

LAS/ANS SYMPOSIUM OF NUCLEAR ENERGY AND THE ENVIRONMENT PIV.7

IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS DE REATORES DE POTÊNCIA EM CIMENTO *

Barbara M. **Rzyski**, Julio T. Marumo, Achilles A. Suarez
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
IPEN-CNEN/SP
TRAVESSA R 400, 05508-900 SÃO PAULO, S.P. BRASIL

RESUMO

AS RESINAS DE TROCA-IÔNICA PODEM SER USADAS EM MUITAS APLICAÇÕES E EM GRANDE ESCALA NA INDÚSTRIA NUCLEAR. ESTE TRABALHO TEM COMO OBJETIVO AVALIAR ALGUNS ASPECTOS DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND COMUM ONDE SE TENHA IMOBILIZADO RESINAS DE TROCA-IÔNICA USADAS EM OPERAÇÕES ASSOCIADAS COM O TRATAMENTO DE ÁGUA DE REATORES DE POTÊNCIA, OU DE OUTRAS OPERAÇÕES ASSOCIADAS COM O TRATAMENTO DE EFLUENTES E TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS LÍQUIDOS. OBSERVOU-SE QUE PODE-SE IMOBILIZAR APROXIMADAMENTE 15% EM MASSA DE RESINAS EM PASTAS DE CIMENTO, COM RAZÕES ÁGUA:CIMENTO ENTRE 0,40 E 0,60. FORAM DETERMINADAS A RESISTÊNCIA MECÂNICA APÓS DIFERENTES TEMPOS DE CURA, ABSORÇÃO DE ÁGUA, POROSIDADE, ÍNDICE DE VAZIOS E PERDA DE MASSA APÓS CICLAGENS DE AQUECIMENTO E IMERSÃO EM ÁGUA.

ABSTRACT

ION EXCHANGE RESINS CAN BE USED IN SEVERAL APPLICATIONS AND IN A LARGE SCALE IN THE NUCLEAR INDUSTRY. THIS WORK AIMS TO EVALUATE SOME ASPECTS OF PHYSICAL CHARACTERISTICS OF ORDINARY PORTLAND CEMENT MATRICES USED FOR ION EXCHANGE RESINS IMMOBILIZATION. THESE ION EXCHANGE RESINS ARE USED FOR WATER TREATMENTS IN NUCLEAR POWER INSTALLATIONS AS WELL IN ASSOCIATED OPERATIONS WITH EFFLUENT TREATMENT AND LIQUID WASTE MANAGEMENT. IT WAS OBSERVED THAT IT IS POSSIBLE TO IMMOBILIZE ABOUT 15 WT% OF ION EXCHANGE RESINS IN CEMENT PASTES WITH WATER TO CEMENT RATIO BETWEEN 0.40 AND 0.60. MECHANICAL STRENGTH AFTER DIFFERENT CURING TIMES, WATER ABSORPTION, POROSITY, VOID INDEX AND WEIGHT LOSS OF SPECIMENS SUBMITTED TO A THERMAL CYCLING FOLLOWED BY WATER IMMERSION, WERE ANALISED.

* ESTE TRABALHO FOI PARCIALMENTE FINANCIADO PELA AGENCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA (IAEA).

Symposio sobre Energia Nuclear e Meio

1. INTRODUÇÃO

AS RESINAS DE TROCA-IÔNICA SÃO GERALMENTE USADAS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA EM INSTALAÇÕES DE REATORES DE POTÊNCIA PARA CONTROLAR A QUÍMICA DA ÁGUA E REMOVER OS ELEMENTOS RADIOATIVOS PRESENTES. ALÉM DESSA APLICAÇÃO, PODEM SER USADAS NA DESCONTAMINAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS LÍQUIDOS, COM O INTUITO DE REDUZIR VOLUMES, OU EM OUTRAS ATIVIDADES NO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR.

