

BR8920798

ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

LIXIVIAÇÃO DE REJEITOS IMOBILIZADOS

Achilles Alfonso Suarez

PUBLICAÇÃO IPEN 236

JANEIRO/1989

IPEN-PUB... 236

SÃO PAULO

**LIXIVIAÇÃO DE REJEITOS IMOBILIZADOS**

**Achilles Alfonso Suarez**

**DEPARTAMENTO DE CICLO DE COMBUSTÍVEL**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**E52.00**

**DIFFUSION**

**INTERMEDIATE-LEVEL RADIOACTIVE WASTES**

**LEACHING**

**LOW-LEVEL RADIOACTIVE WASTES**

**WASTE DISPOSAL**

---

**IPEN - Doc - 3118**

**Aprovado para publicação em 13/12/88.**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

## IMMOBILIZED WASTE LEACHING

Achilles Alfonso Suarez

### ABSTRACT

The main mechanism by which the immobilized radioactive materials can return to biosphere is the leaching due to the intrusion of water into the repositories.

Some mathematical models and experiments utilized to evaluate the leaching rates in different immobilization matrices are described.

## LIXIVIAÇÃO DE REJEITOS IMOBILIZADOS

### RESUMO

O principal processo pelo qual os materiais radioativos immobilizados podem voltar a biosfera é a lixiviação por meio da intrusão de água nos repositórios.

São descritos alguns modelos matemáticos e experimentos de laboratório utilizados para avaliar as taxas de lixiviação em diferentes tipos de matrizes de imobilização.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REJEITOS IMOBILIZADOS	1
3.	MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO	2
3.1	LIXIVIAÇÃO DE VIDROS DE BOROSILICATO	2
3.2	LIXIVIAÇÃO DE BETUME	3
3.3	LIXIVIAÇÃO DE CONCRETO	4
4.	EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO	5
5.	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	13
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

## 1. INTRODUÇÃO

O objetivo básico do gerenciamento de rejeitos radioativos é dispor dos rejeitos de tal forma que o homem não seja exposto a riscos inaceitáveis durante o período em que os rejeitos constituem ainda uma fonte potencial de dano. Para atingir esse objetivo as diferentes partes do sistema de deposição, compreendendo o rejeito imobilizado, a embalagem, o repositório em si e o ambiente geológico devem prevenir ou limitar o retorno dos radionuclídeos ao meio ambiente do homem. É essencial que os rejeitos para serem depositados atendam a certos critérios de aceitação genéricos e também específicos ao local de deposição.

No caso dos rejeitos serem enterrados na subsuperfície do solo é quase certo que terão contato com a água da superfície resultando na liberação dos radionuclídeos neles incorporados. É importante pois que o rejeito imobilizado exiba boa resistência ao ataque da água de forma a limitar a liberação de radionuclídeos ao meio ambiente. A taxa de reação do rejeito imobilizado com a água irá depender da forma pela qual os rejeitos foram imobilizados, da composição da água, da razão do volume de água para a área exposta do rejeito imobilizado, da velocidade efetiva do fluxo de água ao passar pelo rejeito, da temperatura e de outros fatores tais como radiólise.

A composição da água que entra em contato com os rejeitos depende da composição do meio geológico do repositório e pode ser modificada pela presença de materiais que servem de barreira de engenharia ao repositório. O fluxo de água que atinge os rejeitos é determinado pela velocidade da água do lençol freático da região do repositório mas pode ser bastante reduzido pelas barreiras de permeabilidade baixa usualmente utilizadas para prevenir o escape de radionuclídeos do repositório. Esses materiais utilizados como barreiras de engenharia, no repositório, reduzem o fluxo de água a valores extremamente baixos de modo que o processo de difusão controla a taxa de troca das espécies químicas entre os rejeitos e a água que flui para fora das barreiras

## 2. REJEITOS IMOBILIZADOS

Serão considerados três tipos de matrizes para a imobilização de rejeitos, a saber:

- vidros (vitrificação) para rejeitos de nível alto,
- betume para rejeitos de nível baixo e médio,

- cimento para rejeitos de nível baixo e médio.

Muitos países planejam incorporar rejeitos de nível alto em vidro de borossilicato. Entre estes estão a Alemanha, Argentina, Bélgica, Canada, Estados Unidos, França, Inglaterra, Índia, Itália, Japão e Suécia. A quantidade de óxidos de produtos de fissão que podem ser incorporados no vidro varia tipicamente de 8 a 25% do volume total.

Os rejeitos de nível médio constituem-se tipicamente de materiais de encamisamento de combustível, resinas de troca iônica, lamas e concentrados de evaporador.

Os rejeitos de nível baixo são materiais contaminados que não contem quantidades significativas de produtos de fissão. Tanto os rejeitos de nível baixo como aqueles de nível intermediário são misturados em concreto ou betume e são moldados em recipientes típicos de 200 L.

### 3. MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO

A importância da lixiviação ou dissolução depende das condições específicas próximas ao local de deposição. Quando o fluxo de água é lento comparado a taxa de lixiviação ou de dissolução, o transporte de massa, dos radionuclídeos será governado pela solubilidade dos mesmos e será independente da taxa de liberação dos rejeitos. Por outro lado, se a dissolução ou lixiviação é lenta comparada ao fluxo de água, então a taxa de liberação dos radionuclídeos será governada pela taxa de lixiviação ou de dissolução.

Com poucas exceções os conceitos geológicos para deposição de rejeitos de nível alto incluem meios envoltórios aos embalados que atuam como barreiras altamente impermeáveis. Isto restringe bastante a possibilidade da água lixiviar ou dissolver os rejeitos. Sob essas condições, portanto, o modelo que utiliza a solubilidade ou a difusão é mais apropriado do que modelos baseados em dados de medidas de laboratório envolvendo volumes de água relativamente grandes. De qualquer maneira, estes últimos modelos levam a conclusões conservativas.

#### 3.1 Lixiviação de vidros de borossilicato

Os vidros de borossilicato apresentam diversos mecanismos de lixiviação que dependem do fluido lixiviante e das condições do local de deposição. Os mecanismos mais comumente observados são a troca iônica, dissolução da matriz, precipitação, corrosão e exfoliação da camada

superficial. No processo de troca iônica, constituintes específicos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^+$ ) são lixiviados do vidro. Este tipo de reação ocasiona a formação de uma camada superficial que tem composição e provavelmente estrutura diferente do vidro original. A dissolução por sua vez ocorre como resultado do ataque das ligações estruturais do vidro pelos íons hidroxila  $\text{OH}^-$ .

