

VIDROS POROSOS DE ALTO TEOR DE
SILICA PARA ARMAZENAMENTO DE
REJEITOS NUCLEARES. SOLIDIFICA-
ÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIA-
ÇÃO.

Dayse Iara dos Santos

Dissertação apresentada no Insti-
tuto de Física e Química de São
Carlos, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Física Aplicada.

Orientador:

Prof.Dr. Michel André Aegerter



One

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos

1 9 8 3

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
DAYSE IARA DOS SANTOS

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22 DE dezembro DE 1983.

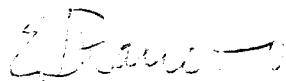
COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Michel André Aegerter - Orientador



Dr. Aldo Félix Craievich



Dr. Edgar Dutra Zancatto

A

Lucila, minha mãe

e ao meu querido Giomal

A realização desse trabalho tornou-se possível graças ao suporte oferecido pelas instituições:

- Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC
- CNPq e CAPES

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Michel André Aegerter pela orientação, dedicação e amizade.

Ao Prof.Dr.Djalma Mirabelli Redondo pela orientação acadêmica inicial.

Ao Prof.Dr.Edgar D.Zanotto da UFSCar pelas esclarecedoras discussões que tanto nos ajudou.

Ao pessoal do laboratório de análise química do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pela atenção e ajuda.

À Engenheira Maria Alice do DITER-SECAT, do Centro de Pesquisas da Petrobrás, pela boa vontade,

Ao Dr.Francisco Krug, Fernanda, Alzira e a todo pessoal do laboratório de ICP do Centro de Energia Nuclear para Agricultura de Piracicaba, pela presteza.

— Aos técnicos "Edson Baiano", João Frigo, Augusto, Geraldo e ao Sr.Trombella, pela prontidão da ajuda.

Ao Sr.Sanches, Isabel e à todo pessoal do Laboratório de Biofísica deste Departamento pela colaboração e amizade.

Ao Giomal pelo constante apoio.

Ao Paulo Cesar pelas proveitosas discussões e amizade.

À Cristina pela sua amizade e boa vontade.

Aos amigos pela convivência e amizade.

CAPÍTULO IV - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS MODELOS FÍSICOS.....	50
4.1. Sinterização.....	50
4.2. Corrosão de vidro em meio aquoso.....	53
CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS TESTES QUÍMICOS.....	
a) teste MCC1.....	63
b) teste MCC5.....	70
c) teste Estagnante.....	87
CAPÍTULO VI - COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DA LITERATURA.	96
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estratégia de manipulação dos rejeitos nucleares...	2
Figura 2 - Multibarreiras em depósito geológico.....	4
Figura 3 - Diagrama esquemático da sinterização do pó de vidro com rejeito radioativo.....	11
Figura 4 - Diagrama de imiscibilidade dos vidros borosilicatos de sódio.....	15
Figura 5 - Perda de massa do vidro com separação de fase duran- te o ataque químico com HCl.....	19
Figura 6 - Porosimetria de mercúrio.....	21
Figura 7 - Isotermas de adsorção de nitrogênio.....	24
Figura 8 - Distribuição do volume de poro-vidro Al.....	26
Figura 9 - Distribuição do volume de poro-vidro A2.....	27
Figura 10- Distribuição do volume de poro-vidro A3.....	28
Figura 11- Distribuição do volume de poro-vidro B1.....	29
Figura 12- Distribuição do volume de poro-vidro B2.....	30
Figura 13- Distribuição do volume de poro-vidro B3.....	31
Figura 14- Amostras do solidificado sinterizado.....	39
Figura 15- Difração de raio X do vidro carregado anterior à sinterização.....	41
Figura 16- Lei de Bragg.....	42
Figura 17- Difratômetro de raio X.....	43
Figura 18- Difração de raio X da amostra da la.série de sinte- rização.....	44
Figura 19- Difração de raio X da amostra da 2a.série de sinte- rização.....	45
Figura 20- Sinterização de duas partículas esféricas.....	52
Figura 21- Lixiviação cumulativa e taxa de lixiviação segundo Machiels.....	59

Figura 22a- Taxa de lixiviação elementar normalizada-MCCL-para o Si, Na, B e Ca.....	66
Figura 22b- Variação do pH durante o teste MCCL.....	66
Figura 23 - TLEN-MCCL para o Mn e Al.....	67
Figura 24 - Perda de massa total- MCCL.....	69
Figura 25 - Aparelho Soxhlet.....	71
Figura 26 - TLEN-MCC5 para o Si, Na, B e Ca.....	75
Figura 27 - TLEN-MCC5 para o Mn e Al.....	76
Figura 28 - Taxa de lixiviação total-MCC5.....	79
Figura 29 - TLEN-MCC5 para o Si nos testes de 8,14 e 21 dias..	80
Figura 30 - TLEN-MCC5 para o Na nos testes de 8,14 e 21 dias..	81
Figura 31 - TLEN-MCC5 para o B nos testes de 8,14 e 21 dias...	82
Figura 32 - TLEN-MCC5 para o Ca nos testes de 8,14 e 21 dias..	83
Figura 33 - TLEN-MCC5 para o Mn nos testes de 8,14 e 21 dias..	84
Figura 34 - TLEN-MCC5 para o Al nos testes de 8,14 e 21 dias..	85
Figura 35 - Concentração de Si e Na- MCC5.....	86
Figura 36 - TLEN-Estagnante I para o Si, Na, B e Ca.....	91
Figura 37 - TLEN-Estagnante I para o Mn, Al, Fe e Ni.....	92
Figura 38a- TLEN- Estagnante II para o Si, Na, B e Ca.....	93
Figura 38b- Variação pH durante o teste Estagnante II.....	93
Figura 39 - TLEN-Estagnante II para o Mn, Al, Fe e Ni.....	94
Figura 40 - TLEN-MCCL para Al e Na traçados por Hone.....	100
Figura 41a- TLEN-MCCL para Si traçado por Nogues.....	103
Figura 41b- Comportamento do pH durante o teste MCCL feito por Nogues.....	103
Figura 42 - TLEN-MCCL para Na e B traçados por Nogues.....	104
Figura 43 - Taxa de lixiviação total- MCC5 para diversos vidros traçados por Marples.....	107
Figura 44 - Amostra do solidificado obtido utilizando um tubo refratário como "container".....	111

ii
LISTA DE TABELAS

Tabela I - Materiais candidatos à imobilização de rejeitos...	5
Tabela II - Vidro básico- composições e tratamentos térmicos..	16
Tabela III - Peso do material básico.....	17
Tabela IV - Dados obtidos por adsorção de nitrogênio.....	32
Tabela V - Composição química dos vidros básicos e porosos...	33
Tabela VI - Composições do rejeito SR, do simulado de rejeito e da forma solidificada final.....	35
Tabela VII - Óxidos substituídos por compostos solúveis em água	36
Tabela VIII- Fatores importantes na corrosão.....	54
Tabela IX - Limite de detecção da técnica de ICP.....	62
Tabela Xa - Concentrações obtidas no MCCl.....	64
Tabela Xb - TLEN e PM do MCCl.....	64
Tabela XI - Fração dos elementos contidos no solidificado.....	65
Tabela XII- Dados usados no cálculo de perda de massa total...	66
Tabela XIIIa- Concentrações obtidas no MCC5 com 8 dias.....	72
Tabela XIIIb- TLEN e TLT do MCC5 com 8 dias.....	72
Tabela XIVa- Concentrações obtidas no MCC5 com 14 dias.....	73
Tabela XIVb- TLEN e TLT do MCC5 com 14 dias.....	73
Tabela XVa- Concentrações obtidas no MCC5 com 21 dias.....	74
Tabela XVb- TLEN e TLT do MCC5 com 21 dias.....	74
Tabela XVIa- Concentrações obtidas no Estagnante I.....	88
Tabela XVIb- TLEN do Estagnante I.....	88
Tabela XVIIa- Concentrações obtidas no Estagnante II.....	89
Tabela XVIIb- TLEN do Estagnante II.....	89
Tabela XVIII-TLEN para alguns materiais -MCCl.....	97
Tabela XIX- Composição de vidros e outros materiais citados...	98
Tabela XX - TLEN das partículas de sol-gel recobertas.....	99
Tabela XXI- Composições dos vidros borosilicato da AVM citados por Nogues.....	101

Tabela XXII- Composições de materiais citados por Marples...	106
Tabela XXIII- Resultados de experimentos de Estagnante com PNL 76-68.....	108

RESUMO

Apresentamos um estudo de solidificação e lixiviação de matrizes de vidros porosos de alto teor de sílica armazenando 20% em peso de solução aquosa simuladora de rejeitos nucleares de alto nível de radioatividade do tipo Savannah River Laboratory.

A matriz porosa foi preparada após o tratamento térmico de um vidro de 65% SiO₂-27%B₂O₃-8%Na₂O, que sofreu separação de fase à 560°C por 20 horas e lixiviado em HCl - 3N à 90°C. O tamanho dos poros (tipicamente de 100 à 250 Å de diâmetro), foi determinado utilizando o método BET.

Após sinterização à 1300°C em ar, as amostras foram caracterizadas física e químicamente através de testes de lixiviação padronizados MCCL, Soxhlet (MCC5) e Estagnante durante cerca de 28 dias.

Determinamos a perda de peso total, o pH, as taxas de lixiviação diferencial e as concentrações acumuladas para os seguintes elementos: Si, Na, B, Ca, Mn, Al, Fe e Ni com técnicas de ICP e espectroscopia de chama para o caso do Na.

Os resultados são comparados com os obtidos com vidros borosilicatos de referência, fabricados por fusão convencional (SRL 131, PNL 76-68, MCC 76-68, SRL TDS 131, AVM-MI à M7), vidros fabricados pela técnica sol-gel (TDS 211), vidros de alto teor de sílica (CU PGM), synroc-D, cerâmicas manufaturadas, concreto FUETAP e matrizes metálicas.

Os valores obtidos são similares àqueles obtidos com os melhores vidros borosilicato presentemente usados.

ABSTRACT

We present a study of the sinterization and of the leaching behavior of a high silica porous glass matrix containing 20 weight % of simulated solution of high level liquid nuclear waste of the type Savannah River Laboratory.

The porous matrix has been prepared after heat treatment of a 65% SiO_2 -27% B_2O_3 -8% Na_2O glass, phase separated at 560°C for 20 hours and leached in 3N HCl at 90°C. The pore size (typically 100-250 Å in diameter) has been determined by the BET method.

After sinterization in air at 1300°C, the samples have been physically and chemically characterized during 28 days using the MCC1, Estagnant and Soxhlet (MCC5) standard tests.

We have determined the total weight loss, the pH, the differential leaching rate and the cumulative concentrations for the following elements: Si, Na, B, Ca, Mn, Al, Fe and Ni by ICP technique, for Na flame spectroscopy.

The results are compared with those obtained with other reference borosilicate glasses made by conventional fusion techniques (SRL 131, PNL 76-68, MCC 76-68, SRL TDS 131, AVM-M1 to M7), glasses made by sol-gel technique (TDS-211), porous glass matrix (CU PGM), synroc-D, tailored ceramics, FUETAP concrete and metallic matrix.

The values obtained are similar to those found for the best borosilicate glass presently used.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. A necessidade

Diz-se, atualmente, que o futuro da energia nuclear depende do desenvolvimento de um método satisfatório de isolamento dos resíduos altamente radioativos contidos, por exemplo, no líquido que é produzido durante a extração de plutônio e urânio de combustíveis nucleares irradiados.

Grandes volumes de resíduos radioativos de alto nível são gerados anualmente em todo o mundo. Como exemplo, temos nos EUA, as instalações de Savannah River onde, até 1979, já se encontravam mais que $7,6 \times 10^4 \text{ m}^3$ de resíduos acumulados. Estima-se que aquele país gera anualmente cerca de 2.000 a 4.000 m^3 destes resíduos.

Embora este material, encontrando-se em sua maior parte na forma líquida, esteja sendo estocado em tanques de resfriamento é clara a necessidade de se estabelecer depósitos para longos períodos de tempo capazes de assegurar que os riscos associados a estes resíduos sejam mantidos a níveis aceitáveis.