A IMOBILIZAÇÃO DE RESINAS DE TROCA-IÔNICA EM MATRIZES INERTES, DE MODO A SE OBTER MONOLITOS ESTÁVEIS, É MUITO IMPORTANTE. O CIMENTO PORTLAND É AMPLAMENTE USADO EM MUITOS PAÍSES COM ESTA FINALIDADE, PORQUE TRAZ INÚMERAS VANTAGENS ENTRE ELAS A RESISTÊNCIA À RADIAÇÃO E CUSTO BAIXO. O PRODUTO FINAL DEVE SUPORTAR INÚMEROS TESTES PARA SER CONSIDERADO ADEQUADO PARA A ESTOCAGEM TEMPORÁRIA, TRANSPORTE E DEPOSIÇÃO FINAL.

COM O INTUITO DE CONHECER O COMPORTAMENTO FÍSICO DO PRODUTO RESULTANTE DA MISTURA DE RESINAS DE TROCA-IÔNICA EM PASTAS DE CIMENTO, FORAM DETERMINADOS ALGUNS PARÂMETROS QUE PERMITIRAM DELINEAR ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DESTA PRÁTICA DE IMOBILIZAÇÃO.

PARTE DAS RESINAS USADAS NESTE TRABALHO FORAM PROVENIENTES DA CENTRAL NUCLEAR DE ANGRA DOS REIS E PARTE ADQUIRIDAS NO COMÉRCIO, GUARDADAS AS MESMAS CARACTERÍSTICAS E A MESMA ORIGEM DE FABRICAÇÃO.

FORAM DETERMINADAS A RESISTÊNCIA MECÂNICA EM DIFERENTES TEMPOS DE CURA, PERDAS DE MASSA POR CICLAGEM TÉRMICA E IMERSÃO, POROSIDADE, ÍNDICE DE VAZIOS E ABSORÇÃO DE ÁGUA. OS RESULTADOS PRELIMINARES PODEM SER VISTOS À SEGUIR.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

AS RESINAS PROVENIENTES DA CENTRAL DE ANGRA DOS REIS E AS ADQUIRIDAS NO COMÉRCIO SÃO PRODUZIDAS PELA ROHM & HAAS Co. SOB O NOME DE NUCLEAR GRADE AMBERLITE COM A SIGLA IRN-77 QUE SÃO AS RESINAS CATIÔNICAS E IRN-78 QUE SÃO AS RESINAS ANIÔNICAS.

AS RESINAS PROVENIENTES DE ANGRA DOS REIS AQUI DENOMINADAS RESINAS ANGRA, NÃO RADIOATIVAS, ESTAVAM NA FORMA DE LEITO MISTO NA PROPORÇÃO DE RESINA CATIÔNICA PARA RESINA ANIÔNICA DE 1:2. AS RESINAS COMPRADAS, AQUI DENOMINADAS RESINAS IPEN, FORAM MISTURADAS NA MESMA PROPORÇÃO QUE AS DE ANGRA E EM OUTRAS PROPORÇÕES DIFERENTES.

A CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DAS RESINAS IRN-77 FOI

DETERMINADA PELO MÉTODO COLUNA E LOTE (BATCH), TENDO-SE OBTIDO VALORES VALORES CONCORDANTES COM AS ESPECIFICAÇÕES DO FABRICANTE E AQUELES PUBLICADOS POR MAHROL/1/.

SABE-SE QUE AS RESINAS DE TROCA-IÔNICA NUNCA SÃO USADAS ATÉ A SUA COMPLETA EXAUSTÃO, POR ISSO OS SÍTIOS DE TROCA REMANECENTES (~20%) PODEM INTERAGIR QUIMICAMENTE COM A MATRIZ DE CIMENTO. DEVE-SE DAR MUITA ATENÇÃO PARA O COMPORTAMENTO DAS RESINAS ALTAMENTE ÁCIDAS, IRN-77, QUE PODEM PERTURBAR A PEGA DO CIMENTO. PARA DIMINUIR ESTES EFEITOS FOI USADO O HIDRÓXIDO DE CÁLCIO PARA PRÉ-TRATAR AS RESINAS ANTES DE INCORPORÁ-LAS NO CIMENTO.

PARA SE PODER IDENTIFICAR A PROPORÇÃO DE RESINAS DO LEITO MISTO PROVENIENTES DE ANGRA, FOI FEITA UMA LAVAGEM COM ÁGUA DESTILADA, TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E SEPARAÇÃO EM COLUNA. A PORCENTAGEM EM MASSA OBTIDA FOI DE 33,33% DE RESINA IRN-77 E 66,67% DE RESINA IRN-78.

