

MATERIAIS UTILIZADOS NO GERENCIAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS

Fábio Branco Vaz de Oliveira e Arnaldo H.P. de Andrade

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-72, São Paulo, SP, Brasil

ABSTRACT

Materials used in the processing of radioactive wastes are briefly described. Fundamental aspects about the techniques for the treatment of radwastes are initially studied. Materials like glasses, steels, concretes and others, and their applications in conventional and nuclear industry are then discussed.

INTRODUÇÃO

A maior preocupação existente no desenvolvimento de materiais para imobilização de rejeitos de alta atividade é a sua capacidade de isolamento. É de suma importância, portanto, que os materiais selecionados mantenham boas propriedades mesmo sob as condições de irradiação e calor gerados. Entretanto a avaliação das mesmas só poderá fornecer resultados confiáveis quando o processo de imobilização gerar um produto com elevado grau de homogeneização e, portanto, com composição química uniforme.

A boa homogeneização do rejeito radioativo com a matriz solidificante é uma condição essencial ao bom desempenho do rejeito imobilizado. Além de ser importante durante os processos de solidificação da mistura e durante a armazenagem do rejeito por longos períodos de tempo, a homogeneização tem influência marcante na representatividade dos resultados dos ensaios de porosidade, densidade, taxa de lixiviação, degradação da matriz, permeabilidade, resistência à compressão, resistência à danos de irradiação, condutividade térmica, etc [1]. A composição química do rejeito imobilizado determinará em quais regiões do mesmo haverá formação ou não de fases estáveis ou instáveis nas condições de temperatura existentes e, dada a complexidade do equilíbrio entre o rejeito e a matriz este deve ser atentamente estudado [2] bem como a formação de fases durante etapas específicas do processamento [3]. Estudos realizados afirmam que a composição afeta diretamente propriedades como estabilidade térmica e lixiviabilidade, mas propriedades como densidade, porosidade, etc. não sofrem a sua influência [4,5].

Outro aspecto muito importante a ser considerado é a interação do rejeito com o material onde será embalado e com o repositório no qual será armazenado. Neste caso fatores como tipo e quantidade de interfaces (rejeito-"canister"-repositório-meio ambiente), níveis de temperatura envolvidos, tempo de residência, composição da água dos subsolos, etc., são estudados atualmente

de maneira mais completa. O comportamento do material relativamente a outras variáveis como, por exemplo, as características geológicas do local repositório [4,6], a interação entre tipos de interfaces [6,7], bem como a influência da composição do material de lixívia, da presença de Sr e Cs, secagem, etc., também é analisado [8]. A possível liberação de radionuclídeos por lixiviação pela água dos subsolos para meioambiente também é um outro aspecto extensivamente estudado [6,7,9]. Programas para simulação [4] têm sido utilizados com o intuito de estabelecer parâmetros para avaliação do comportamento de radionuclídeos submetidos à estas condições.

Finalmente, a estabilidade do rejeito imobilizado face às condições de temperatura, armazenagem, tempo e radiação também deve ser analisada [5]. Dada a gravidade do problema, o comportamento à lixiviação é uma das propriedades mais estudadas em laboratório. Devido a grande quantidade de radiação contida inicialmente nos rejeitos de alto nível, os testes devem levar em conta a influência que a liberação de partículas α , β e γ exerce sobre a taxa de lixiviação de um determinado rejeito imobilizado [10], bem como a influência que a variável tempo exerce sobre a estabilidade do rejeito [11].

Em termos de armazenagem de rejeitos, países como os Estados Unidos evitam hoje em dia o uso de técnicas de reprocessamento de materiais irradiados, devido ao baixo interesse e pressões de grupos políticos com relação ao reaproveitamento de materiais como Pu e U oriundos da irradiação de combustível nuclear. Prefere-se efetuar a armazenagem do combustível irradiado nos chamados "canisters", colocados posteriormente no interior de piscinas com água [12]. Estes "canisters" são construídos com espessura suficiente para obtenção de elevada resistência à corrosão. Em princípio existem duas maneiras de se armazenarem combustíveis irradiados: a armazenagem úmida e a armazenagem a seco. Piscinas, quando utilizadas na contenção de materiais irradiados, apresentam como principal problema a geração de rejeitos secundários, além da rigorosa manutenção exigida [13].