A atividade destes resíduos é resultante de um espectro de radionuclídeos com uma larga faixa de meias-vidas radioativas. Estes radionuclídeos são os produtos de fissão e os actinídeos*. Logicamente o conteúdo de radionuclídeo dentro do resíduo vai depender da natureza do combustível usado, das condições sob as quais o combustível foi irradiado, da eficiência e também do tempo decorrido após o reprocessamento.

Os produtos da fissão do urânio tais como estroncio-90 e

Césio-137, com meias-vidas de cerca de 30 anos, após alguns poucos séculos cessam suas atividades. Mas, os actinídeos transurânicos com atividade alfa produzidos por transmutação no combustível dos reatores têm meias-vidas muito mais longas. Netuno-237, plutônio-239, amerício-241 e cúrio-246 têm meias-vidas entre 500 a 2×10^6 anos. Portanto, fica caracterizada a necessidade de manter esses actinídeos dos resíduos fora da biosfera por centenas de milhares de anos.

É de consenso geral entre os países engajados na produção de energia nuclear que este material deva ser solidificado, por ser esta a forma final de estocagem mais segura. Vários processos e materiais para solidificação têm sido propostos, entre eles está o processo de vitrificação, que é o processo usado em nossas experiências feitas neste sentido.

A estratégia de manipulação dos resíduos de uma maneira geral pode ser resumida esquematicamente conforme a Figura 1

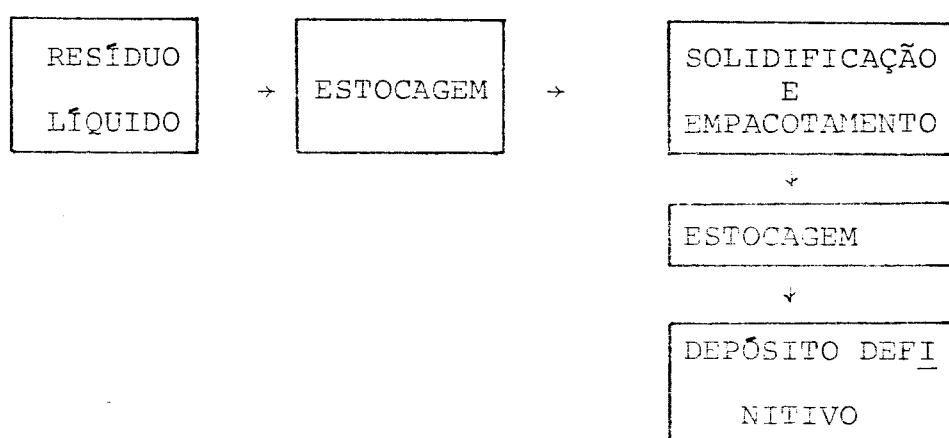


Figura 1 - Estratégia de manipulação dos rejeitos radioativos

O resíduo logo que é produzido fica estocado à espera de acondicionamento. Este acondicionamento vai depender da escolha do processo de solidificação e pode envolver o empacotamento deste ma-

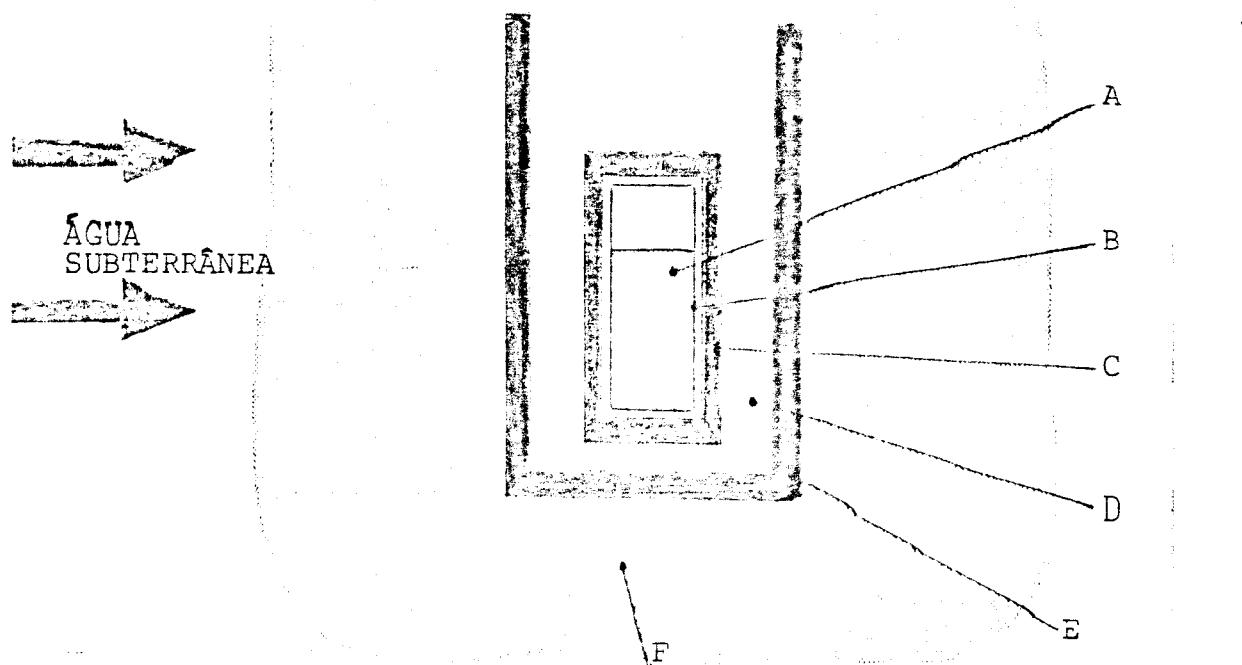
calor de decaimento dos produtos de fissão seja reduzido à temperaturas abaixo de 100°C, o que facilitaria o manejo e reduziria os riscos de impacto radiológico com o meio definitivo. O último estágio é o depósito definitivo e irrecuperável do material. Este último passo ainda é contestado por alguns países europeus.

O local deste depósito definitivo tem despertado interesse tanto das comunidades científicas como do público em geral. Das opções surgidas algumas são:

- i) dentro de formações geológicas profundas
- ii) no leito de oceanos profundos
- iii) sob o leito de oceanos profundos
- iv) em minas de sal ou argila

Os programas de pesquisa em processos de solidificação deverão fornecer informações para decidir qual das opções é a mais aceitável para cada material e de que maneiras este isolamento pode ser quebrado.

Quando o resíduo de alto nível, solidificado em um "container", é colocado no depósito definitivo, independendo de qual será o local, existirá um número de barreiras envolvidas entre o resíduo e a biosfera. Um exemplo destas multibarreiras em um depósito feito em uma formação geológica é mostrado na figura 2¹. O mecanismo de falha mais provável seria a infiltração de água nos depósitos, que poderiam levar à lixiviação dos resíduos e a consequente migração dos nuclídeos para a biosfera juntamente com a água. Para diminuir e retardar este tipo de risco, o "container" é embalado em um cilindro de proteção ("overpack") de forma a constituir uma resistente barreira à corrosão aquosa, e um material de enchimento ("backfill") é usado entre as paredes do depósito e estes cilindros.



- A - resíduo solidificado D - "backfill"
 B - "container" E - estrutura construída pa
 C - "overpack" ra o depósito
 F - formação geológica em

Figura 2 - Multibarreiras em depósito geológico

Contudo, as multibarreiras não oferecem segurança total

quando lembramos das possibilidades de ocorrência de fenômenos geológicos e acidentais que possam promover a fratura e consequente exposição dos resíduos diretamente ao meio. Torna-se então necessário que a própria matriz do solidificado tenha propriedades tais que dificultem a liberação dos radionuclídeos. Veremos algumas destas propriedades no item seguinte.

1.2. Tipos de armazenamento

Surgiram nestes últimos anos vários processos, assim como vários materiais candidatos à imobilização dos rejeitos. De acordo com Bernadzikowski et.al² desde que o programa norte americano de tecnologia para imobilização de rejeitos nucleares de alto nível se iniciou em 1979 surgiram dezasseis materiais candidatos, que foram desenvolvidos e caracterizados por quatorze entidades, como meios em

TABELA I - MATERIAIS CANDIDATOS À IMOBILIZAÇÃO DE RE -
JEITOS

Na tabela são apresentados os 17 tipos de armazenamento desenvolvidos e caracterizados desde 1979 nos EUA juntamente com os responsáveis pelo desenvolvimento.

TIPO DE ARMAZENAMENTO	LABORATÓRIO
vidro borosilicato	Savannah River Laboratory (SRL)
vidro de alta sílica	Pacific Northwest Laboratory (PNL) Catholic University of America (CUA) NPD Nuclear Systems, Inc.
vidro fosfato	PNL
cerâmica de argila	Brookhaven National Laboratory (BNL) Rockwell Hanford Operations PNL
vitro-cerâmicos	Idao Chemical Processing Plant (ICPP)
cerâmica manufaturada	Rockwell International Pennsylvania State University (PSU)
synroc	Lawrence Livermore National Lab. (LLNL) Argonne National Laboratory (ANL) North Carolina State University (NCSU)
titanato	Sandia National Laboratory (SNL)
calcinados estabilizados	ICPP
calcinados esféricos	ICPP
concreto comum	SRL
concreto prensado e aquecido	Oak Ridge National Laboratory (ORNL)
concreto FUETAP	PSU
matrizes	ORNL
partículas sol-gel recobertas	PNL
cermeto	ANL
partículas "disc-pelletized"	ORNL
recobertas	PNL

Contudo para que sejam aceitos estes materiais precisam satisfazer algumas condições como:

- resistência à radiação emitida pelo rejeito;
- durabilidade química;
- estabilidade térmica;
- resistência ao impacto;
- alta capacidade de carga;
- alta condutividade térmica;
- redução do volume de rejeito;
- compatibilidade química com o meio de isolamento.

E seus processos de imobilização devem apresentar segurança, baixa volatilização de radionuclídeo, baixo custo e facilidade de transporte.

Tais exigências acabaram eliminando alguns candidatos reduzindo o número de materiais atualmente em desenvolvimento. Os que continuam sendo desenvolvidos nos EUA e na Europa são:

- vidro borosilicato;
- vidro de alto conteúdo de sílica;
- syncoc;
- cerâmica manufaturada;
- concreto FUETAP;
- partículas de sol-gel recobertas;
- esferas de vidro em matriz de chumbo.

Comentaremos alguns aspectos destes materiais relativamente às suas propriedades e processo de fabricação.

Vidros borosilicatos contendo rejeito são obtidos pela fusão dos óxidos contidos neste, que perfazem 20 a 35% do peso do vidro, juntamente com 40 a 50% de sílica, 5 a 10% de óxido de boro, 10 a 15% de óxidos alcalinos e mais alguns aditivos.

A temperatura de fusão para estas composições está entre 1050 e 1150°C impedindo a volatilização de radionuclídeos. Este vidro tem sido o mais estudado e é portanto, o mais desenvolvido dos materiais.

Conforme Levi³, em termos de estabilidade à radiação o vidro borosilicato não apresenta efeito significante e particularmente não se verifica nenhuma deterioração da estabilidade química ou física após exposição a doses de radiação alfa, embora ainda se deva fazer investigações nesse sentido.

Quanto à estabilidade térmica, existem evidências experimentais que estes vidros podem devitrificar dentro de horas ou dias se submetidos à temperaturas em torno de 500°C dependendo da composição, o que reduz sua resistência química e mecânica.

Mecanicamente o vidro se encontra em posição inferior aos outros materiais no que se refere à resistência ao impacto, e particularmente à fratura devido ao "shock" térmico.

Quanto à estabilidade química desses vidros, sabe-se que reagem com água em altas temperaturas. Taisnos oportunidade de conhecer alguns dados sobre limivitação no capítulo VI.