NO PRESENTE TRABALHO ESTÃO APRESENTADOS RESULTADOS COM RESINAS DE LEITO MISTO NA PROPORÇÃO DE 1:2 DE RESINA CATIONICA PARA ANIÔNICA. DEVE-SE SALIENTAR QUE OS RESULTADOS OBTIDOS COM AS RESINAS IPEN SÃO MUITO PRÓXIMOS DOS OBTIDOS COM RESINAS ANGRA. POR ESTE MOTIVO APRESENTA-SE APENAS OS RESULTADOS ALCANÇADOS COM ESTAS ÚLTIMAS.

O FATOR DE INCHAMENTO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA É MUITO IMPORTANTE QUANDO SE ESTUDA A INCORPORAÇÃO DAS MESMAS EM CIMENTO, PORQUE AS CARGAS DE RESINAS QUE SE DESTINAM À IMOBILIZAÇÃO, PODEM VIR COM QUANTIDADES VARIÁVEIS DE ÁGUA. SE NÃO FOR FEITO UM BALANÇO ADEQUADO DA ÁGUA TOTAL PRESENTE NA MISTURA, PARTE DA ÁGUA DAS RESINAS PODE VIR A SER CONSUMIDA NAS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO. APÓS A SOLIDIFICAÇÃO, SE O PRODUTO FOR IMERSO EM ÁGUA, AS RESINAS TENDEM A ABSORVER ESTA ÁGUA QUE ANTERIORMENTE LHEIS FOI SUPRIMIDA, INCHAR E EXPANDIR DANIFICANDO A MATRIZ DE SOLIDIFICAÇÃO. O FATOR DE INCHAMENTO OBTIDO FOI EM MÉDIA DE 1,4 ML. G⁻¹ PARA A RESINA ANIÔNICA E 1,2 ML. G⁻¹ PARA A RESINA CATIONICA.

A DENSIDADE DAS RESINAS É DE APROXIMADAMENTE 0,67 G.CM⁻¹

AS RESINAS, SEJA AS ANGRA COMO AS IPEN, ANTES DE SEREM INCORPORADAS NA PASTA DE CIMENTO FORAM IMERSAS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO PARA SATURAR OS SÍTIOS DE TROCA. CONHECENDO-SE OS VALORES DA QUANTIDADE DE ÁGUA DE SATURAÇÃO, CALCULOU-SE AS FORMULAÇÕES DE MODO A QUE A ÁGUA TOTAL USADA PARA A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO NÃO FOSSE USADA PARA A SATURAÇÃO DAS RESI-

NAS.

O CIMENTO PORTLAND COMUM, CPR-40, TEM BASICAMENTE EM SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA CERCA DE 18% EM MASSA DE ÓXIDO DE SILÍCIO 61% EM MASSA DE ÓXIDO DE CÁLCIO E EM MENOR QUANTIDADE OUTROS ÓXIDOS.

AS RAZÕES ÁGUA:CIMENTO, A/C, FORAM FIXADAS EM 0,40 ATÉ 0,60, EM MASSA. A CURA DAS MISTURAS FOI FEITA EM AMBIENTE ESTANQUE - CURA SECA.

A FIGURA 1 MOSTRA O DIAGRAMA DE FASE QUE PERMITE OBSERVAR A REGIÃO MAIS ADEQUADA DE FORMULAÇÕES USADAS NESTE ESTUDO. PARA SE CHEGAR A ESTE RESULTADO FORAM PREPARADAS MISTURAS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE RESINAS PARA DIVERSAS RAZÕES A/C. APÓS 24 HORAS DO INÍCIO DA MISTURA OBSERVOU-SE A PRESENÇA DE ÁGUA LIVRE E O GRAU DE SOLIDIFICAÇÃO. AQUELAS MISTURAS QUE NÃO ENDURECERAM OU QUE APRESENTARAM ÁGUA SOBRENADANTE ACIMA DE 1% FORAM DESPREZADAS. EM SEGUIDA, AS AMOSTRAS QUE PASSARAM NO PRIMEIRO TESTE FORAM CURADAS POR 14 DIAS E DEPOIS MANTIDAS SOB IMERSÃO POR MAIS 14 DIAS. AQUELAS QUE SE MANTIVERAM ÍNTEGRAS FORAM APROVADAS E FAZEM PARTE DAQUELA REGIÃO DEMARCADA NO DIAGRAMA.