Face a estas exigências, os materiais utilizados que melhores propriedades apresentam são: vidros, materiais cerâmicos, concretos, aços carbono e inoxidáveis, e em menor escala, zircônio, titânio, háfnio, ligas de Ni e polímeros. A abordagem tradicionalmente conservadora aplicada às pesquisas nesta área cede lugar ao desenvolvimento de novos materiais. Este trabalho pretende oferecer uma visão global dos materiais utilizados para o processamento dos rejeitos de alta atividade. Discutem-se também as suas propriedades e suas aplicações para o transporte, armazenagem e imobilização. As aplicações destes materiais em outras áreas da indústria são brevemente comentadas.

MATERIAIS PARA PROCESSAMENTO DE REJEITOS DE ALTA ATIVIDADE

Vidros encontram sua maior aplicação na imobilização de rejeitos de alta atividade. Várias são as formulações propostas para tanto. Para o seu processamento são normalmente utilizadas temperaturas da ordem de 1250 a 1400°C, quando se trabalha com formulações de alta temperatura de fusão, ou 1100 a 1150°C, no caso das formulações de baixa temperatura de fusão, permitindo a fusão direta do mesmo em "containers" metálicos [5]. A incorporação dos rejeitos em vidros para imobilização envolve as fases de mistura da carga formadora do vidro com o rejeito radioativo calcinado e posterior fusão contígua [4,5]. Ligas de níquel como *Inconel 600* são utilizadas na composição de vidros de altas temperaturas [14].

A manufatura dos vidros é em geral bastante simples e consiste na aplicação de calor à mistura de materiais chamados "glass formers" com materiais ditos intermediários e modificadores. Os materiais formadores de vidros mais importantes são os óxidos de silício, boro e fósforo (SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 , respectivamente), que são os principais constituintes também dos imobilizadores de rejeitos. Como exemplos de materiais intermediários temos zircônio, titânio e alumínio, que geralmente aumentam o ponto de fusão do vidro e também sua durabilidade química. Os

modificadores, geralmente materiais alcalinos e alcalinos terrosos, auxiliam a fusão do vidro mas diminuem sua durabilidade química. Ainda existem os vidros que se utilizam de absorvedores de nêutrons em sua formulação, como por exemplo o Gd_2O_3 . É sabido também que o uso de sulfatos aumenta a solubilidade de determinadas fases, facilitando assim o seu processamento [15]. As formulações mais utilizadas incluem os vidros a base de fosfatos e os borossilicatos. Dentre as formas menos usuais e/ou ainda em desenvolvimento encontram-se os aluminossilicatos, vidros de alta sílica, vidros basálticos, etc.

As principais características dos *vidrofosfatos* são a baixa temperatura de processamento, ao redor de $900^{\circ}C$, o que evita a perda de Cs e Ru por volatilização, e a alta solubilidade que os óxidos dos núclídeos nele possuem. Uma composição típica de um vidro deste tipo permite a incorporação de 30% de rejeito e tem na sua formulação óxidos como Na_2O e Al_2O_3 . Suas principais desvantagens, decisivas na adoção dos vidros borossilicatos como padrão internacional para imobilização dos rejeitos, são sua alta corrosividade frente aos materiais cerâmicos e metálicos de seus recipientes de contenção e a tendência à desvitrificação elevada mesmo em baixas temperaturas, resultando em perdas significativas nas suas propriedades químicas [16].

Os *vidros borossilicatos*, sob as condições de temperatura geradas por um rejeito radioativo, são os que apresentam melhores propriedades. As suas principais características são a baixa taxa de desvitrificação mesmo em altas temperaturas e a baixa corrosividade. Podem ser processados em temperaturas entre 1100 a $1400^{\circ}C$, mas problemas existem quanto à separação de fases [2,4,17], especialmente as compostas por molibdatos alcalinos [4,16] e pelo elemento Rb [17]. Em termos estruturais, o arranjo espacial das moléculas deste tipo de vidro permite a solubilização de diversos núclídeos com números atômicos diferentes. A grande capacidade de solubilização é dada principalmente pelo tetraedro formado pelos íons SiO_4^{4-} e pela ligação por meio de pontes de oxigênio entre estes íons [2]. Elementos como B^{3+} , $Fe^{(2+ e 3+)}$, terras raras e actínídeos são incorporados ao vidro diretamente nos sítios tetraédricos existentes, enquanto que Na^+ , Cs^+ e Sr^{2+} são presos ao vidro por meio de ligações químicas com átomos de oxigênio não participantes de pontes.