Os vidros com alto conteúdo de sílica, como as tectitas e vidros vulcânicos que são vidros naturais, demonstram ter longos períodos de vida. Entretanto estes vidros são formados em temperaturas entre 1600 e 1800°C altas e suficiente para vaporizar os radionuclídeos de ruténio e césio presentes nos resíduos nucleares. A chave para o desenvolvimento deste tipo de encerramento é o uso

O vitrificado de alto conteúdo de sílica contendo rejeito é conseguido através da sinterização acerca de 1200°C, de um pó de vidro poroso (poros entre 100 e 500 Å) contendo o rejeito calcinado. Os poros dos grãos de vidro colapsam entre 600 e 900°C retendo os produtos voláteis, ocorrendo logo após a sinterização da "frita" e das partículas do rejeito formando um corpo compacto.

Vantagens com relação à resistência química, estabilidade estrutural e mecânica são asseguradas pelo seu alto teor de sílica.

O synroc é uma cerâmica cristalina polifásica com alta densidade no qual os radionuclídeos são incorporados como soluções sólidas diluídas nas redes das várias estruturas cristalinas. Esta incorporação é efetuada através da aplicação de pressões até 45000 psi, juntamente com o aquecimento até temperaturas entre 1100 e 1200°C. Sua carga de rejeito oscila entre 50 a 70% do peso. Tal material vêm sendo desenvolvido a poucos anos e preços dados não disponíveis.

A cerâmica manufaturada com o mesmo princípio é a cerâmica que também consiste de uma cerâmica com alta densidade contendo estruturas cristalinas. Sua capacidade de carga é de 50 à 80% do peso.

O cimento Portland, que é formado sob condições de temperatura e pressão elevadas, tem como constituinte o cimento Portland comum, a areia, a argila e o rejeito calcinado. Tipicamente este concreto recebe uma carga de 10% do peso.

Um dos materiais mais recentemente desenvolvidos é o sol-gel recoberto. As partículas de sol-gel recobertas comportam-se de três camadas. O seu interior é de efeito de silício com baixa densidade, a camada intermediária é de um outro material com alta densidade e a camada exterior é constituída de cristalino piritaico de alta densidade. No processo sol-gel os elementos da matriz são a-

vagam são recobertas através de deposição de vapor. Sua carga está entre 70 e 90% em peso.

As esferas de vidro em matriz de chumbo consistem de vidro similar ao borosilicato, com 28% de rejeito calcinado, moldado em forma de esfera. Estas esferas são colocadas no "container" e os espaços vazios entre elas é preenchido com chumbo fundido.

No capítulo VI apresento alguns resultados sobre resistência química à meio aquoso para os materiais mais conhecidos e estudados.

1.3. Solução do armazenamento escolhida

Saliente que um dos caminhos para a resolução do problema de disposição dos rejeitos é o processo de fixação em vidros fixados. Vidros podem suportar altas temperaturas ambiente melhor que concreto, e têm durabilidade melhor que metais, especialmente em condições salinas.

Saliente também, que as propriedades dos vidros variam extensivamente com a composição, e que é quanto alguns vidros são hidráticos ou seja são coravelmente solúveis em água.

São os casos, respectivamente, dos vidros naturais de alto conteúdo de sílica que mostram somente alguns traços de corrosão mesmo após milhares de anos e dos vidros formados por óxido de boro.

A utilização de vidros com alto conteúdo de sílica foi o caminho tomado por este Instituto de armazenamento de rejeitos radioativos.

No processo usado pela indústria destes vidros utilizam-se vidros com baixa solubilidade salina. Este processo pressupõe inicial-

se por imiscibilidade após um tratamento térmico adequado. As fases induzidas são amorfas, sendo que uma contém alto conteúdo de silícia e a outra, baixo conteúdo de silícia, mas alto conteúdo de boro que é facilmente dissolvido em soluções ácidas que não atacam a fase rica em silícia.

Após o ataque químico rpa estrutura porosa interconectada com tamanho de poro entre 100 e 500 Å é obtida nos grãos de vidro, onde a parte sólida é de alta durabilidade química devido ao alto teor de silícia. Em geral consiste de 96% de silícia e 4% de trióxido de boro.

Estes grãos de vidro poroso são carregados, por absorção, com os rejeitos nucleares até cerca de 20% do peso. Em peso é utilizada utilitários soluções não redicativas preparadas no laboratório simulando os rejeitos originais.

Após a eliminação de água excedente de absorção, este material é compactado em "contêineres", onde é submetido à temperatura critica de 1000°C. Neste ponto, o vidro funde-se e os próprios buchos de quartzo formam "molduras", fundindo no seu alto ponto de fusão.

Pelos difíceis processos de manipulação, é obtida uma grande variedade de formas sólidas do pó de vidro:

a) forma escancarada é a forma escava (buraco e borda), de a parte das bordas estendida para os pontos fundidos;

b) forma colapsante - neste caso devido de manipulação - os poros colapsam formando pontas aguçadas;

c) forma cilindricada - é utilizada na produção em grande escala, onde os grãos sólidos são usados para fabricar vidros artificiais em qual o resultado é um grande número de vidros práticos.

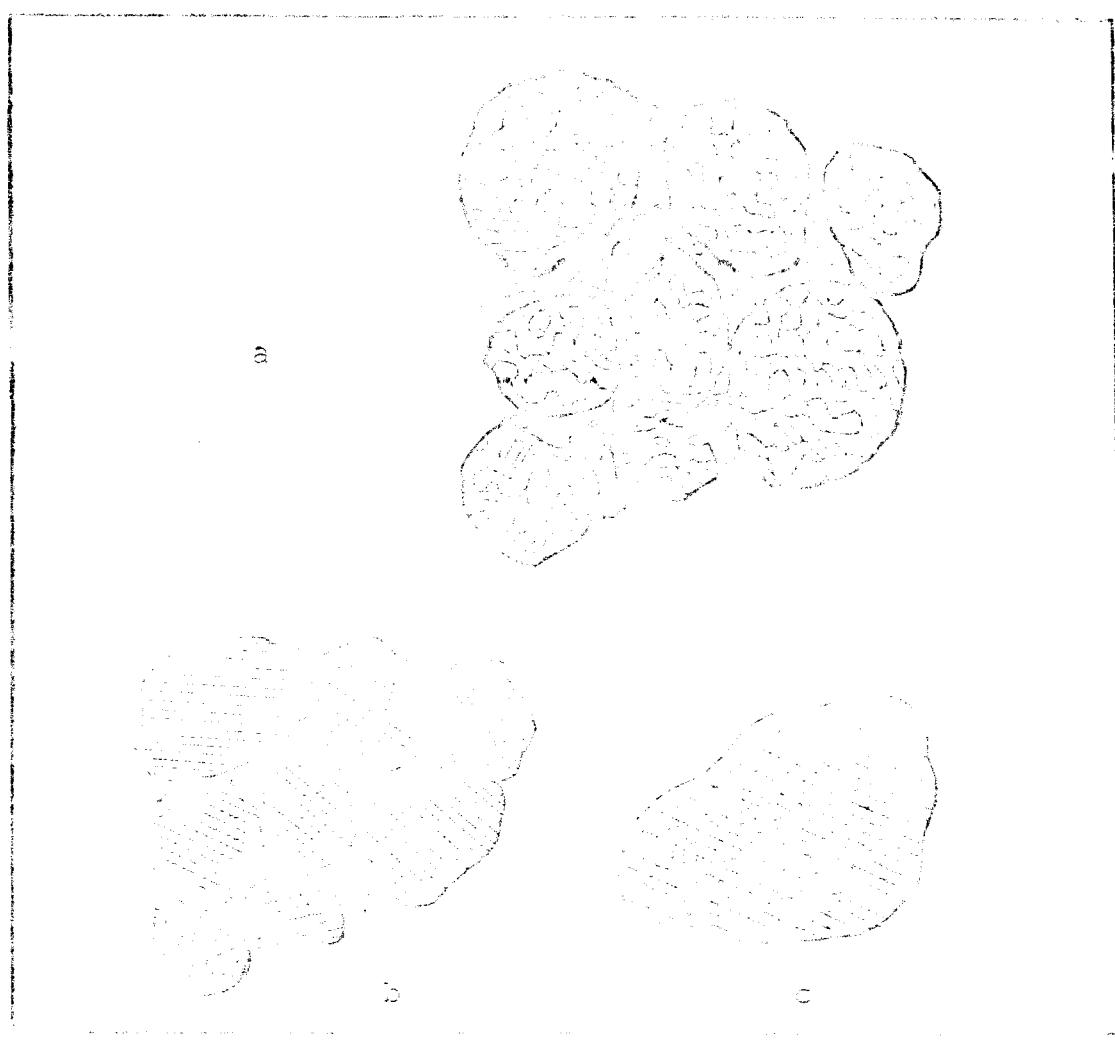


Fig. 3 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando o efeito da diluição da emulsão óleo-aquecida durante o tratamento térmico da fatura vidro-objeto:

- a) efeito de diluição da emulsão
- b) efeito dissolvido incorporado dentro da estrutura do vídro enquanto os pesos atingem
- c) efeitos precipitados sólidos sólidos que se formam quando os óleos se solvem no vidro.

O procedimento seguido pra obtenção do nosso material vitrificado é apresentado detalhadamente no capítulo II.

Algumas caracterizações física e química do material solidificado são apresentadas no capítulo III. Na determinação das características químicas utilizamos métodos de testes padrão desenvolvidos especificamente para materiais contendo rejeitos nucleares. Estes são os testes MCCL e MCCE desenvolvidos pelo Centro de Caracterização de Materiais com Rejeitos Nucleares (CNENCC) do laboratório Pacific Northwest (PNL) nos EUA. Um testeiro este denominado Estagnante sugerido por Barkatt et.al.⁶ é ainda aplicado com a finalidade de caracterização do material em forma de pó. Todos estes testes avaliam a resistência química através da perda de massa, ou seja, corrosão, ocorrida na amostra durante a exposição a um meio seco.

Para a interpretação dos dados obtidos através destas técnicas, apreciamos na primeira parte do capítulo V que tanto os resultados quanto os procedimentos desenvolvidos nesse trabalho.

Ainda neste capítulo considerando resumidamente a síntese de materiais cerâmicos considerando o gesso, particularizando um esquema para o processo de síntese tipo precipitação vítreo, o principal mecanismo ativo.

No capítulo V não apresentamos resultados dos testes químicos que obtivemos, justamente porque a interpretação do resultado de análise química utilizada para determinação da concentração de elementos constituintes do vidro (disponível na solução ácida e gaseosa).

Estes resultados são apresentados em outras publicações na literatura obtidas com diferentes metodologias químicas para análise do alto teor de silício no rejeito, no capítulo VI.

Nesta parte pretendemos interpretar a eficiência do process

No capítulo VII apresentamos algumas conclusões tiradas a través das comparações de resultados.

Vale destacar desde já, que este trabalho, bem como o trabalho de P.C.Ventura⁷, deu inicio a uma nova área de estudos no Departamento de Física e Ciência dos Materiais conduzida pelo Professor Michel A.Aegerter e apoiada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, que é a área de desenvolvimento da tecnologia de vidros, considerada de importância fundamental para o país, que ainda a importa no que se refere a vidros mais sofisticados.

Portanto, no desenvolvimento deste trabalho, adicionais dificuldades surgiram no sentido de que um laboratório de vidros, com técnicas e aparelhos próprios, teve de ser inteiramente montado precedido de uma intensa pesquisa bibliográfica dada a inexperiência inicial dos integrantes do grupo nesta área.

CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1. Pó de vidro

2.1.1. Introdução

O vidro básico que usamos para obtenção do vidro poroso de alto conteúdo de sílica é o vidro borosilicato de sódio. Este tipo de vidro, cujas propriedades variam largamente para pequenas mudanças na sua composição, apresenta um "gap" de imiscibilidade líquido-líquido em temperaturas sub-líquidas que é apresentado no diagrama da figura 4⁸. Este fenômeno de imiscibilidade é caracterizado pela separação de duas fases amorfas de composições distintas, a saber: uma com alto teor de sílica, e por isso de alta resistência química; e outra com alto teor de óxidos de boro e sódio, de fácil dissolução em meio ácido. Tal separação se dá se associar-se uma microestrutura interconectada na qual uma das fases pode ser dissolvida sem destruição da integridade do vidro. O trânsito e a composição das fases para um determinado sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ dependerá da temperatura do tratamento térmico e do intervalo de tempo a que este é submetido.