O TEMPO DE PEGA FINAL DAS MISTURAS COM A/C=0,60 E CARGA DE RESINAS NÃO SUPERIOR A 15% ESTÁ AO REDOR DE 30 HORAS. CARGAS INFERIORES A 15% DE RESINAS RESULTARAM EM TEMPOS DE PEGA INFERIORES A 24 HORAS.

A RESISTÊNCIA MECÂNICA FOI DETERMINADA EM CORPOS DE PROVA DE 50 MM DE DIÂMETRO POR 100 MM DE ALTURA CONFECCIONADOS CONFORME A NORMA TÉCNICA DA ABNT NBR 5738 /2/ E ENSAIADOS CONFORME A NORMA TÉCNICA DA ABNT NBR 5739 /3/.

A ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E POROSIDADE FORAM DETERMINADOS, EM AMOSTRAS DE Ø 50 x 100 MM, CONFORME A NORMA TÉCNICA DA ABNT NBR 9778 /4/.

FOI MEDIDA TAMBÉM A RESISTÊNCIA MECÂNICA DE AMOSTRAS IGUALMENTE CILÍNDRICAS, Ø 50 x 100 MM, QUE APÓS O TEMPO DE CURA FORAM AQUECIDAS ATÉ 50 °C E ESFRIADAS ATÉ A TEMPERATURA AMBIENTE APÓS 10 CICLOS AS AMOSTRAS FORAM IMERSAS EM ÁGUA POR 14 DIAS. ESTE PROCEDIMENTO NÃO SEGUIU UMA NORMA ESPECÍFICA.

OS RESULTADOS DOS ENSAIOS SÃO VALORES MÉDIOS DE TRÊS MEDIDAS EM CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS À PARTIR DA MESMA MISTURA.

3. RESULTADOS

A FIGURA 2 APRESENTA RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

DE MISTURAS DE PASTAS COM DIFERENTES RAZÕES A/C E DIFERENTES CARGAS DE RESINAS, PARA TRÊS TEMPOS DE CURA 28, 90 E 181 DIAS.

OS VALORES DA ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E POROSIDADE EM VALORES PORCENTUAIS ESTÃO NA FIGURA 3 EM MISTURAS DE PASTA DE CIMENTO COM DIFERENTES RAZÕES A/C E CARGA DE RESINA.

A PERDA DE MASSA RESULTANTE DA CICLAGEM TÉRMICA SEGUIDA DE IMERSÃO ESTÁ MOSTRADA NA FIGURA 4.

OS VALORES DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE AMOSTRAS CURADAS POR 120 DIAS, AQUECIDAS POR UMA OU 24 HORAS IMERSAS EM ÁGUA POR 23 DIAS ESTÃO REPRESENTADAS NA FIGURA 5. ESTAS AMOSTRAS FORAM CONFECCIONADAS COM PASTAS CUJA RAZÃO A/C VARIAM ENTRE 0,40 E 0,60 E DIFERENTES CARGAS DE RESINAS.

4. CONCLUSÕES PRELIMINARES

O TEOR MÁXIMO DE RESINAS QUE PODE SER IMOBILIZADO EM PASTAS DE CIMENTO, DEPENDENDO DA RAZÃO A/C, É DE 10 A 13% EM MASSA.

A DENSIDADE DO PRODUTO FINAL ESTÁ NO ENTORNO DE 1,73 g. cm⁻³ (5% DE RESINA E A/C-0,40) A 1,42 g.cm⁻³ (10% DE RESINA E A/C-0,60)

A RESISTÊNCIA MECÂNICA AUMENTA COM O TEMPO DE CURA. NOTA-SE UMA CLARA DIFERENÇA ENTRE 28 E 180 DIAS DE CURA.

