais. A taxa de transferência da substância, que se difunde através de uma unidade de área de uma seção, é proporcional ao gradiente de concentração medido normal à seção, ou seja [74]

$$F = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

sendo: F = taxa de transferência por unidade de área da seção,

C = concentração da substância difusora,

x = coordenada espacial medida normal à seção e

D = coeficiente de difusão.

Para a difusão de uma substância, cuja concentração é baixa [74] D pode ser razoavelmente considerado constante. A equação 1 só é aplicável para meios isotrópicos, onde as propriedades de estrutura e difusão, nas vizinhanças de cada ponto, são as mesmas em todas as direções.

A equação diferencial fundamental da difusão é derivada da equação (1) como se segue. Considerando-se o elemento de volume da Figura 1, com faces paralelas aos eixos de coordenadas, cujo centro é $P(x,y,z)$ e onde a concentração da substância difusora é C , a taxa na qual a substância difusora entra no elemento, através da face ABCD no plano $x-dx$ é

$$4 \, dy \cdot dz \left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right),$$

onde F_x é a taxa de transferência através da unidade de área do plano correspondente através de P .

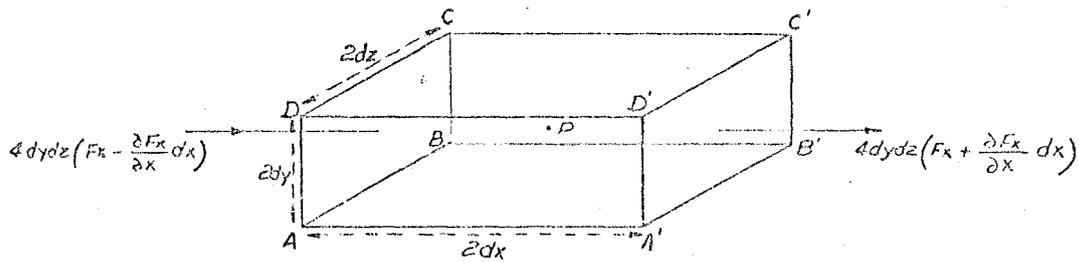


FIGURA 1
ELEMENTO DE VOLUME [74]

Do mesmo modo, a taxa de perda da substância difusora através da face A'B'C'D' é:

$$4 \, dy \cdot dz \left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right).$$

A contribuição na taxa de aumento da substância difusora no elemento, em relação a estas faces é igual a

$$- 8 \, dx \cdot dy \cdot dz \frac{\partial F_x}{\partial x}.$$

O mesmo ocorrerá para as outras faces, i.e.,

$$- 8 \, dx \cdot dy \cdot dz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad \text{e} \quad - 8 \, dx \cdot dy \cdot dz \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

e a taxa na qual a substância difusora no elemento aumenta é dada também por:

$$8 \, dx \cdot dy \cdot dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{então:}$$

$$8 \, dx \cdot dy \cdot dz \frac{\partial C}{\partial t} = -8 \, dx \cdot dy \cdot dz \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right)$$

Chegando-se em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

que é a equação diferencial fundamental da difusão.

Para D constante e aplicando-se a equação 1 em 2 tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

que pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

se a difusão é unidimensional, ou seja, se existe um gradiente de concentração somente ao longo do eixo xx.

As equações 1 e 4 representam respectivamente a 1ª e a 2ª leis da difusão de Fick.

Supondo-se que a concentração da substância difusora seja inicialmente homogênea no corpo e a sua concentração inicial no lixiviante seja nula, para um meio semi-infinito tem-se:

$$\begin{aligned} C(x,0) &= C_0 \quad \text{para } x > 0 \\ C(\infty,t) &= C_0 \quad \text{para } t \geq 0 \\ C(0,t) &= 0 \quad \text{para } t \geq 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Aplicando-se estas condições de contorno, a solução para a equação 4 [36,75,76] é:

$$C = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \tag{6}$$

onde erf é a função erro que é definida como:

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\beta^2} d\beta \tag{7}$$

e cujos valores encontram-se tabelados em livros de cálculo.

Fazendo-se um balanço da substância que está sendo lixiviada tem-se:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint C \cdot dx \cdot dy \cdot dz, \tag{8}$$

onde A é a quantidade da substância difusora em um determinado tempo. Resolvendo a equação 8 para o tempo t, obtêm-se:

$$\frac{\sum a_n}{S} = 2 C_0 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \tag{9}$$

onde: $\sum a_n$ = quantidade total da substância difusora que deixa o meio no tempo t,

S = área superficial do espécime,

C_0 = concentração inicial da substância difusora,

com

$$C_0 = \frac{A_0}{V} \tag{10}$$

sendo A_0 = quantidade inicial da substância difusora no espécime e

V = volume do espécime.