Um estudo da cinética da decomposição desses microestruturas é apresentado por P.C.Ventura⁷ em seu trabalho de dissertação de mestre no neste Departamento. Neste trabalho são medidas, através de micrografia, as microestruturas obtidas paravidros com as seguintes composições em porcentagem por peso: 60 e 65 de SiO_2 , 8 e 10 de Na_2O , e o restante de B_2O_3 ; que foram submetidos à tratamentos térmicos a temperaturas de 560 à 620°C durante intervalos de tempo de 1 à 100 horas. Entre estes figuram as amostras de vidro uti-

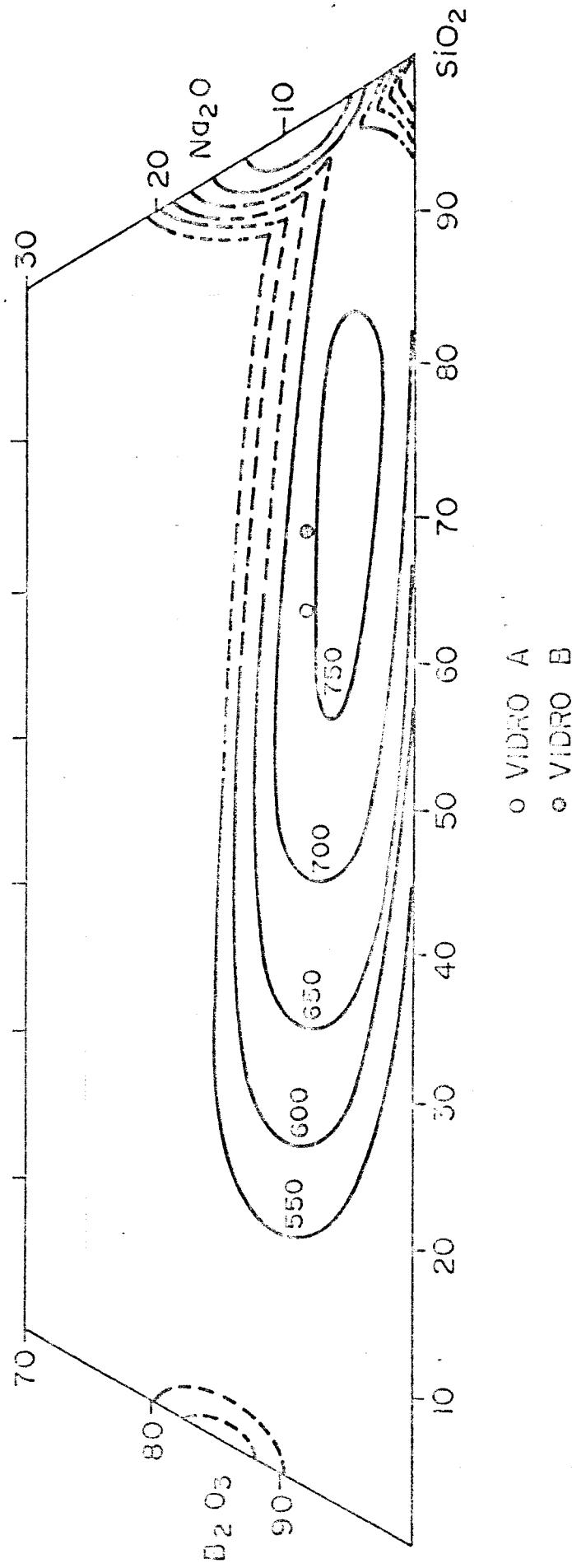


Figura 4 - Diagrama de imiscibilidade- dos vidros borosilicato de sódio usados como nossos vidros básicos (A e B) para obtenção de vidros porosos de alta sílica.

tados a composição e o tratamento térmico a que foram submetidos na tabela II.

De acordo com Macedo et.al⁹ uma estrutura porosa interconectada com diâmetro de poros entre 100 e 500 angstroms é a desejada para armazenamento de resíduos nucleares.

TABELA II - Vidro básico-composições e tratamentos aplicados ao vidro base anteriormente à lixiviação.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO NOMINAL (% POR PESO)			TRATAMENTO TÉRMICO	
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	T (° C)	t (horas)
A1	60	8	32	560	4
A2	60	8	32	560	10
A3	60	8	32	560	20
B1	65	8	27	560	4
B2	65	8	27	560	10
B3	65	8	27	560	20

2.1.2. Técnica de preparação

Os vidros foram obtidos utilizando os seguintes materiais: a areia- procedente da mineração Jundu- o bórax anidro (Na₂B₄O₇) de marca Borogumica e o trióxido de boro Suprapur da Merck. O bórax como pode-se notar pela sua fórmula química nos fornece tanto o óxido de sódio como o de boro nas seguintes frações respectivamente: 0,308 e 0,692. Visto isso, para obtenção de 1000 gramas de

TABELA- III PESO MATERIAL BÁSICO- quantidade de material básico com que o vidro borosilicato de sódio foi feito.

VIDRO	AREIA (gramas)	BÓRAX ANIDRO (gramas)	ÓX.BÓRICO (gramas)
A	600	259,7	140,3
B	650	259,7	99,3

Após a pesagem a mistura é colocada em um moinho de bolas de porcelana de construção própria, por cerca de duas horas, para homogeneização e afinamento. Depois de colocada em um cedinho de platina a mistura é martida em um forno a aproximadamente 1300°C nas duas primeiras horas. Em seguida a temperatura é reduzida para 1200°C, a fim de reduzir a volatilização, e lá deixada por mais quatro horas, sendo misturada por uma hélice também de platina. O material fundido é esfriado rapidamente em um recipiente com gelo e água destilada. Se segue, então com o tratamento térmico a temperaturas e intervalos de tempo citados na tabela II.

Detalhes sobre os fornos de alta temperatura e de tratamento térmico são apresentados no trabalho de P.C.Ventura⁷.

Uma vez alcançada a separação da fase, as amostras são preparadas para o ataque químico. Os pedaços de vidro são transformados em pequenos grãos utilizando-se um almofariz de ferro de construção própria. Uma seleção é feita no agitador das peneiras para análise granulométrica, de marca FOIFAS do tipo elétrico. Os grãos utilizados são aqueles que ficaram entre as peneiras de 16 e 25 mesh, ou seja, suas dimensões lineares estão entre 1,0 e 3,210mm. O próximo passo é a reciclagem da fase solúvel em ácido. O pó de vidro formado pelas partículas acima é encaminhado em um batedor con-

três. Isto é, cada 1000ml de solução contém 248ml de HCl do tipo P. A. com teor mínimo de 37%, de normalidade 12, fabricado pelo Grupo Química. Este beacker é deixado em um banho térmico a 90°C por quatro horas.

Para evitar que a saturação influencie a dissolução foi mantida aproximadamente a proporção de 1500ml de solução ácida para cada 100ml de vidro conforme citado por Macedo et.al .

A fim de saber se o tempo de lixiviação é suficiente, foi feito uma experiência na qual pesou-se o pó de vidro, depois de lavado e seco, a cada intervalo de 20 minutos de tempo de lixiviação. Obteve-se o gráfico representado na figura 5 . Nota-se que o peso da amostra torna-se praticamente constante depois de 70 minutos de ataque químico, o que nos leva a concluir que o boro e o sódio contidos na fase solúvel foram retirados no ataque químico. Uma vez que o ácido clorídrico não ataca a sílica, podemos supor que o conteúdo desta não se altera, ou seja, os 65% em peso de sílica originalmente contido no vidro, B no caso, passam a perfazer quase 95% do peso. Restando 7% ainda de boro e sódio na fase não solúvel, onde na realidade, como veremos nos resultados da análise química, predomina a quantidade de boro.

A lavagem do pó de vidro é feita seguidas vezes com água destilada.

Estes grãos porosos, depois de secos a 120°C por algumas horas em uma estufa, são usados para absorver os preparados aquosos simuladores dos rejeitos nucleares.

2.1.3. Caracterização

Neste item são mostrados dados de algumas análises físicas e químicas feitas com a finalidade de melhor conhecimento e ve-

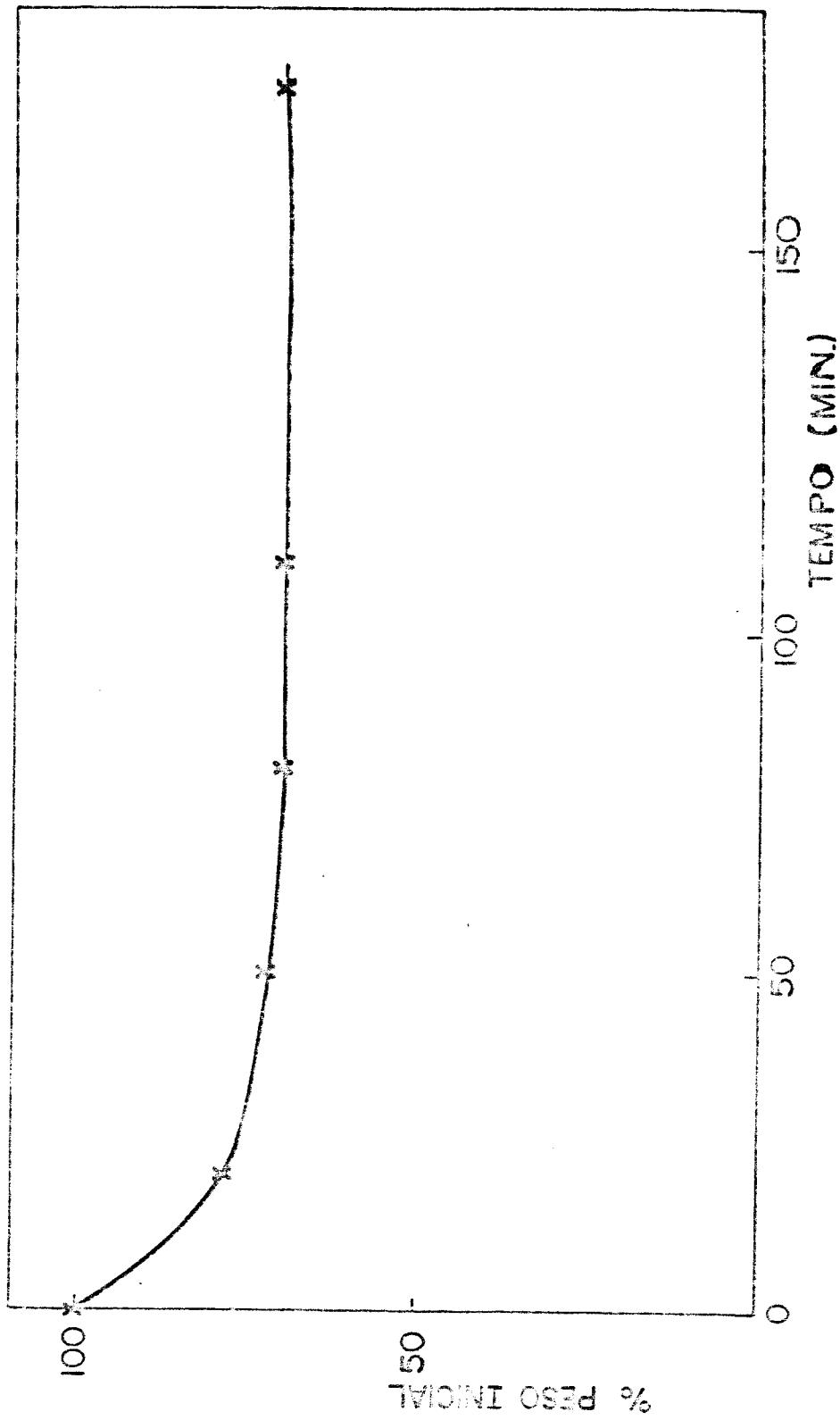


Figura 5 - Perda de massa da separação da fase. Determinação do tempo necessário para retirada, com HCl 3N à 90°C, da fase solúvel. O peso se torna praticamente constante depois de 70 minutos, o que significa que o boro e o sódio da fase solúvel foram retirados.

a) Porosimetria de mercúrio

Tentando conhecer a distribuição de tamanho dos poros do vidro atacado quimicamente foram feitas algumas medidas no porosímetro de Mercúrio modelo AMINCO, com pressão máxima de 5000 psi, no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Descreveremos sem muitos detalhes a maneira pela qual é determinada a faixa de diâmetros de macroporos de um material.