A POROSIDADE DO PRODUTO FINAL AUMENTA COM A CARGA DE RESINA E A/C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ MAHROL, M. " ION EXCHANGE IN ANALYTICAL CHEMISTRY. THEIR PROPERTIES AND USES IN INORGANIC CHEMISTRY", ELSEVIER SCI. PUB. Co., 1982 Ed.
- /2/ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS "MOLDAGEM E CURA DE CORPOS DE PROVA DE CONCRETO, CILÍNDRICOS OU PRISMÁTICOS" NBR-5738, 1989.
- /3/ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS "ENSAIO DE COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA CILÍNDRICOS DE CONCRETO" NBR-5739, 1989.
- /4/ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS "ARGAMASSA E CONCRETO ENDURECIDO - DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO - ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA " NBR-9778, 1987.

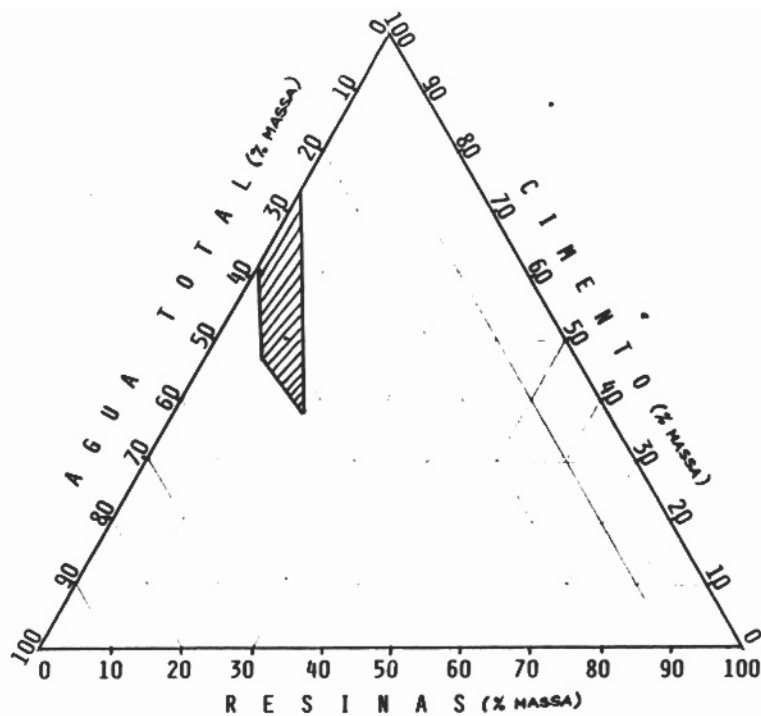


FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASE PARA A SOLIDIFICAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA - LEITO MISTO, EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COMUM.