Corrosão é um fenômeno de ataque local fortemente influenciado pelas heterogeneidades da superfície, tensões e defeitos enquanto que a exfoliação ocorre pela escamação das camadas superficiais formadas pela troca iônica. Radionuclídeos com solubilidade baixa não lixiviam na mesma velocidade que outros constituintes porque eles formam precipitados, enquanto que a matriz vítrea se dissolve.

Pelo fato de existirem diversos mecanismos é difícil estabelecer testes de lixiviação que sejam representativos do comportamento intrínseco do vidro. Os testes disponíveis, tais como os testes Soxhlet são adequados apenas para comparar diferentes composições de vidro e não para prever precisamente o comportamento de uma composição particular de vidro em certas condições de ambiente.

As taxas de lixiviação típicas obtidas utilizando o teste Soxhlet estão usualmente situadas no intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$   $\text{g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$  para temperaturas abaixo de  $100^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Lixiviação de betume

Rejeitos imobilizados em betume formam uma mistura heterogênea de partículas pequenas e grandes de rejeito suspensas numa matriz contínua de betume. A espessura da camada de betume envolvendo cada partícula de rejeito é função da carga de rejeito e distribuição do tamanho das partículas. Quando este rejeito imobilizado entra em contato com a água, ocorre um transporte lento de água no produto, seja por difusão molecular ou através dos poros por forças de capilaridade. A sorção de água está associada com inchamento e formação de poros preenchidos de água, microfraturas ou regiões formando canais e conexões entre as partículas de rejeito através das quais os radionuclídeos migram para fora do produto imobilizado. O inchamento ocorre quando se imobiliza resinas de troca iônica em betume. Durante o processo de betuminização as partículas de resina podem tornar-se desidratadas e quando entram em contato com a água absorvem-na provocando o inchamento da matriz de betume. Dependendo do conteúdo de resina e do volume de vazios disponível, este inchamento pode ocasionar o rompimento das barreiras vizinhas.

As mudanças estruturais no betume resultantes do envelhecimento por degradação biológica ou efeitos de radiação podem torná-lo quebradiço aumentando as taxas de lixiviação, muito embora campos de radiação de até  $10^6$  Gray ( $10^8$  rad) ou mesmo  $10^7$  Gray ( $10^{10}$  rad) tenham pouco efeito sobre essas taxas de lixiviação.

### 3.3 Lixiviação do concreto

Apesar dos inúmeros trabalhos escritos sobre lixiviação de rejeitos radioativos imobilizados em cimento, nada existe em definitivo sobre o mecanismo de liberação dos radionuclídeos da matriz de cimento. Sob algumas condições de ambiente o comportamento a longo prazo dos rejeitos imobilizados em cimento podem ser determinados pela desintegração do produto, o que leva a um aumento na liberação dos radionuclídeos.

Os radionuclídeos de interesse em muitos dos fluxos de rejeitos de nível médio são produtos de fissão de meia vida curta tais como o  $^{137}\text{Cs}$ . A retenção de tais radionuclídeos na matriz de imobilização é um dos critérios que deve ser considerado durante a seleção do modo mais adequado de imobilização. Sob algumas circunstâncias o comportamento da lixiviação, do rejeito imobilizado, pode ser importante na determinação das conseqüências da imersão acidental durante o transporte ou armazenagem temporária dos rejeitos. Estes são efeitos de curto prazo e que podem ser simulados utilizando testes de lixiviação padronizados<sup>(2)</sup>. Os efeitos a longo prazo, correspondentes às condições de deposição, são simulados mais adequadamente utilizando ensaios de lixiviação em equilíbrio. Estes efeitos são de importância menor, para os elementos de meia vida curta do que para os emissores alfa de vida longa, muito embora possam contribuir para o termo fonte do ambiente próximo ao repositório.

A habilidade de uma combinação rejeito/matriz resistir à liberação de radionuclídeos na água é avaliada usualmente por um teste de lixiviação realizado com amostras em escala de laboratório.

Dois tipos de dúvidas ocorrem quando se propõe realizar ensaios de lixiviação em escala de laboratório. Em primeiro lugar, questiona-se se os resultados obtidos em escala de laboratório podem ser extrapolados para as dimensões do rejeito imobilizado em escala real e em segundo lugar surge a dúvida sobre a utilidade e validade dos resultados em escala de laboratório para aplicá-los a situações reais do repositório final.

No caso específico do concreto podem ser identificados diversos mecanismos de liberação de radionuclídeos e aqueles

dominantes na ordem de importância são: difusão, difusão juntamente com reações químicas e fenômenos de superfície baseados na cinética de troca de espécies entre a superfície do rejeito imobilizado e a solução aquosa.

A presença de certos tipos de aditivos naturais ou sintéticos podem afetar significativamente os resultados de lixiviação de certos radionuclídeos e ser praticamente inócua para outros. O uso ou não de aditivos no processo de imobilização dos rejeitos decorre de estudos específicos para cada caso.

#### 4. EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO

A realização de experimentos de lixiviação destina-se basicamente a :

- comparação de diferentes espécies ou composições de rejeitos solidificados;
- intercomparação dos resultados de lixiviação de diferentes laboratórios sobre um mesmo produto;
- intercomparação dos resultados de lixiviação de produtos obtidos por diferentes processos; e
- avaliação do comportamento do rejeito imobilizado no ambiente do repositório final.

De maneira a permitir que os resultados obtidos por diferentes laboratórios possam ser comparados entre si foi proposto um procedimento de ensaio padrão pela AIEA<sup>(1)</sup>, em 1971. Em 1982, a "International Organization for Standardization - ISO" propôs um teste de lixiviação<sup>(2)</sup> similar àquele da AIEA.