Uma determinada quantidade de material bem seco, é colocada numa pequena câmara a qual é evacuada e em seguida enchida com mercúrio inicialmente à pressão atmosférica, passando a pressões maiores até 5000 psi. Uma calibração da pequena câmara permite-nos saber o volume de penetração do mercúrio na amostra.

Utilizando-se este volume, pressão empregada, tensão superficial do Mercúrio e de um suposto ângulo de "molhamento", o diâmetro do poro, suposto com abertura circular, pode ser calculado.

Essas medidas, no entanto, serviram apenas para nos indicar que a faixa de porosidade de nossos vidros se encontram abaixo da faixa detectável do aparelho. Ou seja, abaixo de 350 Å.

Na figura 6 apresentamos um resultado típico obtido com o pó de vidro. Podemos ver que após a região onde aparece um efeito da compactação, entre 2 e 20 psi, a variação do volume de penetração torna-se mínimo e não chega a definir uma faixa de diâmetro de poros, o que indica que a distribuição continua abaixo dessa região. Outras medidas foram feitas através de porosimetria com nitrogênio.

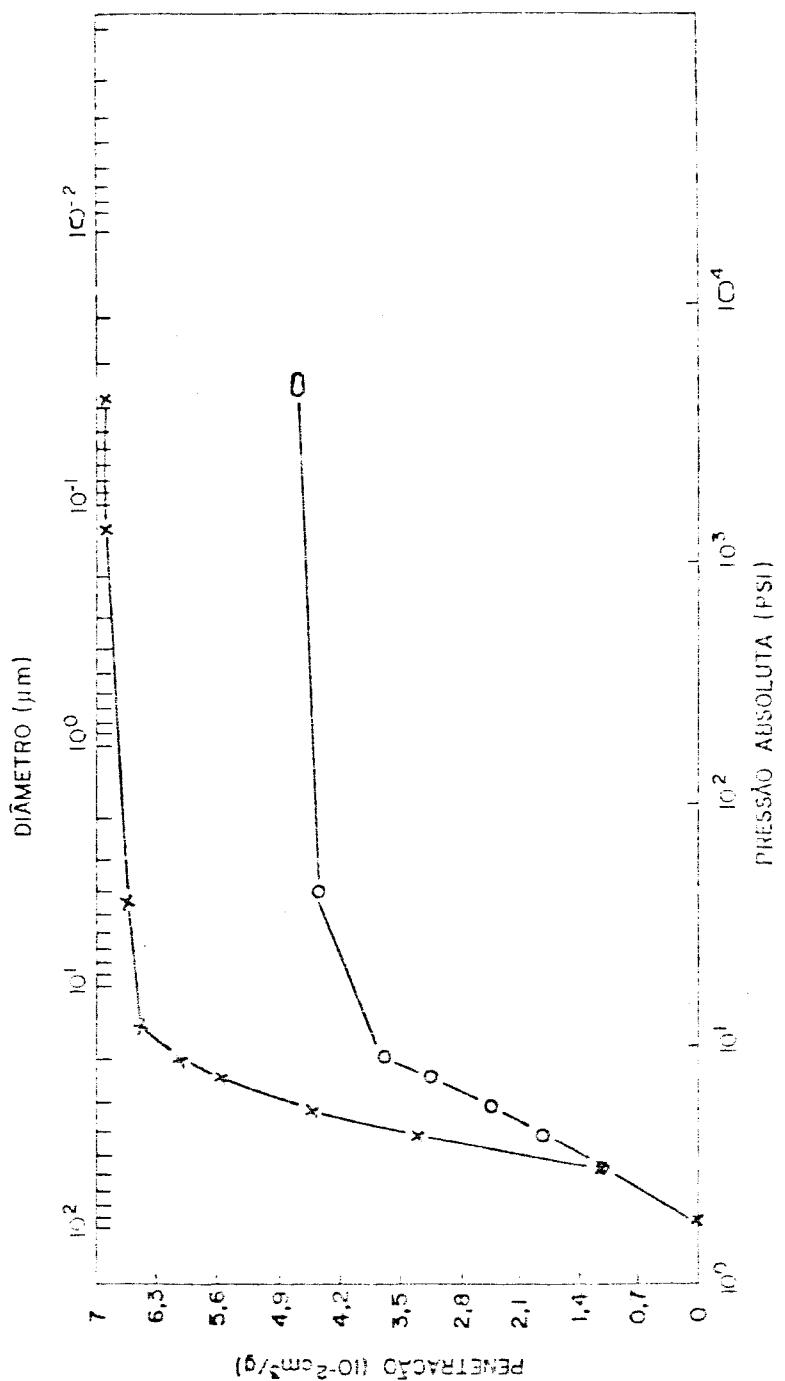


Figura 6 - Porosidade de mercúrio. Curva de penetração de mercúrio para as amostras (x) B1 e (o) B3. Após a região de efeito de compactação, entre 2 e 20 psi, a variação da penetração é mínima indicando que a distribuição de poros deve continuar abaixo dos diâmetros de poro medido pelo aparelho.

poros entre 20 e 550 Å, é a adsorção de uma monocamada de um gás na superfície do material. Esta consiste em traçar uma isoterma utilizando dados experimentais de pressão relativa e volume de gás adsorvido, a partir do que obtemos os valores das constantes c (diretamente ligada ao calor de adsorção) e V_m (volume de gás adsorvido na formação da primeira camada), supondo que a equação BET para infinitas camadas,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

onde V é o volume total de gás adsorvido, P é a pressão e P_0 a pressão de vapor de saturação; é válida para baixas pressões relativas ($P/P_0 \sim 0,20$). Os valores de c e V_m são usados na equação BET para um número finito de camadas, a qual é adequada ao caso da superfície dos poros,

$$V = \frac{V_m c X}{(1-X)} \frac{1-(n+1)X^n + nX^{n+1}}{1+(c-1)X - cX^{n+1}} \quad (2.2)$$

onde $X = P/P_0$ e n é o número de camadas adsorvidas limitado pelo tamanho dos poros.

Para obter a área superficial absoluta do adsorvente, multiplica-se o número de moléculas necessárias na formação de uma camada monomolecular, determinado através do volume de gás adsorvido em uma monocamada (V_m), pela área média ocupada por cada molécula na superfície, que nas nossas medidas é a área média ocupada pela molécula de nitrogênio.

Para obtenção de uma distribuição de volume de poros é utilizada a equação de Kelvin para condensação capilar ($P/P_0 \sim 1$):

$$\gamma - t = \frac{2\gamma M}{RT \ln(\frac{P}{P_0})}$$

onde γ é o raio e o raio do poro, t , a espessura da camada adsorvida, γ , tensão superficial, M , massa molecular do nitrogênio, R , a constante

para um mesmo n tem o mesmo diâmetro médio. Detalhes teóricos são encontrados no artigo de Brunnauer¹¹.

As medidas de adsorção de nitrogênio foram feitas no DIGISORB 2500, na Seção de Catálize do Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro.

Algumas isotermas que seguem o comportamento descrito são apresentadas na figura 7. São isoterma do pó de vidro resultante dos dois tipos de borosilicato de sódio lixiviados a saber, os vidros A1, A2 e B3 listados na tabela II. O restante das isotermas não seguem este comportamento importando nestes casos na não confiabilidade dos resultados de área superficial específica de vidro à não validade das equações BET para estas curvas. Este comportamento parece ser devido à condensação capilar estar ocorrendo em pressões relativas muito baixas, impedindo a formação de mono ou multicamadas de gás adsorvido.

Na tabela IV apresentamos alguns valores obtidos pela adsorção de nitrogênio. A área superficial é calculada pelo método BET, conforme descrito acima. O volume total de gás adsorvido é obtido experimentalmente à condições normais de temperatura e pressão (CNTP - 0°C e 1 atm). O volume total de nitrogênio líquido adsorvido é obtido quando $P/P_0 \sim 1$, ou seja, na proximidade da pressão de vapor de saturação. Neste ponto, que é encontrado convertendo o último ponto da isoterma em volume líquido, temos o preenchimento de todos os poros com o adsorbato na forma líquida, então a quantidade adsorvida é a mesma para todos os adsorventes e corresponde ao volume poroso total. O volume cumulativo de poros é a soma dos volumes parciais, onde o volume parcial é o volume de todos os poros com um determinado diâmetro médio que é obtido através da isoterma.

Quando o volume total de nitrogênio líquido adsorvido é

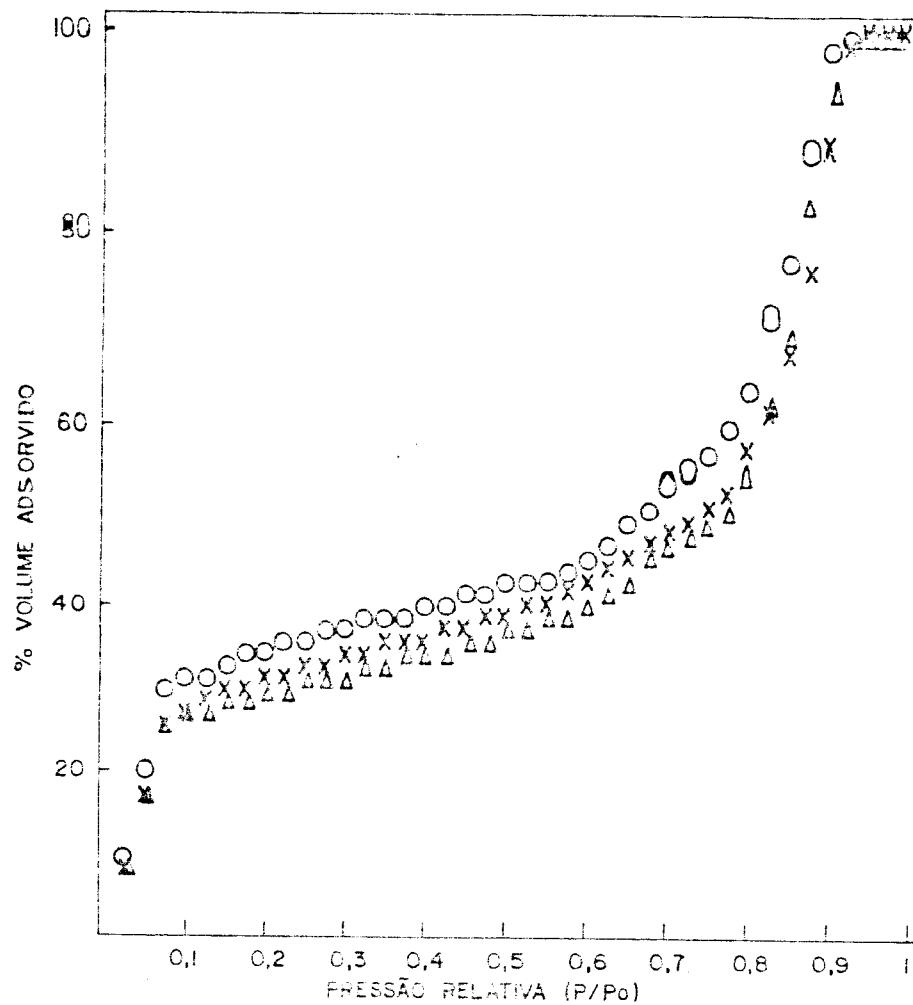


Figura 7 - Isotermas de adsorção de nitrogênio. As curvas correspondem às amostras (X)B3, (O)A2 e (Δ)Al após o ataque químico com HCl. Utilizando as isotermas são determinadas a área superficial e a distribuição de volume de poros.

res do que 20 Å. Tal fato de verificou em quase todas as amostras, porém de maneira menos relevante nas amostras A1, A2 e B3.