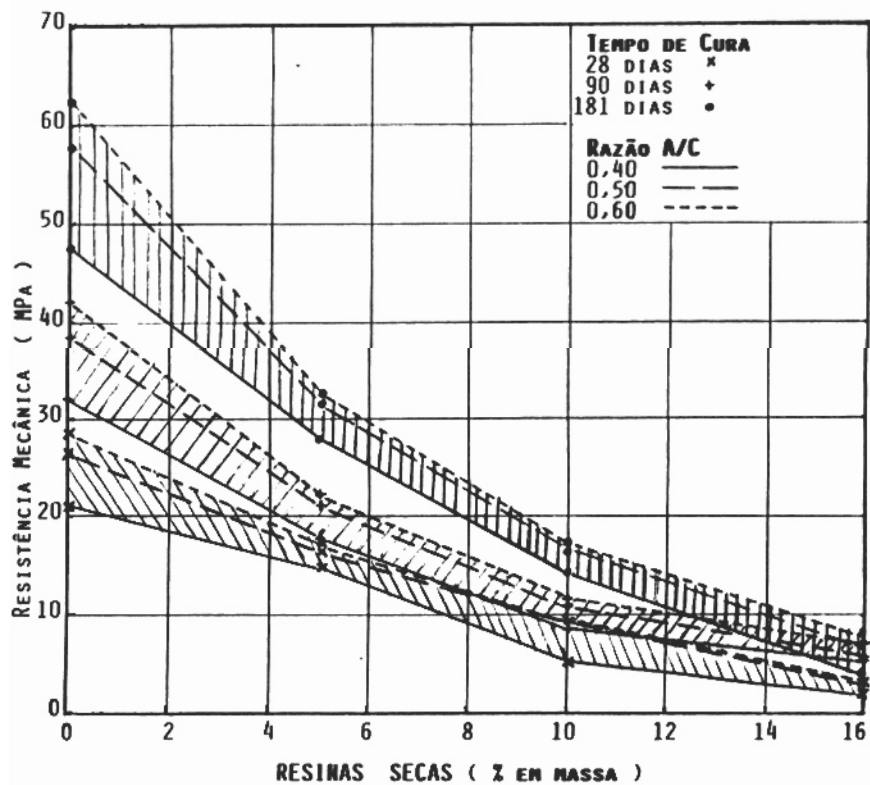


FIGURA 2 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DE MISTURAS DE RESINAS SECAS E PASTA DE CIMENTO PARA DIFERENTES TEMPOS DE CURA E RAZÕES A/C.

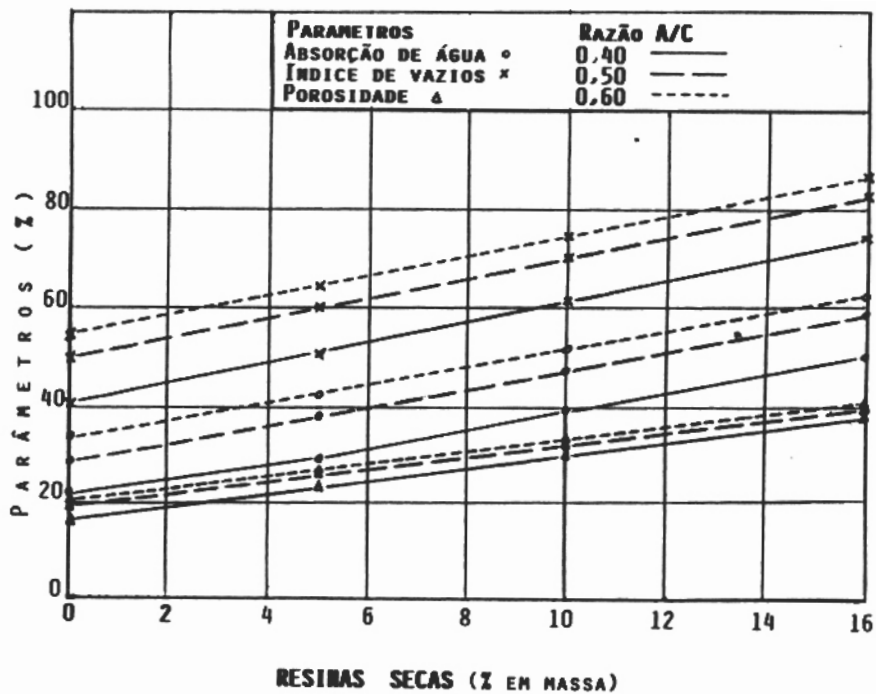


FIGURA 3 - VALORES DETERMINADOS PARA A ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E POROSIDADE EM MISTURAS DE RESINAS SECAS E PASTA DE CIMENTO COM DIFERENTES RAZÕES A/C.