Levando-se a equação 10 em 9, resulta

$$\frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2}, \quad (11)$$

que é a equação da lixiviação, quando esta é governada pelo mecanismo de difusão.

Para a aplicação deste modelo considera-se também que o isótopo seja estável, ou que sua meia-vida seja suficientemente longa, comparada ao tempo de duração do ensaio.

Observa-se que a equação 11 fornece uma reta, passando pela origem quando os valores de $\left[\left(\frac{\sum a_n}{A_0} \right) \cdot \left(\frac{V}{S} \right) \right]$ são locados "versus" $t^{1/2}$. Porém, em muitos experimentos, isto não foi verificado e baseados em trabalhos práticos alguns pesquisadores [21,54,72,77] sugeriram uma forma mais geral para esta equação, i.e.:

$$\frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} = \left[\left(\frac{\sum a_n}{A_0} \right) \cdot \left(\frac{V}{S} \right) \right]_0 + 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2}, \quad (12)$$

onde a interseção com o eixo yy, $\left[\left(\frac{\sum a_n}{A_0} \right) \cdot \left(\frac{V}{S} \right) \right]_0$, não é zero. Portanto um valor de $\left[\left(\frac{\sum a_n}{A_0} \right) \cdot \left(\frac{V}{S} \right) \right]_0$ positivo poderia representar uma quantidade de atividade, que é lixiviada ou lavada em um intervalo de tempo relativamente pequeno, o que poderia ser devido a fatores, tais como superfície contaminada ou especialmente ativa. Ao contrário, um valor negativo representaria um atraso na lixiviação devido, por exemplo, a uma super-

2. DIFUSÃO INCLUINDO SORÇÃO

O césio 137 é um radionuclídeo que não reage com o cimento [50,72]. Por esta razão alguns materiais são adicionados na cimentação de rejeitos contendo este elemento, de modo a melhorar a sua retenção no produto. Esta adição pode influenciar no mecanismo de sua lixiviação, que não poderá mais ser considerado como essencialmente difusão. Um destes casos ocorre quando se adiciona ao produto argilas com alta capacidade de sorção.

Como já foi visto a difusão (unidimensional com D constante) pode ser descrita por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . \quad (4)$$

Um processo onde haja uma forte sorção no sólido, devido a reações irreversíveis, pode ser descrito por [49,50]

$$j = K_d \cdot C \quad (14)$$

sendo:

- j = concentração do elemento no sólido (mol/g),
- C = concentração do elemento no líquido (mol/l).
- K_d = coeficiente de distribuição ou sorção (l/g).

Supondo-se que K_d seja independente da concentração, a difusão incluindo a sorção será descrita por

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} - \rho \frac{dj}{dt} \quad (15)$$

com ρ = densidade do sólido (g/cm^3). Substituindo-se a equação 14 em 15 tem-se

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{1 + K_d \cdot \rho} \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (16)$$

Deste modo a correlação entre o coeficiente de difusão simples D e o coeficiente de difusão incluindo sorção (D_s) será

$$D_s = \frac{D}{1 + K_d \cdot \rho} \quad (17)$$

Portanto o coeficiente de difusão decrescerá por um fator de $(1 + K_d \cdot \rho)$ devido à sorção.

A equação 16 tem a mesma forma da equação 4 e a sua resolução será semelhante, observando-se que neste caso o coeficiente de difusão será o dado pela equação 17.

3. OUTROS MECANISMOS

Tem sido desenvolvido um modelo sofisticado especificamente para produtos de rejeito cimentados [78]. Este modelo baseia-se no fato de que a matriz de cimento tem aproximadamente 30% de porosidade aberta e é portanto suscetível ao ataque interno da água numa rede de poros de alta difusividade. O produto pode ser encarado como tendo três fases (Figura 2). A Fase 1 é aquela que contém os radionuclídeos lixiviáveis (radiofase) e é aproximada como sendo uma distribuição uniforme de esferas discretas de raio R e número N por unidade de volume, com fração de volume V_1 .