O departamento de energia (DOE) dos Estados Unidos da América criou também, através do Centro de Caracterização de Materiais (MCC), um sistema de geração de procedimentos padronizados e destinados a avaliar as propriedades de materiais utilizados no transporte, armazenagem e deposição de rejeitos radioativos. O MCC publica aquelas informações no "Nuclear Waste Material Handbook"<sup>(3)</sup> servindo de referência para os métodos de teste a serem aplicados aos rejeitos imobilizados.

Alguns países utilizam-se de programas próprios para a avaliação de rejeitos imobilizados quanto ao processo de lixiviação. De maneira geral contudo, o objetivo final é poder avaliar quanto de material radioativo sairá do rejeito imobilizado quando este estiver em contato com o meio geológico e sujeito a intrusão de água.

Apesar da tentativa de normalização existem diversos tipos de procedimentos para avaliar o comportamento do rejeito imobilizado quanto a lixiviação. Em cada um deles certo aspecto do rejeito ou do meio geológico é ressaltado. Assim, por exemplo, existem procedimentos normalizados para o teste de lixiviação com fluxo de lixiviante lento idealizado para avaliar a durabilidade química a longo prazo dos rejeitos imobilizados. Da mesma forma existem procedimentos para ensaios com lixiviante estático ou aqueles com fluxo acelerado. Em alguns testes os rejeitos imobilizados são pulverizados de forma a obter dados que permitam avaliar com certa aproximação a solubilidade dos produtos. Em todos os testes outros parâmetros podem ser variados, por exemplo, temperatura, pressão etc, para simular melhor as condições do repositório final. Alguns exemplos de dispositivos de lixiviação são mostrados nas Figuras 1 a 5.

A norma ISO<sup>(\*)</sup> recomenda um intervalo diferente para a área superficial geométrica das amostras de acordo com o tipo de matriz utilizada. Valores de temperatura do lixiviante durante os ensaios, volume e frequência de troca do lixiviante também são recomendados como mostra a Tabela I. Quaisquer desvios das condições recomendadas devem ser registrados juntamente com as razões dos mesmos.

Tabela I - Intervalo de valores recomendados pela norma ISO

MATRIZ	CIMENTO	BETUME	VIDRO
Área superficial (m <sup>2</sup> )	10 <sup>-3</sup> -5x10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> -5x10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> -5x10 <sup>-1</sup>
Temperatura (°C)	40, 70 e 90	40, 70 e 90	40, 70 e 90
Volume lixiviante/Área geométrica da amostra (m)	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2
Frequência de troca do lixiviante	A mesma para todas as matrizes, ou seja: 1º, 3º, 7º dias, duas vezes na 2a. semana, uma vez na 3a., 4a., 5a. e 6a. semana e depois mensalmente.		

Os resultados dos ensaios de lixiviação são obtidos medindo-se a massa dos elementos de interesse no lixiviante, m, e a massa inicial, M<sub>0</sub>, daqueles elementos no corpo de prova caso sejam utilizados elementos estáveis, ou medindo-

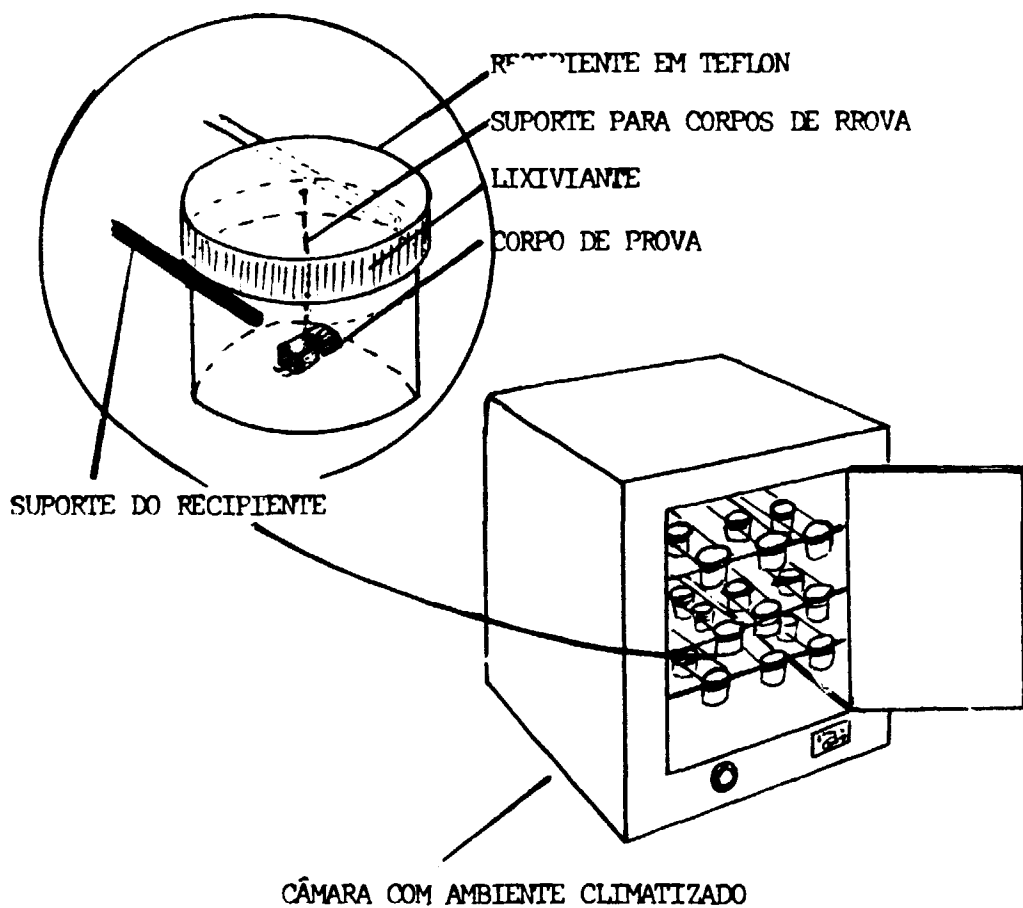


Figura 1 - Sistema para ensaios de lixiviação estática (3).