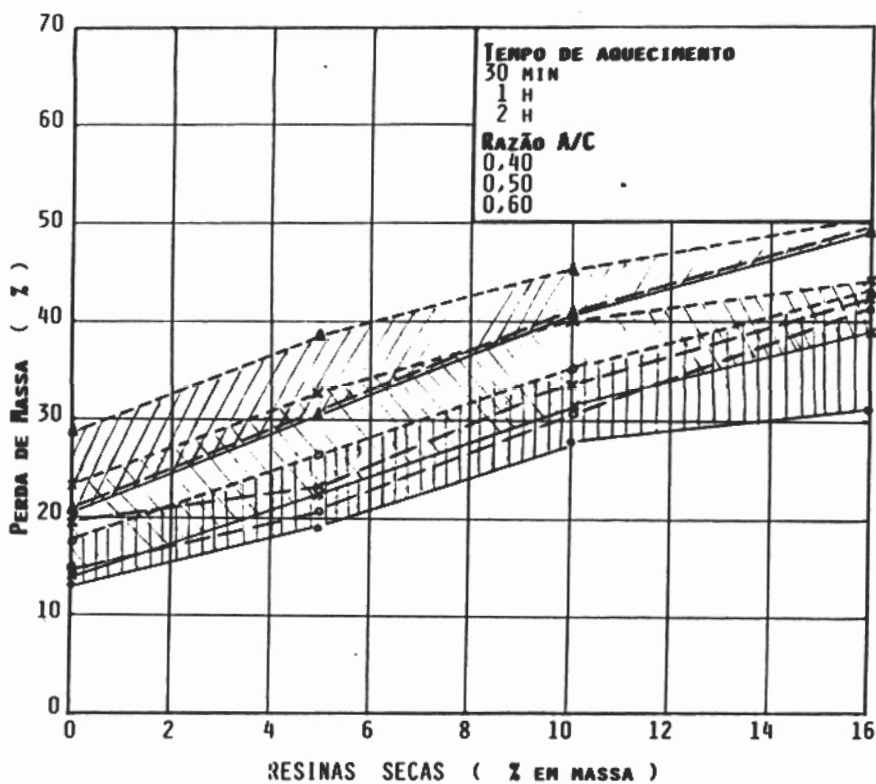


FIGURA 4 - PERDAS DE MASSA DE AMOSTRAS CURADAS POR 28 DIAS APÓS 10 CICLOS DE AQUECIMENTO-ESFRIAMENTO A 50 °C SEGUIDOS DE IMERSÃO POR 14 DIAS.

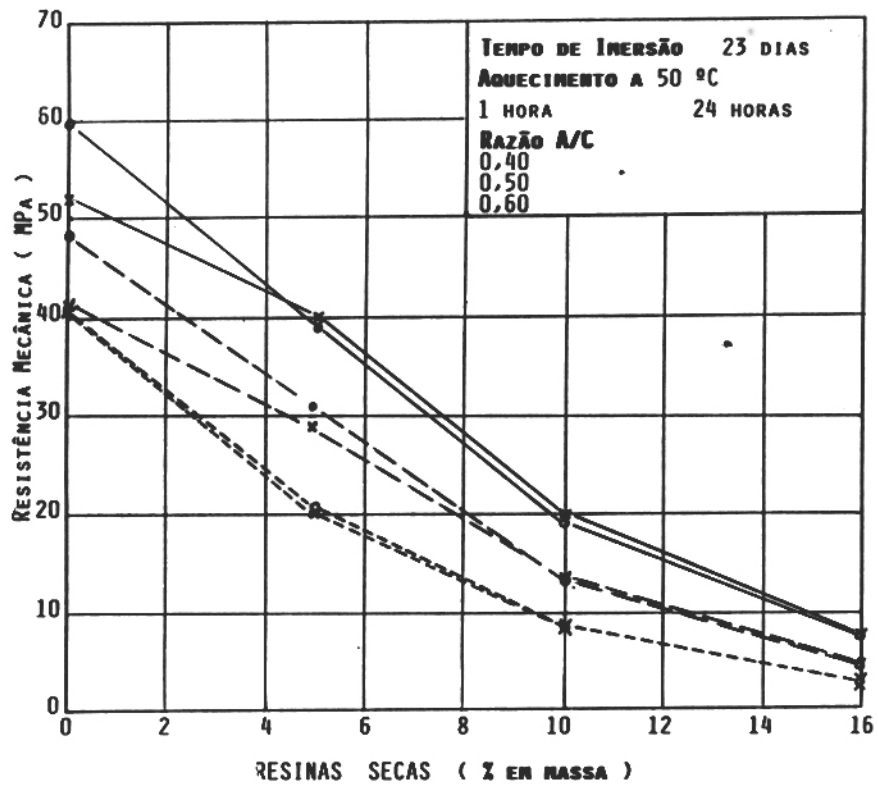


FIGURA 5 - INFLUENCIA DO AQUECIMENTO DAS MISTURAS RESINA-PASTA DE CIMENTO, SEGUIDA DE IMERSÃO, SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA PARA A/C ENTRE 0,40 E 0,60 E DIFERENTES CARGAS DE RESINAS