Nas figuras 8 à 13 apresentamos as distribuições de volume dos poros relativamente ao volume de poro máximo versus o diâmetro de poro médio. Aparentemente, todos os histogramas confirmam a existência de uma distribuição abaixo da faixa alcançada pelo método, ou seja a presença de microporos, com diâmetros da ordem de apenas duas ou três moléculas de gás (~10 Å). Através destes histogramas podemos afirmar que os diâmetros de poros presentes nas amostras estão abaixo do maior diâmetro médio com volume diferente de zero, o qual é apresentado na última coluna da tabela IV como sendo o diâmetro máximo dos poros.

Juntamente com estas amostras foi feito uma análise de adsorção em pó de vidro não poroso que nos revelou não haver nenhum outro efeito semelhante ao de compactação verificado nas medidas com Mercúrio.

De acordo com a teoria cinética de separação de fase, o tamanho médio das partículas, que podemos interpretar como o tamanho dos poros, cresce com a raiz cúbica do tempo, para tempos relativamente curtos¹². Nas nossas medidas não conseguimos verificar este comportamento. A técnica utilizada contudo, pode não ser a mais adequada, visto que existe a possibilidade de que uma quantidade apreciável de SiO₂, anteriormente na fase solúvel esteja retida na estrutura porosa após a lixiviação, até mesmo após a lavagem com água⁸.

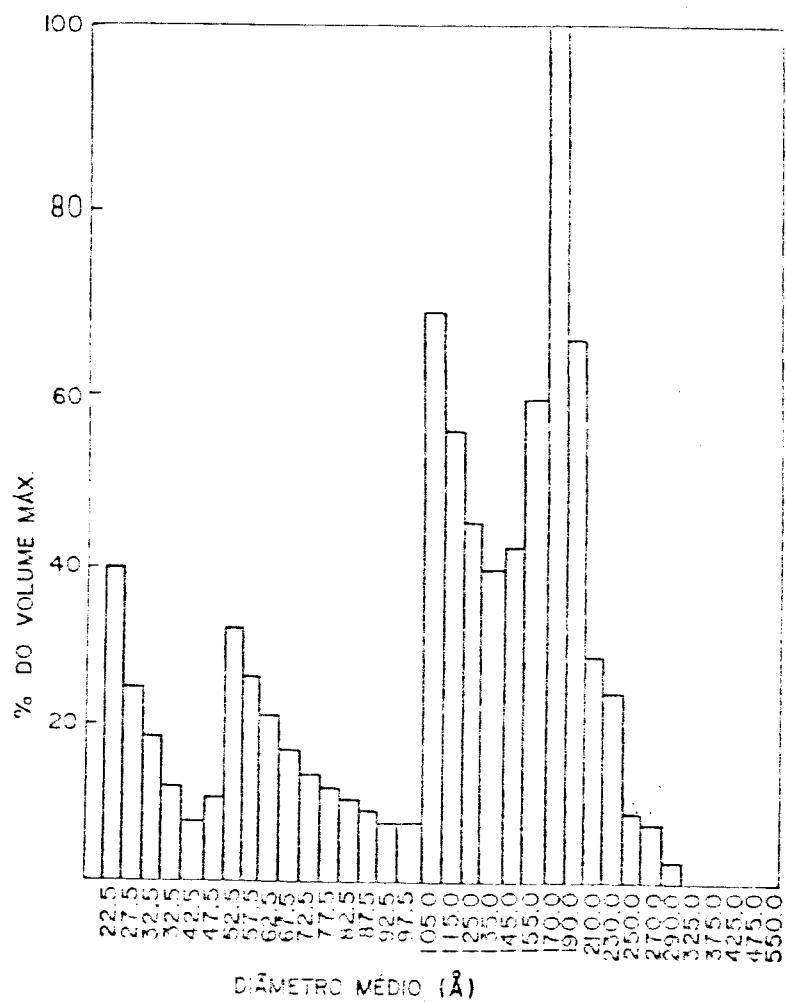


Figura 8 - Distribuição de volume de poro. A porcentagem do volume graficado é relativo ao menor volume de poro ocorrido em 170 Å. O valor deste volume é $0,0295 \text{ cm}^3/\text{g}$. A amostra medida é a Al depois do ataque químico, quando se apresenta uma estrutura poroso no pó de vidro.

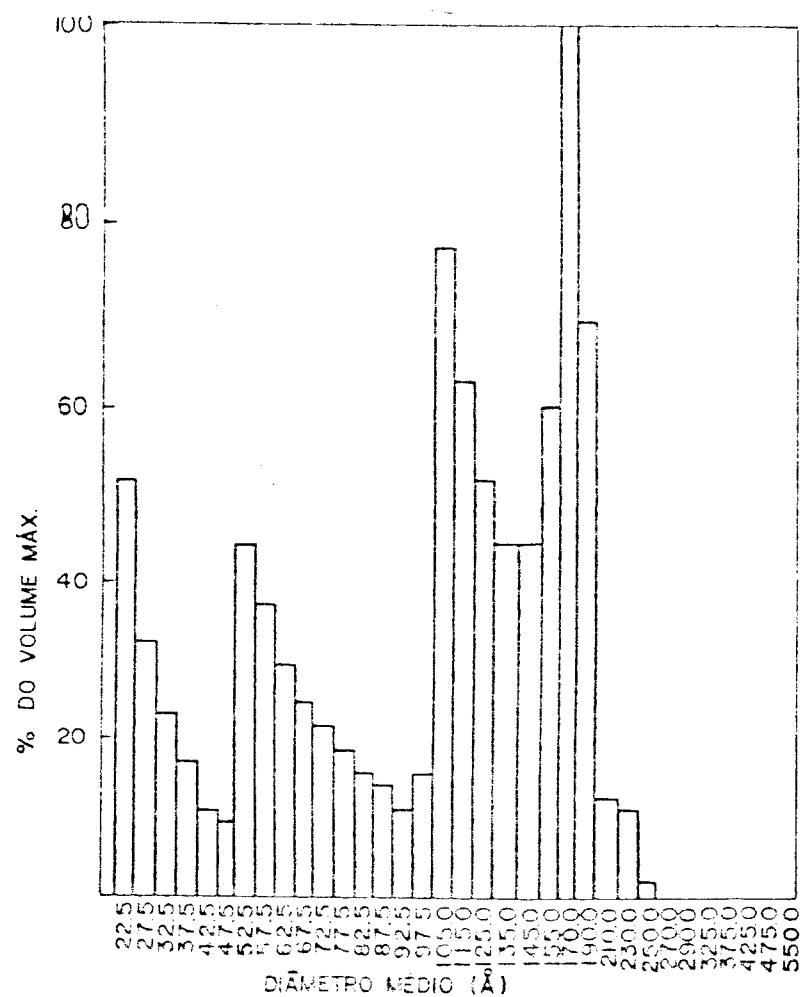


Figura 9 - Distribuição do volume de poro. A porcentagem do volume graficado é relativo ao maior volume de poro que ocorre em 170 Å. O valor do volume máximo é de $0,02333 \text{ cm}^3/\text{g}$. Foi utilizada a amostra A2 com estrutura porosa.

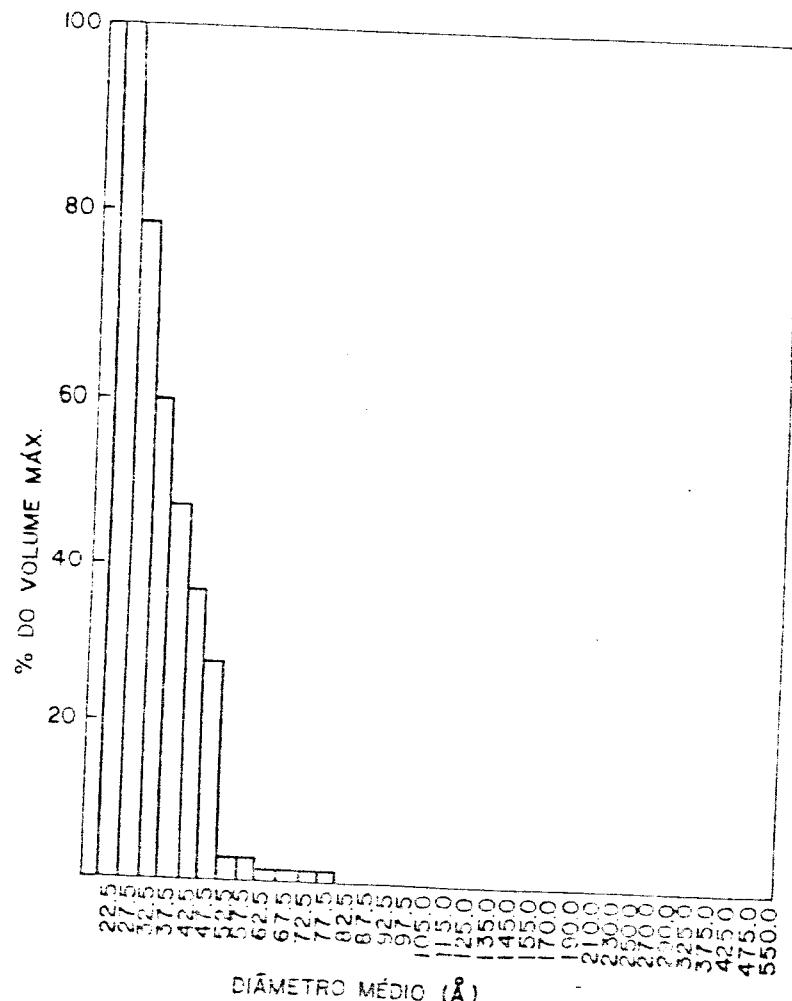
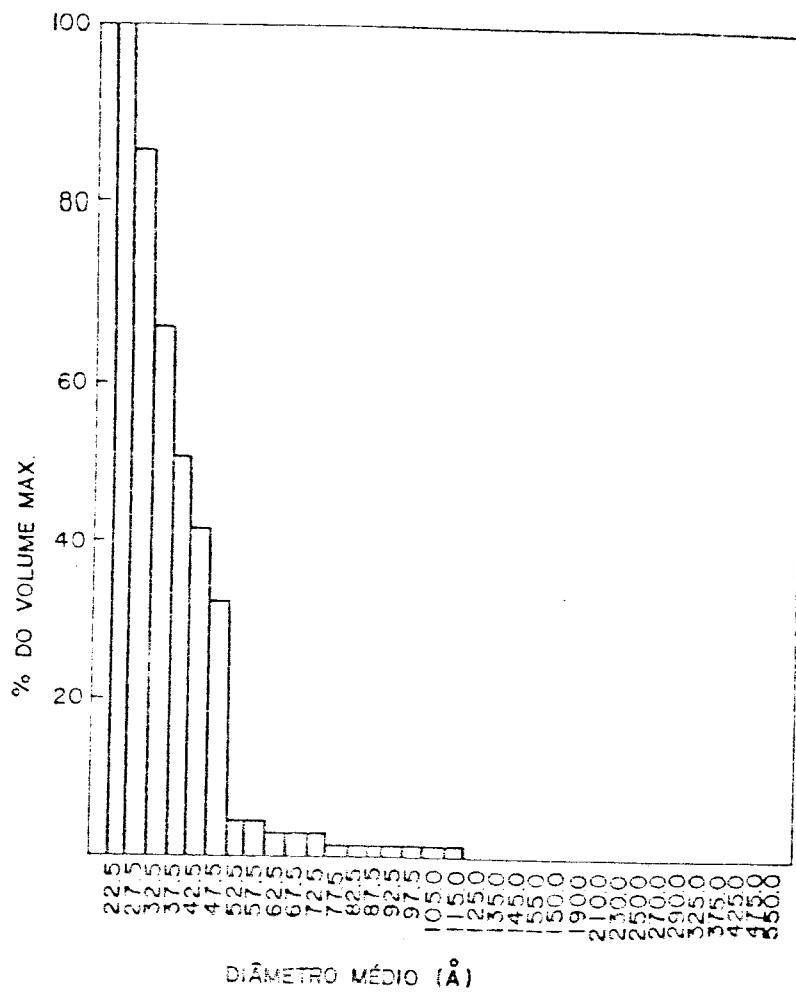


Figura 10 - Distribuição do volume de poro. A porcentagem do volume graficado é relativo ao maior volume de poro que ocorre em 22,5 Å. O valor do volume máximo é de 0.04594 cm³/g. Foi utilizada a amostra A3 com estrutura porosa.