Materiais cerâmicos sintéticos têm como principal característica o fato de serem compostos por várias fases cristalinas reunidas em um bloco monolítico sólido. As cerâmicas Synroc e os supercalcinados são os seus principais representantes. Os Synroc (Synthetic rock) são materiais cerâmicos polifásicos a base de titanatos, constituídos por 3 tipos principais de minerais: hollandita ($BaAl_2Ti_6O_{16}$), perovskita ($CaTiO_3$), e zirconolita ($CaZrTi_2O_7$). São três os tipos de formulações mais comumente utilizadas: o Synroc B (Basic), mistura básica dos minerais, sem qualquer incorporação de rejeitos; os Synroc C (Commercial), utilizados para imobilização de rejeitos radioativos comerciais, permitem a incorporação de 10 a 25% em peso de rejeitos e os Synroc D (Defence), elaborados para imobilização e incorporação de altas porcentagens em peso de rejeitos oriundos de programas de defesa dos EUA. Vale salientar que as principais diferenças entre Synroc C e Synroc D são: (a) a existência de duas fases à mais na forma D, nefelina ($NaAlSi_3O_8$), e uma fase espinélio, formadas ambas devido à grande quantidade de alumínio e metais de transição (Fe, Ni e Mn) nelas presentes; (b) as fases suportes para o ^{137}Cs são diferentes. Nas cerâmicas do tipo D esta é a fase silicato (devido à presença de sódio e silício), enquanto que nas do tipo C a fase suporte para o Cs é a titanato. A sua utilização tem como base o uso de aditivos para alteração da composição química do rejeito, com controle de oxidação e redução do mesmo para indução à formação de fases cristalinas insolúveis entre si durante a sua solidificação. Estas fases portanto possuirão parâmetros de rede cristalina diferentes, permitindo assim a acomodação de uma maior quantidade de rejeitos de diferentes dimensões cristalinas. Logo suas fases constituintes deverão possuir faixa elevada de formação de solução sólida com os rejeitos, devido à diversidade e alteração, com o passar do tempo, na composição dos mesmos. Esta é uma das condições pelas quais são aceitos estes tipos de materiais como formas de imobilização de rejeitos. Além disso a presença de substâncias vitrificantes como Na, Si e K requer que a energia livre de formação das fases cerâmicas sejam tais que evitem a

formação de novas fases amorfas insolúveis, que portanto não serão incorporadas ao material imobilizado.

Os processos de fabricação (consolidação) de sólidos monolíticos Synroc mais utilizados são prensagem uniaxial a quente, prensagem isostática a quente [18] ou prensagem a frio seguida de sinterização. As fases de processamento anteriores à consolidação não diferem daquelas utilizadas para produção de vidros. Para estes, os materiais utilizados em sua formulação são misturados entre si e posteriormente moídos juntamente com a "pasta" de rejeito. A seguir o material resultante é seco pelo processo de "spray-drying" (135°C) e então processado quimicamente em duas operações de batelada (calcinação a 650°C e calcinação redox a 800°C), para só aí seguir à etapa de prensagem. As principais vantagens no uso dos cerâmicos sintéticos Synroc são a alta redução de volume conseqüentemente com maior facilidade em seu manuseio, a extrema insolubilidade das fases cristalinas actinídicas, a elevada resistência à lixiviação e aos danos de irradiação, a excelente estabilidade mecânica, térmica e química [4].

Os cerâmicos *supercalcinados* são produzidos pela adição de determinados materiais aos rejeitos radioativos líquidos os quais, após calcinação e sinterização a temperaturas superiores à 1100°C, formam fases cristalinas muito estáveis, onde os principais constituintes do rejeito são incorporados. Para obtenção de altas densidades de material imobilizado usa-se a prensagem a quente com matriz de sílica, formadora de fase vítrea. A seleção conveniente das fases cristalinas faz-se necessária quando da sua formulação. As propriedades mais importantes na avaliação de um material escolhido como fase componente são a fixação de Cs e Sr, compatibilidade química entre fases, estabilidade térmica e resistência à lixiviação. Problemas de fixação de Cs e Sr são críticos, em razão de suas altas pressões de vapor nas temperaturas típicas de cristalização dos supercalcinados. Estudos demonstraram que as fases mais favoráveis à fixação de Cs num material deste tipo são as fases aluminossilicatos CsAlSiO_4 , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ e Cs_2MoO_4 e para o Sr e Ru são SrRuO_3 , CaRuO_3 e os molibdatos da forma AEMoO_4 (AE=alcalinos terrosos) [19]. O problema da compatibilidade química entre as fases refere-se principalmente ao desenvolvimento de reações competitivas nas temperaturas de formação, reações estas que podem levar à formação de novas fases com propriedades estranhas ao seu bom comportamento.