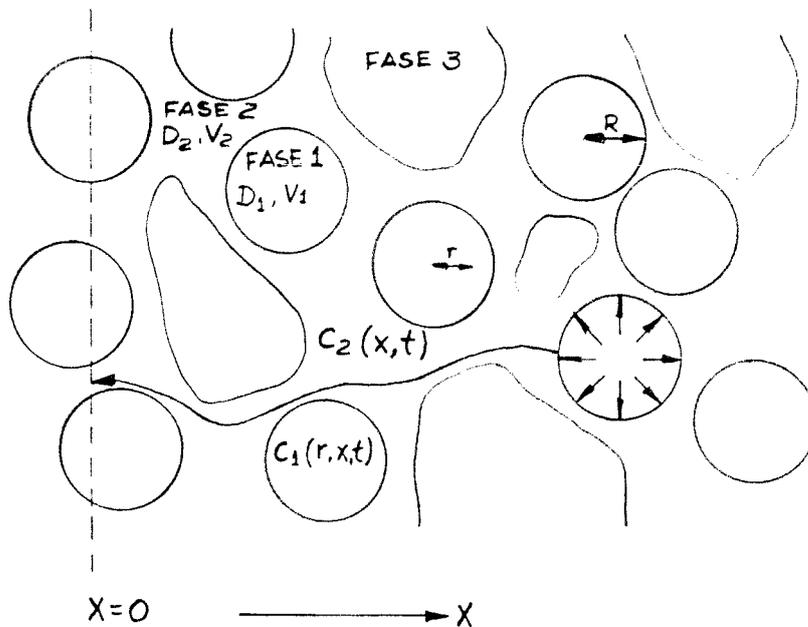


FIGURA 2

REPRESENTAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO EM UM PRODUTO HETEROGÊNIO, QUE FOI USADA NO MODELO MATEMÁTICO SUGERIDO POR ATKINSON [75]

O mecanismo de liberação do radionuclídeo a partir da Fase 1 é suposto ser por difusão de dentro para fora da esfera, caracterizado pelo coeficiente de difusão D_1 . A Fase 2 é uma fase contínua, cujo coeficiente de difusão D_2 é muito maior que D_1 . Então a Fase 2 é uma etapa de alta difusividade, pela qual o radionuclídeo alcança a superfície externa do bloco de rejeito. A fração de volume da Fase 2 é V_2 e supõe-se que cada esfera da Fase 1 seja completamente circundada por uma camada da Fase 2. A Fase 3 é inerte e ocupa o volume remanescente dentro do bloco de rejeito.

A simplificação principal do modelo, que é feita em termos da análise matemática, é que a concentração do radionuclídeo (C_1 e C_2 nas Fases 1 e 2, respectivamente) na superfície de cada esfera, no tempo t , é suficientemente uniforme, para que a difusão dentro da esfera possa ser considerada puramente radial, i.e., tendo uma simetria esférica. A solução das equações é feita pelo método numérico. ATKINSON [20] demonstrou a aplicação deste modelo para lixiviação de produtos cimentados de rejeito com e sem aditivo. No caso do produto cimentado sem aditivo, a lixiviação é considerada como sendo difusiva com exceção do período inicial, onde a cinética não obedece ao comportamento parabólico da difusão, o que é atribuído a efeitos de superfície [20,50].

No caso da lixiviação do produto cimentado contendo aditivo é preciso determinar experimentalmente um número grande de parâmetros, cuja avaliação é complexa, tornando este modelo difícil de ser adotado [20,50,78].

Existem ainda outros processos que podem influenciar no mecanismo da lixiviação, tais como a dissolução e a corrosão. Deve ser considerado também para as previsões a longo prazo o efeito do decaimento radioativo.

Na Tabela 1 são mostrados os principais modelos de transporte de massa, que têm sido usados para descrever a lixiviação de produtos cimentados contendo rejeitos [35,73].

TABELA 1
ALGUNS MODELOS SELECIONADOS DE TRANSPORTE [73]

Meio	Mecanismo de transporte	Equação de liberação para as espécies móveis ^(a) . (Fração de liberação acumulada)
Semi-infinito, homogêneo, quimicamente inerte	Difusão	$\frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} = 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$
Semi-infinito, concentração inicial uniforme	Difusão+dissolução dependente da concentração	$\frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} = (kD)^{1/2} \left[\left(t + \frac{1}{2k} \right) \text{erf}(kt)^{1/2} + \left(\frac{t}{k} \right)^{1/2} e^{-kt} \right]$
Semi-infinito, concentração inicial uniforme	Difusão+dissolução da superfície (contorno móvel)	$\frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} = (RD)^{1/2} \left[\left(t + \frac{1}{2R} \right) \text{erf}(Rt)^{1/2} + \left(\frac{t}{R} \right)^{1/2} e^{-Rt+t} \right]$

- (a) $\sum a_n$ = somatório da atividade liberada no período n.
 A_0 = atividade total inicial da espécie
 (V/S) = razão volume/superfície
 t = tempo
 D = constante de difusão
 k = constante da taxa de dissolução
 erf = função erro
 $R = U^2/4D$ onde
 U = velocidade do contorno móvel