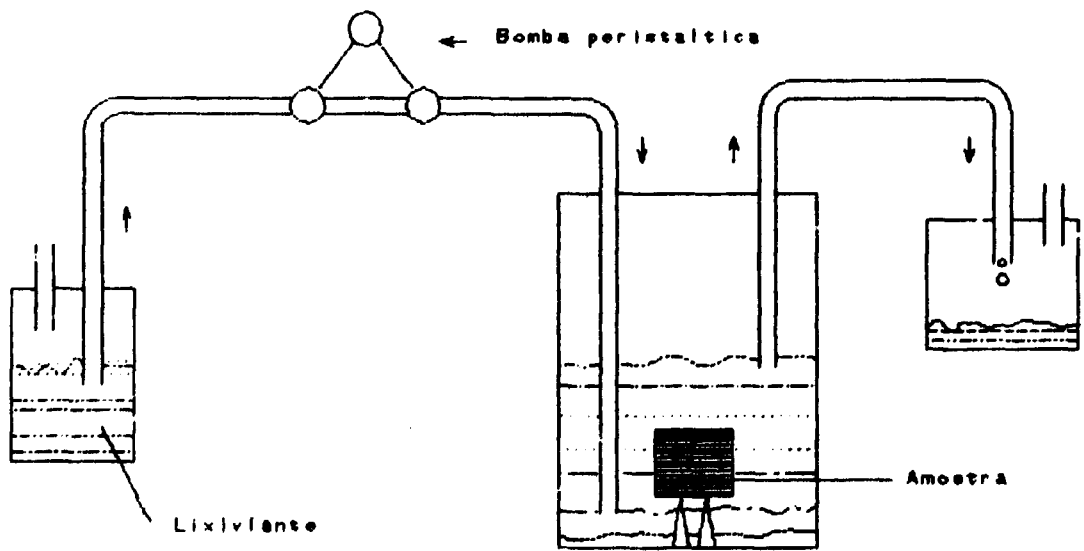


Figura 2 - Sistema para ensaios de lixiviação com fluxo lento. <sup>(9)</sup>

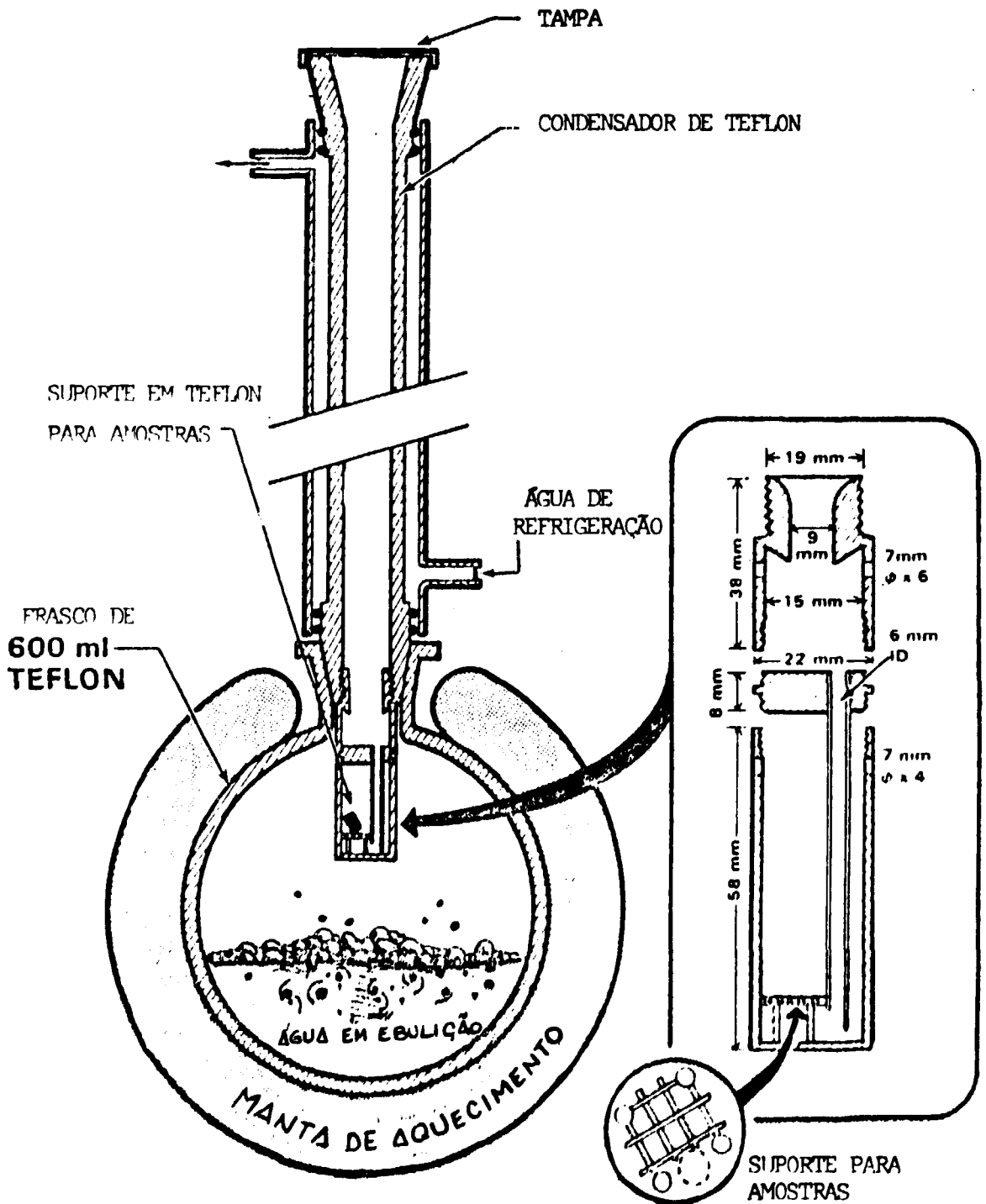


Figura 3 - Aparelho utilizado para ensaios de lixiviação pelo método Soxhlet<sup>(3)</sup>.