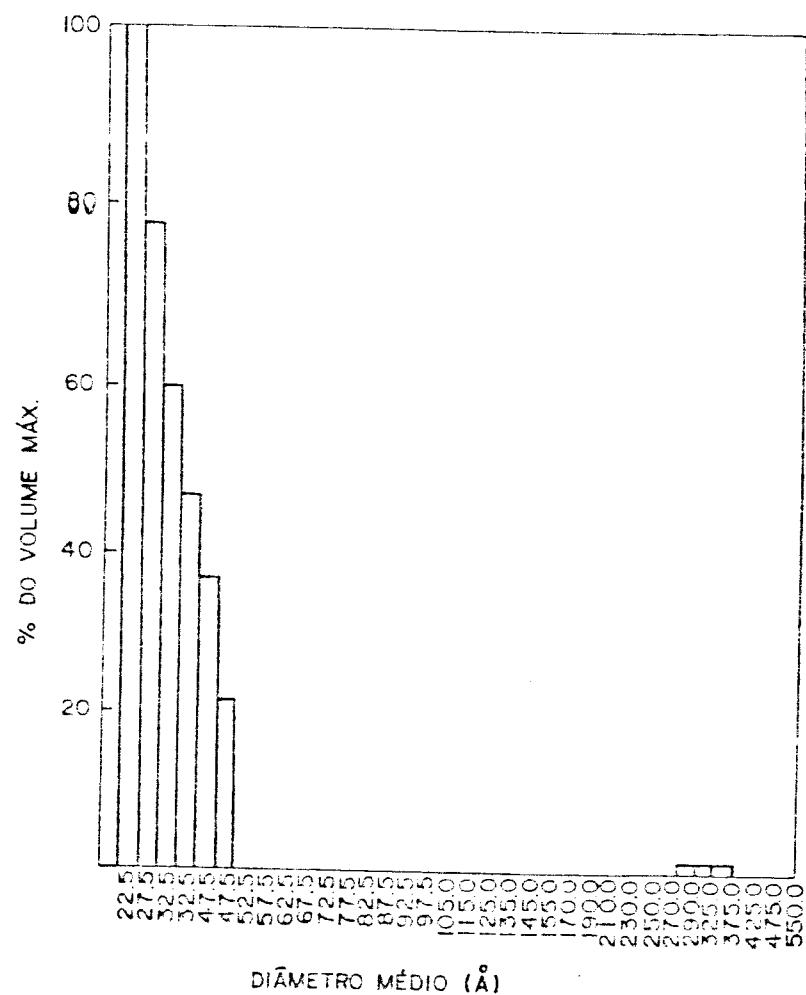


Figura 12 - Distribuição do volume de poro. A porcentagem do volume graficado é relativo ao maior volume de poro que ocorre em 22,5 \AA . O valor do volume máximo é de $0,04494 \text{ cm}^3/\text{g}$. Foi utilizada a amostra B2 com estrutura porosa.

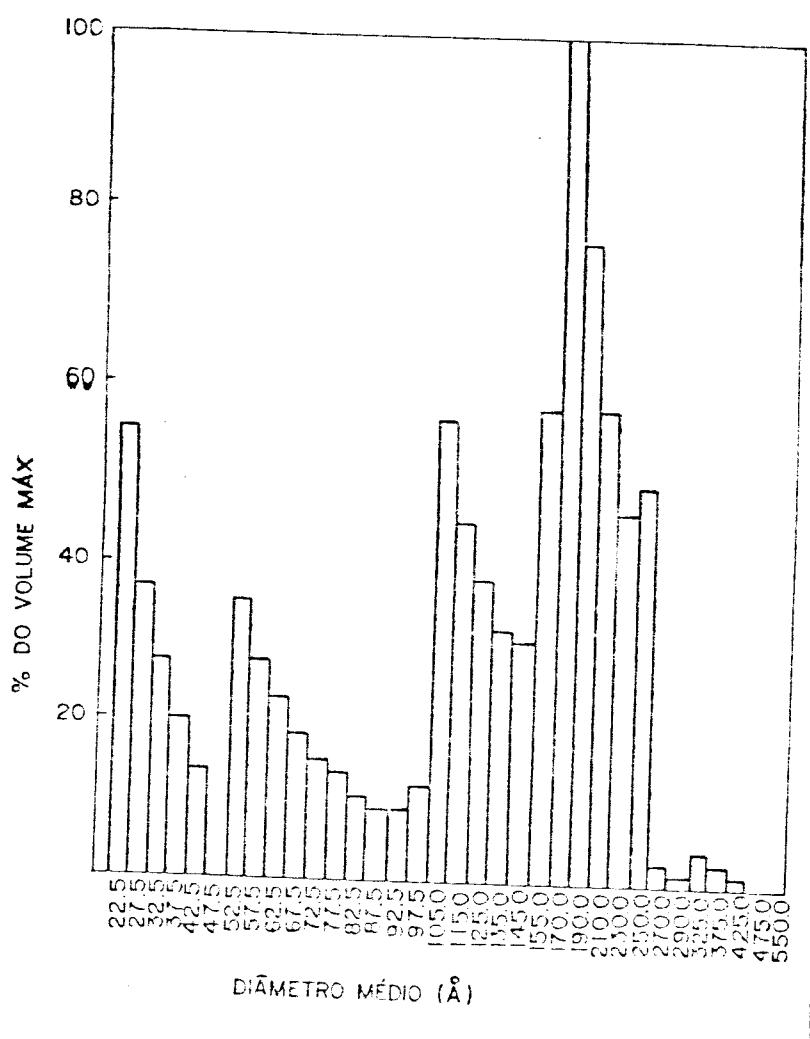


Figura 13 - Distribuição do volume de poro. A porcentagem do volume graficado é relativo ao maior volume de poro que ocorre em 170 Å. O valor do volume máximo é de $0,02678 \text{ cm}^3/\text{g}$. Foi utilizada a amostra B3 com estrutura porosa.

TABELA IV - DADOS OBTIDOS POR ADSORÇÃO DE NITROGÉNIO

ÁREA SUPERFICIAL, BET (m^2/g)	VOLUME TOTAL GAS \AA CNTP (cm^3/g)	VOLUME TOTAL N ₂ LIQ. (cm^3/g)	VOLUME CUMULAT. DE POROS (cm^3/g)	DIÂMETRO MAX. (\AA)
174,7630	165,8980	0,2585	0,2434	290
183,9500	149,9110	0,2336	0,2120	250
312,3600	125,2380	0,1951	0,1675	77,5
217,3240	114,4200	0,1783	0,2108	115
266,1430	108,9730	0,1698	0,1563	47,5
194,3900	175,6510	0,2737	0,2551	425

c) Análise química

Através da fluorização, isto é, ataque da sílica pelo ácido fluorídrico, foi determinado o conteúdo de sílica em nossos vidros base e também nos vidros porosos. Os resultados são apresentados na tabela V juntamente com os resultados da análise de sódio feito pelo espectrômetro de chama. As cifras de trióxido de boro foram encontradas pela subtração da porcentagem de óxido de sódio e sílica do total.

As análises foram feitas no Departamento de Análise Química da Universidade Federal de São Carlos.

TABELA V - Composição química (% por peso)

VIDRO	SiO_2	Na_2O	B_2O_3
A	61	7,4	31,6
B	63	6,7	30,3
A1	92	0,1	7,9
A2	92	0,1	7,9
A3	93	0,1	6,9
B1	92	0,2	7,8
B2	93	0,1	6,9
B3	93	0,1	6,9
DESVIO	5%	2%	7%

Vemos pelos resultados tabelados que a composição química dos vidros base, A e B, diferem da composição nominal anteriormente

rida durante a fusão à alta temperaturas (1300°C), o que implica -
ria no aumento da silica relativamente ao peso total, como é mos -
trado na tabela V .

Para o vidro B além de verificarmos uma queda na fração
de óxido de sódio, causado provavelmente pelo mesmo motivo, notamos
ainda uma queda no conteúdo de silica. Esta diferença, contudo, es -
tá dentro do erro previsto pelo método.

Quanto aos vidros com alto conteúdo de silica resultantes
do tratamento térmico seguido de ataque químico podemos afirmar que
estes contém ao menos em torno de 92% de silica e praticamente nada
de óxido de sódio. O que está muito próximo do vidro ideal com 96%
de silica.

2.2. Simulação dos rejeitos nucleares

2.2.1. Composição

A simulação foi feita a partir do resíduo nuclear prove -
niente do reprocessamento de combustível utilizado no reator de
Savanah River, cuja composição após calcinação apresentamos na tabe -
la VI¹³ .

No simulado, apesar de mantida a proporção de cada compo -
nente, não estão presentes o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaHHgO_2 , NaBO_2 , Hg nem HgI_2 e
os 3,45% de U_3O_8 foram substituídos por 2,12% de CeO_2 .

2.2.2. Preparação

Os produtos químicos foram misturados em água deionizada
a temperatura ambiente. Para melhor dissolução, alguns óxidos foram
substituídos por nitratos, sulfatos e carbonatos e seus pesos foram

TABELA VI - Composições do rejeito original, do simulado, e da forma solidificada final

	SAVANAH RIVER (% por peso)	SIMULADO (% por peso)	SOLIDIFICADO ^(§) (% por peso)
Na ₂ O	2,98	3,19	0,61
Fe ₂ O ₃	36,87	39,48	6,58
NiO	4,57	4,89	0,81
SiO ₂	3,34	3,58	77,60
CaO	2,75	2,94	0,49
MnO ₂	10,41	11,15	1,86
U ₃ O ₈	3,45	(*)	(+)
Al ₂ O ₃	7,48	8,01	1,33
NaNO ₃	2,28	2,44	0,41
NaNO ₂	0,20	0,21	0,035
NaAlO ₂	0,20	0,21	0,035
NaOH	1,02	1,09	0,18
Na ₂ CO ₃	0,08	0,086	0,014
Na ₂ SO ₄	1,06	1,13	0,19
Na ₂ C ₂ O ₄	0,0013	-	-
NaCl	1,91	2,05	0,34
NaF	0,19	0,20	0,033
NaHHgO ₂	0,0007	-	-
amido	0,00003	0,00003	-
NaEDTA	5,62	6,02	1,0
NaBO ₂	0,00001	-	-
C	2,58	2,76	0,46
Hg	1,27	-	-
HgI ₂	4,0	-	-
zeolita	7,73	8,28	1,38
B ₂ O ₃	-	-	6,25

(*) substituído pelo CeO₂-2,27% por peso.

(+) 0,4% por peso de CeO₂.

(§) solidificado é a forma final após a sinterização do vidro poroso contendo a simulação do rejeito. Neste, o vidro poroso é suposto constituir-se de uma composição média de 92,4% em peso de SiO₂, 0,1% de Na₂O e 7,5% de B₂O₃.

presentada na tabela VII .

A adição dos componentes seguiu-se a partir do componente menos solúvel em água. Logo após foram adicionados os componentes solúveis em ordem decrescente de solubilidade. Por fim colocou-se os componentes insolúveis em água, que ficaram em suspensão.

A tabela VI apresenta a composição do simulado do resíduo em porcentagem por peso.

TABELA VII - Óxidos substituídos por compostos solúveis
em água

COMPONENTE	MATERIAL USADO	FRAÇÃO DE ÓXIDO FORNECIDO
Na ₂ O	Na ₂ CO ₃	0,585
Fe ₂ O ₃	Fe (NO ₃) ₃ ^{9H₂O}	0,662
NiO	Ni (NO ₃) ₂ ^{6H₂O}	0,257
CaO	Ca (NO ₃) ₂ ^{4H₂O}	0,237
MnO ₂	Mn (NO ₃) ₂	0,486
CeO ₂	Ce (SO ₄) ₂ ^{H₂O}	0,491
Al ₂ O ₃	Al (NO ₃) ₃ ^{9H₂O}	0,272

2.3. Fixação do rejeito nuclear

A fixação do rejeito líquido é obtido após absorção, scagem e sinterização do pó de vidro carregado.

Algumas experiências de carga foram feitas, contudo descreveremos somente a que aparentemente mostrou melhor homogenei-zacão.