OUTROS MATERIAIS - CONSIDERAÇÕES GERAIS

De grande aplicação na indústria convencional como material para fins estruturais, os concretos são também utilizados na área nuclear como materiais para blindagens, reforçados ou não por fibras poliméricas ou chumbo para incremento de sua resistência. O seu maior uso nesta área, entretanto, é na imobilização de rejeitos radioativos de baixo e médio nível de radiação por encapsulamento, apesar da sua elevada permeabilidade à água e portanto à sua alta taxa de lixiviação para elementos solúveis [16]. Contêineres de cimento reforçado são utilizados para armazenamento de rejeitos radioativos sólidos e líquidos de baixo e médio nível de radiação [20]. Estes são construídos por cimento Portland conforme normas específicas. Para a imobilização de lamas provenientes dos evaporadores, contêineres de concreto de 15 cm de espessura de parede são construídos, sendo compostos principalmente por cimento Portland e vermiculita, esta atuando como um absorvedor de calor e um diluente do cimento que reduz o desenvolvimento de calor durante a sua cura, enquanto que aquele atua como matriz solidificante e estrutural [21]. Máquinas obsoletas e combustíveis sólidos prensados podem aí ser armazenados, mas os tanques devem ser totalmente preenchidos com concreto. Resinas de troca iônica, usualmente úmidas, após seu uso são também armazenadas nes-te tipo de material. Para melhorar a resistência à lixiviação dos concretos procede-se ao uso de polímeros como impregnantes [21]. O polímero preenche o grande número de poros do concreto, aumentando assim sua impermeabilidade. Sua elevada alcalinidade previne não somente a

ação de cloretos, mas também constitui-se numa efetiva barreira contra a migração dos núclídeos [14].

Devido à variedade de composições, os aços em geral encontram vasto campo de aplicação na indústria convencional [14]. Quando necessário são revestidos externa ou internamente por camada de materiais metálicos, como zinco ou alumínio, para proteção superficial. Os *aços carbono* são usualmente utilizados como materiais para fins estruturais, tendo como principais limitações a pobre resistência à corrosão e ductilidade em baixas temperaturas. São utilizados na área nuclear na forma de cestos, onde o material irradiado é colocado, sendo então armazenado no interior de tanques de concreto reforçado [13]. *Aços C-Mn-Ni* são utilizados na área nuclear como material para embalagens de transportes de combustível, sendo extremamente importante a avaliação de suas propriedades por causa do risco potencial, mesmo reduzido, de acidentes [14]. Nesta aplicação também são usados os *aços austeníticos endurecidos por precipitação* nos munhões, onde geralmente boas propriedades mecânicas e propriedades à corrosão são exigidas. Aços inoxidáveis duplex e ferríticos encontram campo de utilização restrito.

Os *aços inoxidáveis austeníticos*, usados extensivamente para a construção de equipamentos e tubulações de plantas de processamento químico, possuem como principais características a alta resistência à corrosão, mesmo em meios fortemente oxidantes como o nítrico, a relativa facilidade em sua descontaminação, a boa resistência mecânica, mesmo em temperaturas abaixo de zero, além da disponibilidade e facilidade na fabricação. Na área nuclear o tipo 316L é muito utilizado como material para contêineres de rejeitos, pois há aí a necessidade de armazenagem por períodos muito longos na presença de cloretos [20]. O aço tipo 304L tem aplicação como contenção primária, os "*multi-element bottle*", no transporte do combustível nuclear gasto [14]. São utilizados também para contenção de rejeitos sólidos e líquidos. Quando se procede a armazenagem de rejeitos líquidos calcinados em interior de tanques de aço inox, problemas existentes quanto à corrosão dos mesmos existem e são graves. Para isso, estabilizam-se os materiais calcinados por meio da remoção de nitratos e da água dos mesmos [22]. Em menor escala, materiais como *titânio e zircônio* têm sido utilizados em algumas áreas de plantas de processamento como alternativa para o uso de aços austeníticos inoxidáveis, por causa de suas propriedades como extrema resistência à corrosão em meio nítrico [14]. *Háfnio*, da mesma família dos elementos anteriores, por suas propriedades químicas semelhantes e elevada seção de choque, é utilizado como material para controle de reatores.

Finalmente os materiais poliméricos. Estes encontram aplicação na indústria convencional como materiais para diafragma de válvulas, isolamento e blindagem de cabos elétricos, lubrificantes, graxas, adesivos, dentre outras. São utilizados na área nuclear, onde os níveis de radiação são reduzidos. Os mais comuns encontrados são polietileno, poliamidas e fluoroelastômeros (PTFE). A restrição no seu uso deve-se à sua baixa resistência à radiação.