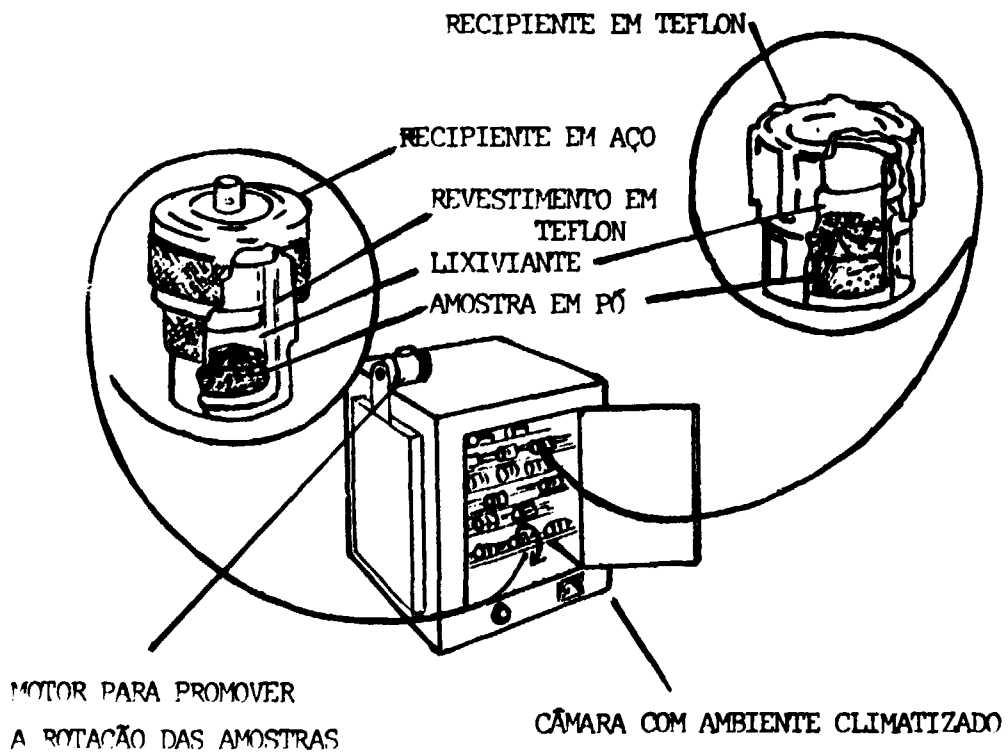


Figura 4 - Sistema utilizado para ensaios de lixiviação de amostras em pó (3).

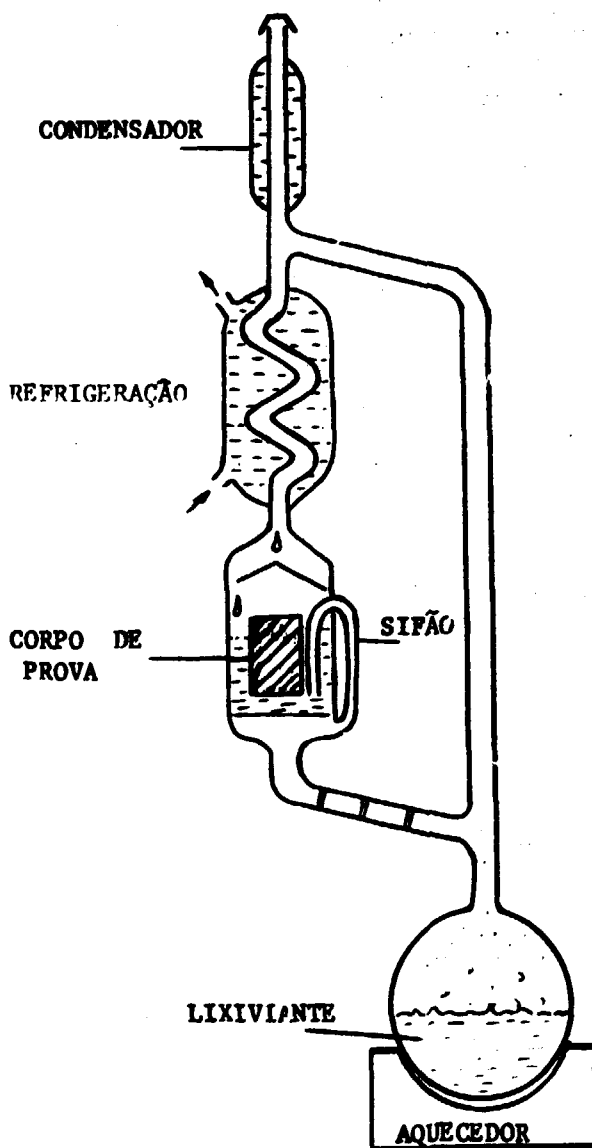


Figura 5 - Sistema usado para avaliar a lixiviação pelo método Soxhlet<sup>(9)</sup>.

se a atividade dos radionuclídeos de interesse,  $a_1$ , na solução lixiviante e a atividade específica,  $A_{01}$ , dos mesmos radionuclídeos no corpo de prova.

A lixiviação é expressa normalmente como taxa de lixiviação  $L(t)$ , ou como a fração lixiviada acumulada,  $F(t)$ . A taxa de lixiviação é definida como a massa de uma espécie que atravessa a interface lixiviante-rejeito por unidade de área e por unidade de tempo ( $t$ ). A taxa de lixiviação e a fração lixiviada acumulada são interligadas pela expressão:

$$L(t) = (M/SG) \cdot [dF(t)/dt] \quad (1)$$

onde  $M$  é a massa da quantidade inicial de elementos presentes no corpo de prova e  $SG$  é a área da superfície geométrica do corpo de prova. Assim, a taxa de lixiviação para um dado elemento é expressa por:

$$L_1(t) = m_1 / (SG \cdot t) \quad \text{ou} \quad L_1(t) = (a_1 / A_{01}) \cdot M_{01} / (SG \cdot t)$$

conforme se utilize elementos estáveis ou radioativos como traçadores.

Para poder comparar os resultados os lixivantes podem ser:

- água deionizada;
- água do mar sintética; e
- água típica da área de deposição.

O volume de lixiviante a ser utilizado deve ser tal que as amostras pequenas sejam envolvidas por cerca de 1 cm de lixiviante em todas as direções e as amostras grandes por cerca de 10 cm.

Um relatório completo sobre cada teste de lixiviação deve ser preparado de forma a permitir uma avaliação correta dos resultados obtidos. O relatório deve incluir os procedimentos de amostragem dos produtos de imobilização reais ou os procedimentos de preparação das amostras para escala de laboratório. Toda a estória das amostras, incluindo qualquer pré-tratamento anterior, tratamento térmico, irradiação, homogeneização etc bem como o tipo e composição química do material de solidificação e rejeito incorporado devem ser ressaltados. Quaisquer observações sobre inchamento, fissuras, variações de peso ou superfície das amostras assim como a variação do valor de pH do lixiviante ou outra propriedade qualquer também devem ser relatados.

## 5. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os materiais de imobilização são porosos em maior ou menor grau, permitindo que a cinética de lixiviação possa ser explicada, a maior parte das vezes, por um processo de difusão. Desde que o efeito de dissolução da matriz possa ser desprezado frente ao processo de difusão, a dependência da fração lixiviada,  $F(t)$ , como função do tempo para corpos cilíndricos de raio  $R$  e semi-altura igual a  $H$  é dada por<sup>(2)</sup>:

$$F(t) = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp[-x_m^2(Dt/R^2)]}{x_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(Dt/R^2)(R/H)^2(\pi^2/4)(2n-1)^2]}{(2n-1)^2} \quad (2)$$

onde  $x_m$  são as raízes da função de Bessel de ordem zero,

$$J_0(x_m) = 0$$

e  $D$  é o coeficiente de difusão efetivo. Em estudos de lixiviação,  $D$  é chamado coeficiente de difusão efetivo porque corresponde à difusão que ocorre no líquido de preenchimento dos interstícios da matriz porosa. Assim, o comprimento do caminho a ser percorrido no líquido pelos radionuclídeos pode ser muito maior do que aquele em linha reta, suposto na formulação da lei de Fick.

A maioria dos trabalhos existentes na literatura utilizam contudo apenas uma aproximação de primeira ordem da expressão (2), ou seja:

$$F(t) = 2 \left( \frac{SG}{V} \right) \sqrt{\frac{Dt}{R^2}} \quad (3)$$

onde  $SG$  é a superfície geométrica e  $V$  é o volume do corpo de prova sob lixiviação. Esta expressão corresponde à lixiviação de uma superfície plana para um meio de volume infinito com concentração da espécie lixiviada igual a zero. Esta aproximação mostra que a fração lixiviada varia com  $\sqrt{t}$  e deve ser utilizada somente para valores de  $F(t)$  menores do que 0,20. Para valores acima de 0,20 a dependência simples com  $\sqrt{t}$  não é mais válida devendo-se utilizar a expressão completa (2).

A expressão (3) sugere também que, multiplicando-se a fração lixiviada pela razão volume/superfície da amostra, os resultados tornam-se independentes da geometria da mesma. Por essa razão costuma-se apresentar os resultados de lixiviação com um gráfico de  $(V/S) \cdot F(t)$  contra  $t$  ou  $\sqrt{t}$ . Alguns exemplos de resultados de lixiviação obtidos com

rejeitos simulados imobilizados em cimento são mostrados nas Figuras 6 e 7 sob as duas formas de apresentação.

Utilizando-se deste modelo simples de difusão pode-se avaliar aproximadamente qual será a atividade máxima que será transferida para o ambiente, por difusão, levando-se também em conta o decaimento radioativo. O valor dessa atividade é dada por:

$$a_{max} = \left(\frac{SG}{V}\right) \sqrt{\frac{D}{\lambda}} A_0 \quad (4)$$

onde  $A_0$  é a atividade inicial incorporada e  $\lambda$  é a constante de decaimento do radionuclídeo considerado. O tempo em que a maior quantidade de material lixiviado estará fora da amostra é dado por:

$$t_{max} = 1/2\lambda \approx 0,721 T_{1/2} \quad (5)$$

onde  $T_{1/2}$  é a meia vida do radionuclídeo incorporado. O valor da atividade lixiviada naquele momento é:

$$a(t_{max}) = A_0 \left(\frac{SG}{V}\right) \sqrt{\frac{2D}{\pi\lambda}} e^{-1/2} \quad (6)$$

correspondendo a fração  $\sqrt{2/\pi} e^{-1/2} \approx 0,484$  do valor da atividade máxima liberada para o ambiente.

Assim pode-se verificar por exemplo que se for colocado  $^{137}\text{Cs}$  num tambor de 200 L, com dimensões típicas de 56 cm de diâmetro por 86 cm de altura, imobilizado em cimento e com coeficiente de difusão igual a  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ , cerca de 1,2 % da atividade total sairá para o ambiente por difusão e aproximadamente 0,58 % da atividade inicial sairá após 21,7 anos.

Se o coeficiente de difusão for igual a  $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  a atividade total que sairá do rejeito imobilizado atinge cerca de 27 % da atividade inicial, com aproximadamente 13% saindo após 21,7 anos.

Observe-se contudo que as expressões (2) e (3), obtidas resolvendo as equações de transporte da segunda lei de difusão de Fick, supõem que o coeficiente de difusão é constante durante todo o transcorrer do ensaio.

Quando há espécies móveis e imóveis em estado de equilíbrio químico, na matriz de rejeito imobilizado, a lixiviação da espécie móvel estabelece uma diferença de potencial químico que faz a espécie imóvel tornar-se móvel