CONCLUSÃO

Os problemas existentes na seleção de materiais para uso na área nuclear decorrem da necessidade da manutenção de suas propriedades, mesmo sob as duras condições existentes, por um longo período de tempo. O problema torna-se mais grave quando se deseja processar rejeitos radioativos com alto nível de atividade. Para tanto a pesquisa de novos materiais e o desenvolvimento das técnicas de processamento já existentes é necessária, encontrando aí o pesquisador um vasto campo para a aplicação de suas habilidades.

REFERÊNCIAS

- [01] RZYSKI, B.M., SUAREZ, A.A. Evaluation of homogeneity of radioactive waste forms: statistical criteria. Nuclear and Chemical Waste Management, v.8, p.211-215, 1986.
- [02] RYERSON, F.J. Phase equilibria of nuclear waste ceramics: the effect of oxygen fugacity. Journal of the American Ceramic Society, v.67, p.75-82, 1984.
- [03] HARKER, A.B., FLINTOFF, J.F. Crystalline-phase formation in hot isostatic pressing of nuclear waste ceramics with high zirconia content. Journal of the American Ceramic Society, v.68, n.3, p.159-165, 1985.
- [04] HENCH, L.L., CLARK, D.E. Review nuclear waste solids. Journal of Materials Science, v.21, p.1457-1478, 1986.
- [05] MENDEL, J.E. High level wastes glasses. Nuclear Technology, v.32, p.72-91, 1977.
- [06] HENCH, L.L., LODDING, A., WERMES, L. Nuclear waste glass interfaces after one year burial in stripa part I-glass/glass. Journal of Nuclear Materials, v.125, p. 273-279, 1984.
- [07] id., part-II-glass/bentonite. Journal of Nuclear Materials, v.125, p. 280-286, 1984.
- [08] MOORE, J.G., GODBEE, H.W., KIBBEY, A.H.. Leach behaviour of hydrofracture grout incorporating radioactive wastes. Nuclear Technology, v.32, p. 39-52, 1977.
- [09] MELNYK, T.W., WALTON, F.B., JOHNSON, L.H. High level waste glass field burial test: leaching and migration of fission products. Nuclear and Chemical Waste Management, v.5, p. 49-62, 1984.
- [10] MCVAY, G.L., PEDERSON, L.R. Effect of gamma radiation on glass-leaching. Journal of the American Ceramic Society, v.64, n.3, p.155-158, 1983.
- [11] BATES, J.K., SEITZ, M.G., STEINDLER, M.J. The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation. Nuclear and Chemical Waste Management, v.5, p. 63-73, 1984.
- [12] MOTTA, A.M.T. Comunicação pessoal, 1994.
- [13] BOASE, D.G., VANDERGRAAF, T.T., The Canadian spent fuel storage canister: some materials aspects. Nuclear Technology, v.32, p.60-71, 1977.
- [14] ROBERTS, T. Choosing materials for nuclear fuel reprocessing. Materials World, p.628-631, December 1994.
- [15] KARLINA, O.K., OZHOVAN, M.I. et al.. Solidifying sulfate bearing wastes to make glass composite materials Soviet Journal of Physics, v.6, p.159-162, 1992.
- [16] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. Vienna: 1985. (Technical Report n°257)
- [17] HENCH, L.L., CLARK, D.E., CAMPBELL, J.E. High level waste immobilization forms. Nuclear and Chemical Waste Management, v.5, p.149-173, 1984.
- [18] HARKER, A.B., MORGAN, P.E., FLINTOFF, J.F. Hot isostatic pressing of nuclear waste glasses. American Ceramic Society Communications, C-27, 1984.
- [19] MCCARTHY, G.J. High level waste ceramics: materials consideration, process simulation and product characterization. Nuclear Technology, v.32, p.93-105, 1977.
- [20] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Storage Tanks for Liquid Radioactive Wastes: their Design and Use. Vienna: 1972(Technical Report Series n°135).
- [21] COLOMBO, P., NEILSON, R.M. Some techniques for the solidification of radioactive wastes in concrete. Nuclear Technology, v.32, p.30-40, 1977.
- [22] BERRETH, J.R., HOSKINS, A.P., RINDFLEISCH, J.A. Stabilization and storage of solidified high-level radioactive wastes. Nuclear Technology, v.32, p.16-29, 1977.