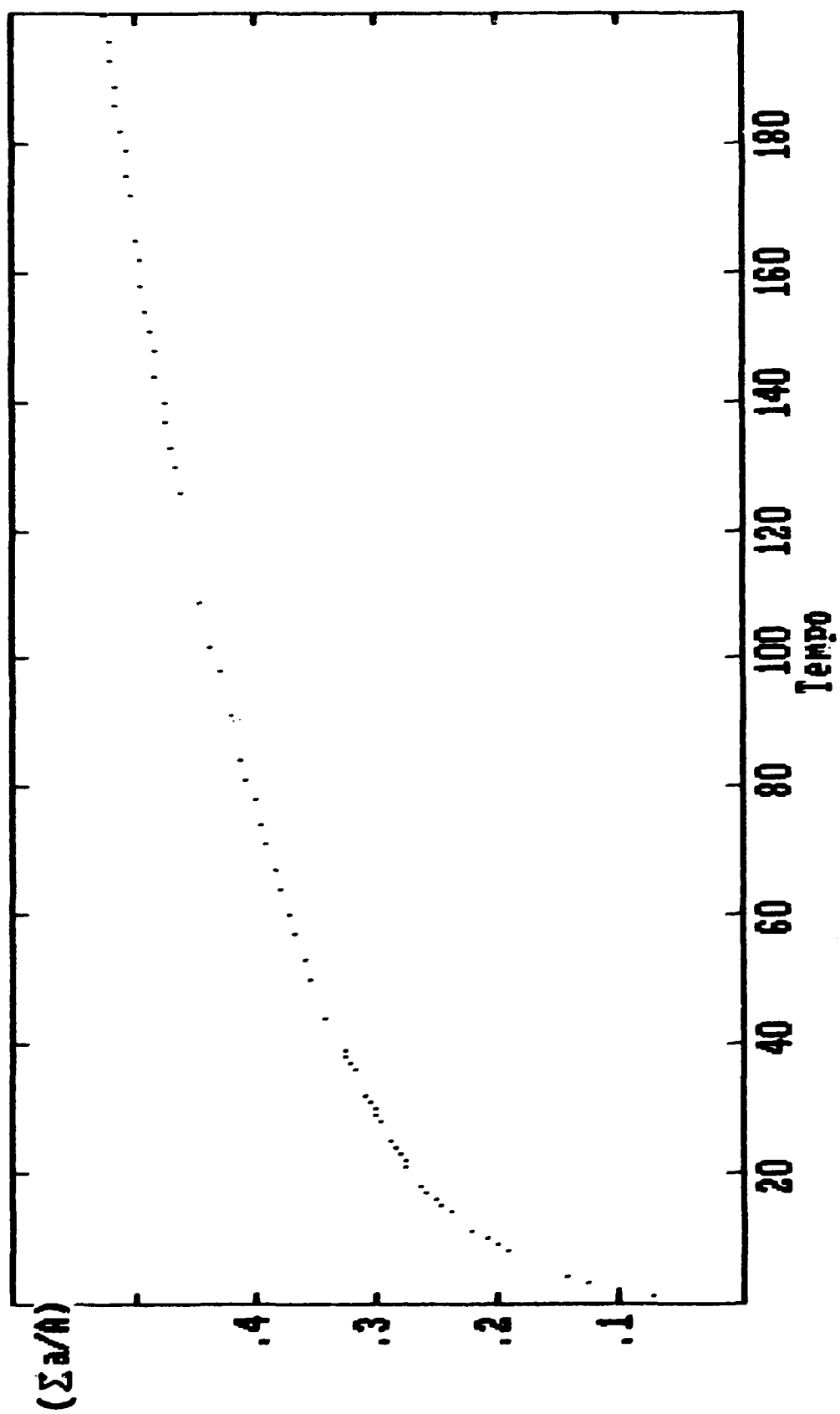


Figura 6 - Fração lixiviada em função do tempo

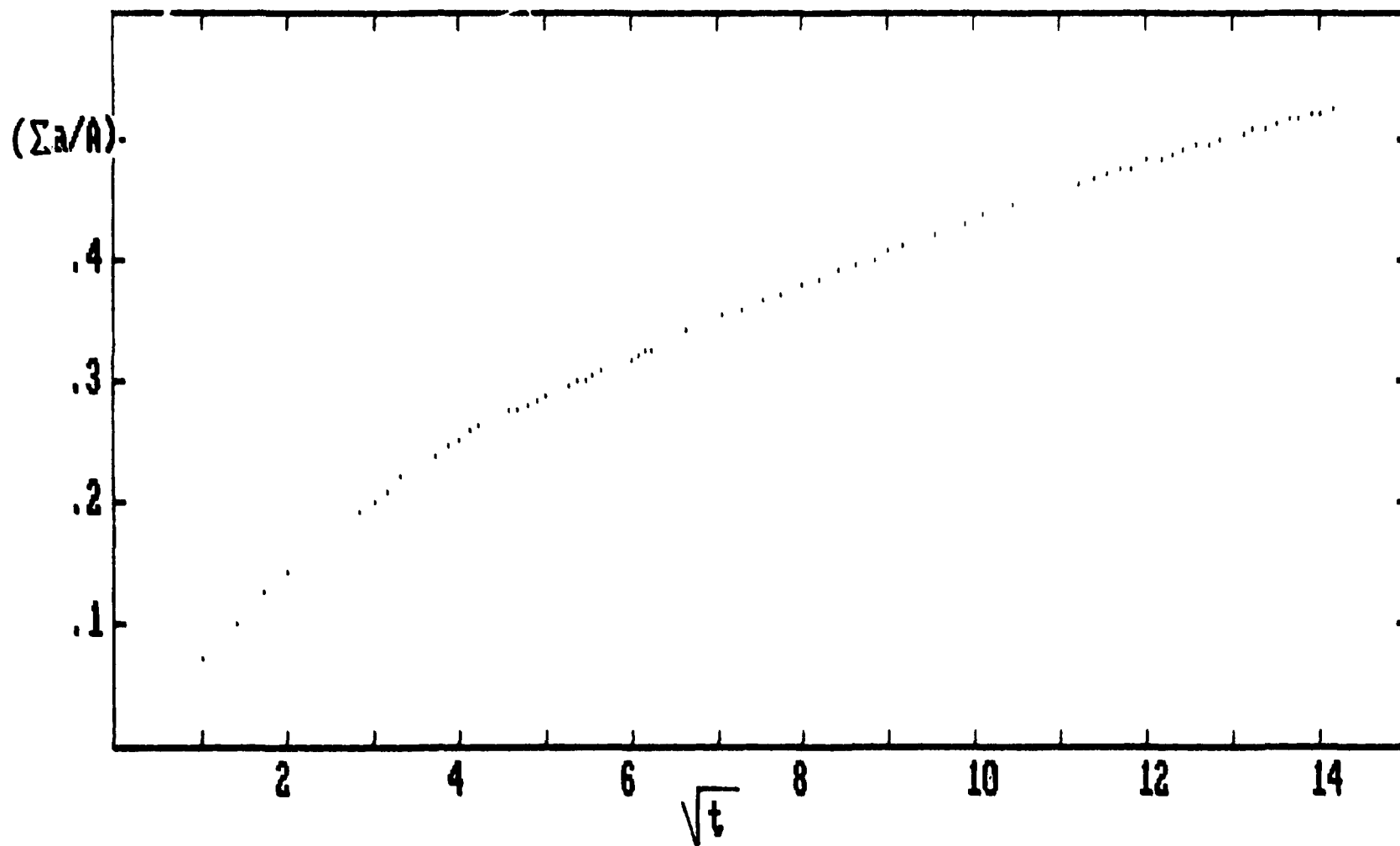


Figura 7 - Fração lixiviada em função da raiz quadrada do tempo.

e conseqüentemente a lixiviação ser controlada pela velocidade da reação<sup>(1)</sup>.

No caso da reação ser rápida em comparação com a taxa de lixiviação, as duas espécies podem ser consideradas em equilíbrio químico enquanto que, quando a reação é lenta a velocidade de formação da espécie móvel tem de ser levada em conta. Se a reação química é rápida comparada a difusão, a solução analítica da equação de balanço de massa leva a uma expressão análoga a expressão (3) onde apenas o coeficiente de difusão deve ser substituído por outro

$$D' = D / (1 + K_d) \quad (7)$$

onde  $K_d$  é o coeficiente de distribuição de concentrações entre espécies imóveis e móveis.

$$K_d = C_{i,m} / C_{m,m} \quad (8)$$

Caso a taxa de produção das espécies móveis seja lenta, a solução do balanço de massa conduz a expressão para a fração lixiviada seguinte:

$$F(t) = \left( \frac{S_0}{V} \right) (D'k)^{1/2} \left[ (t + 1/2k) \operatorname{erf}(kt)^{1/2} + (t/kk)^{1/2} e^{-kt} \right] \quad (9)$$

sendo,

$$D = D / (C_T / C_\infty)^2$$

onde

$D$  = coeficiente de difusão,

$C_T$  = concentração inicial total das espécies,

$C_\infty$  = concentração em equilíbrio,

e

$K$  = constante de taxa de dissolução

e

$$\operatorname{erf}(Kt) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{Kt} e^{-x^2} dx$$

A equação (9) para valores de  $Kt$  baixos reduz-se a equação de difusão simples representada pela equação (3) enquanto que para valores altos de  $Kt$  a função  $\operatorname{erf}(Kt)$

aproxima-se da unidade, e a expressão (9) converge para uma expressão que depende linearmente do tempo.

Alguns autores<sup>(4,7,8)</sup>, fazendo ajustes semi-empíricos nos dados experimentais, observam que um termo independente do tempo, quando se faz o ajuste da fração lixiviada como função de  $\sqrt{t}$ , representa a liberação instantânea dos radionuclídeos. Esta liberação instantânea, pode corresponder a eventual contaminação superficial das amostras ensaiadas ou a uma liberação de radionuclídeos que encontram-se nas primeiras camadas da amostra, por diferentes mecanismos de difusão.

As experiências realizadas até o momento por diversos pesquisadores levam a crer que a lixiviação de radionuclídeos, pelo menos para aqueles imobilizados em cimento, pode ser representada aproximadamente por dois parâmetros que são características da combinação rejeito/matriz. Estes são: (a) o coeficiente de difusão efetivo,  $D$ , responsável pela descrição da cinética de liberação quando se admite que a concentração dos radionuclídeos é zero no líquido lixiviante e (b) a razão  $\alpha$  da concentração média do radionuclídeo no rejeito imobilizado, para aquela na água lixiviante em equilíbrio com o rejeito<sup>(7)</sup>.

Este coeficiente de equilíbrio,  $\alpha$ , descreve a proporção do radionuclídeo entre a amostra sólida saturada com água e o líquido envolvente<sup>(7)</sup>, isto é,

$$\alpha = \frac{A_s(\infty)}{A_l(\infty)} \cdot \frac{V_l}{V_s} \quad (10)$$

onde  $A_s(\infty)$  é a atividade total contida no sólido após um tempo infinito,  $A_l(\infty)$  é a correspondente atividade na fase líquida e  $V_s$  e  $V_l$ , os volumes do sólido incluindo sua porosidade e o volume do líquido.

No caso de sorção simples,  $\alpha$  relaciona-se com o coeficiente de distribuição gravimétrico,  $K_d$ , por:

$$\alpha = \epsilon + \rho k_d$$

onde  $\epsilon$  é a fração de volume correspondente à porosidade e  $\rho$  é a densidade aparente do meio poroso. Por outro lado, se o equilíbrio é controlado pela solubilidade, então  $\alpha$  é a razão da concentração média no rejeito imobilizado para a solubilidade aquosa limite ( $\alpha \gg 1$ ).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HESPE, E.D. Leach testing of immobilised radioactive waste solids: A proposal for a Standard Method. *Atomic Energy Review* 9(1):195, IAEA, Vienna, 1971.
- (2) INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. *Long-term leach testing of radioactive waste solidification products*. Oct., 10, 1982 ( ISO/TC 85/SC 5/WG 38, Draft ISO/DIS 6961)
- (3) NUCLEAR WASTE MATERIALS HANDBOOK, DOE/TIC-11400 (Test Methods and Data) Pacific Northwest Laboratories, P.O.Box 999, Richland, Washington, USA.
- (4) NESTOR, C.W. *Diffusion from solid cylinders*. Oak Ridge National Laboratory, USA 1980 (ORNL/CSD/TM 84).
- (5) COTE, P.L., CONSTABLE, T.W., An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching. *Nuclear Chem. Waste Management*, 7:129,139,1987.
- (6) MORIYAMA, N., DOJIRI, S. and MATSUZURU, H. Leaching of  $^{137}\text{Cs}$  from the ion-exchange resin incorporated in poly-ethylene or cement composite. *Health Phys.* 32:549 (1977).
- (7) BURNAY, S.G. Leaching of  $^{137}\text{Cs}$  from an epoxide resin. *Nucl.Chem.Waste Management*, 6:139-150,1986.
- (8) MATSUZURU, H., MORIYAMA, N., WADACHI, Y., ITO, A. Leaching behaviour of  $^{137}\text{Cs}$  in cement waste composite. *Health Physics* 32:529-534,1977.
- (9) ATKINSON, A., NELSON, K., VALENTINE, T. M. Leach test characterization of cement based nuclear waste forms *Nucl. Chem. Waste Management*, 6:241-253,1986.