A solução de rejeito contendo de 50 à 75% em peso de á-gua é jogada sobre o pó de vidro poroso contido em um beacker de 50ml. A mistura, então é agitada e em seguida deixada em repouso por várias horas.

O peso do rejeito depositado, ou seja o peso total dos óxidos, é sempre 20% do peso de vidro utilizado.

Os componentes que se encontram dissolvidos na água são absorvidos pelos poros, e os que se encontram em suspensão ou em forma de precipitados ficam entre os grãos do vidro poroso. Um essquema mostrando como isto acontece está na figura 3 .

Depois que o pó absorve o máximo do líquido, o beacker é levado para a estufa onde é aquecido lentamente até 200°C, elimi-nando a água.

Uma vez seco o conteúdo do beacker é colocado em um tubo de quartzo com 8mm de diâmetro e 150mm de comprimento onde se pro-cessa a sinterização, isto é, o fechamento dos poros e compacta-ção do material.

O melhor procedimento de sinterização foi feito da se-guinte maneira: o tubo com o material é aquecido em um pequeno forno partindo da temperatura ambiente até 600°C numa velocidade mé-dia aproximada de 30°C/hora. Durante esta fase é feito baixo vácuo no tubo com o objetivo de retirar os gases de nitrogênio, enxôfre e carbono liberados durante a sinterização.

o tubo é passado para o forno de alta temperatura para sinterização. Lá o tubo é aquecido até 1350°C ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) em poucos minutos, assim permanecendo por cerca de uma hora.

Finalmente o tubo é retirado do forno diretamente para a temperatura ambiente, e o material é retirado deste por meio de um esmeril. O material sinterizado, que daqui por diante nos referiremos como solidificado e que é apresentado na figura 14 , passa a ser testado quanto a sua resistência química em meio aquoso.

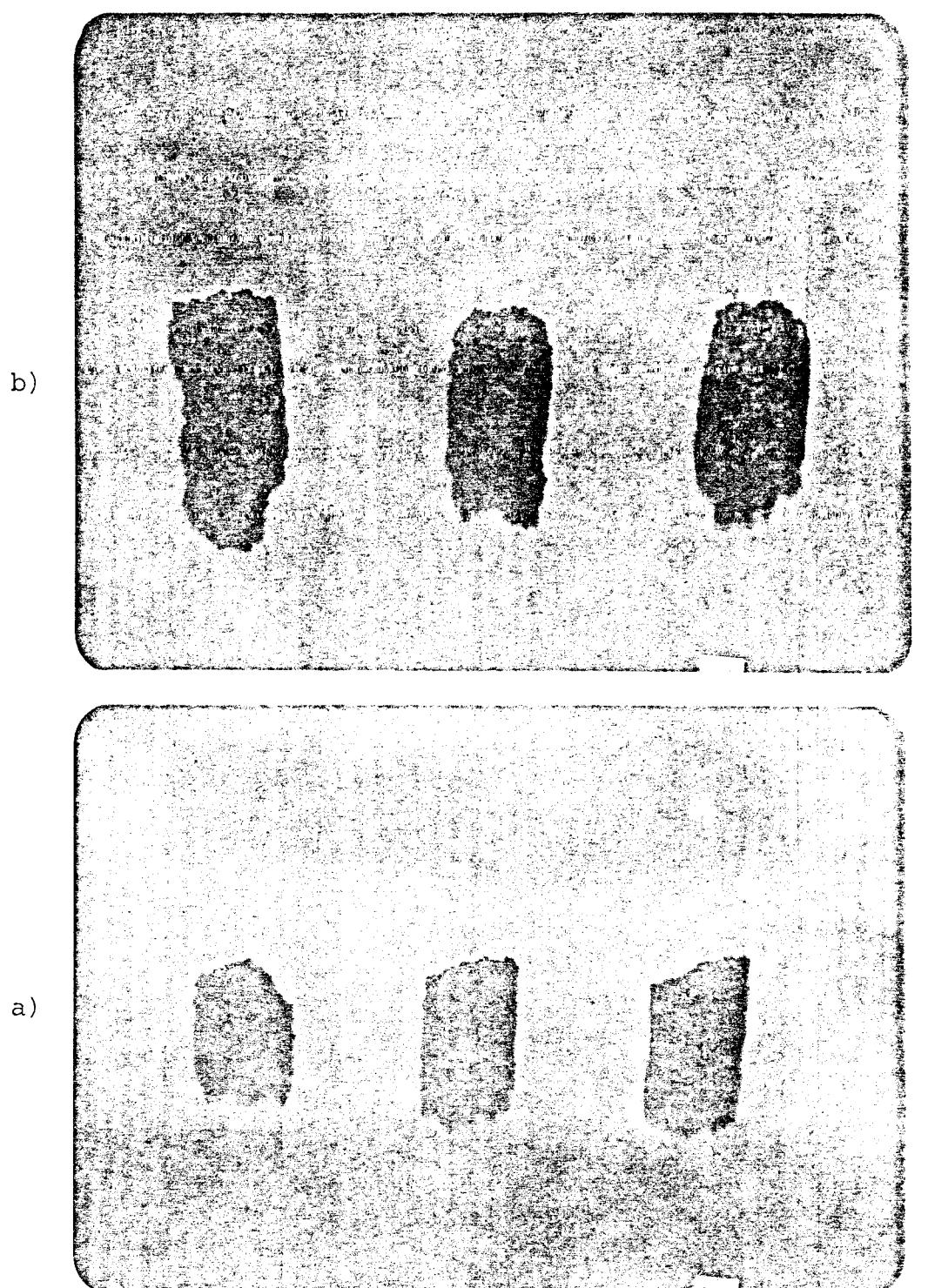


Figura 14 - Amostras do solidificado sinterizado

- a) algumas das amostras da 1a.série de sinterizaço usados nos testes Soxhlet e Estagnante I
- b) algumas das amostras da 2a.série de sinterizaço usados nos testes MCCL e Estagnante II.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DO SOLIDIFICADO

Neste capítulo apresentaremos alguns dados sobre as características físicas do produto final obtido após sinterização, que chamamos solidificado. O segundo ítem será concernente aos métodos de testes utilizados na caracterização das propriedades químicas das amostras.

3.1. Caracterização física

3.1.1. Difração de raios X

Vemos na figura 15 que inicialmente, isto é, antes de ser submetida ao processo de sinterização, a amostra de pó de vidro carregado com o simulado de rejeito não apresenta estrutura cristalina. Contudo, devido à tendência de cristalização que todo vidro oferece quando submetido à temperaturas mais altas mesmo por intervalos de tempo relativamente curtos, decidimos analizar as amostras através de difração de raios X após o processo de sinterização.

Como a difração de raios X é uma técnica muito usada e seus fundamentos bastante conhecidos, iremos apenas apresentar um resumo da formulação de Bragg. Maiores detalhes podem ser encontrados em livros básicos de Cristalografia¹⁴ e Física do Estado Sólido¹⁵.

O modelo de Bragg representa o cristal como sendo formado por íons dispostos em planos paralelos distantes entre si por d. Suponhamos que um feixe de raios incidentes sejam refletidos espacialmente pelos íons de diferentes planos. Haveria interferência construtiva dos raios refletidos para planos sucessivos sempre que

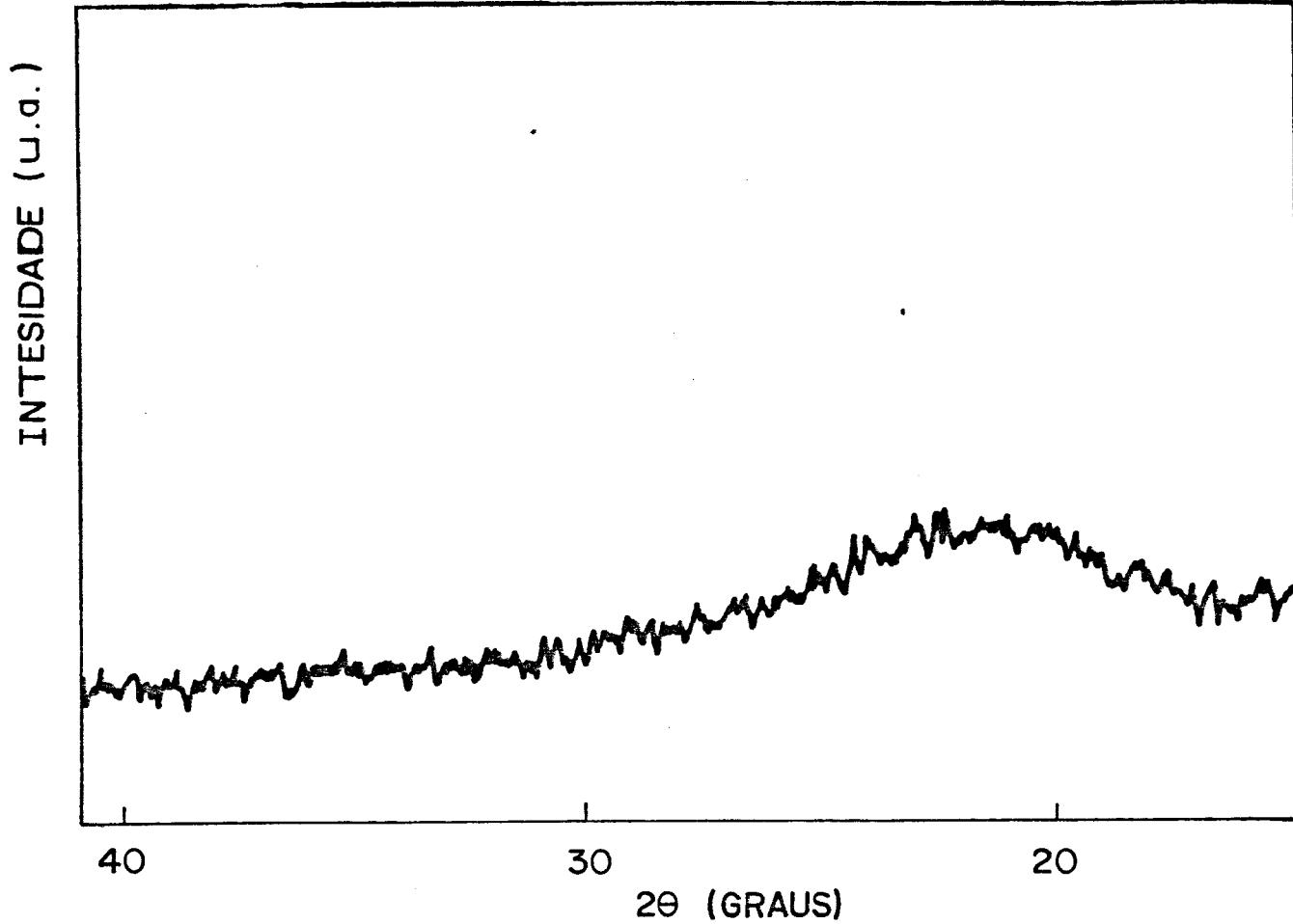


Figura 15 - Difração de raio X do vidro poroso carregado com rejeitos depois de seco à 200°C. Como vemos a estrutura é inteiramente amorfa.

figura 16 é dado por $2d \sin\theta = n\lambda$; onde θ é o ângulo de incidência relativo ao plano dos íons, for igual a um número inteiro de comprimentos de onda deste feixe (λ). Esta é a lei de Bragg, que equacionada fica

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

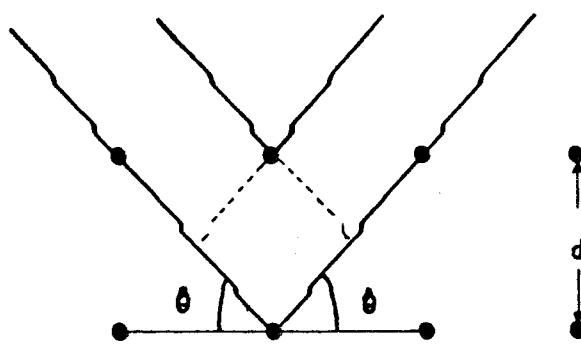


Figura 16 - Lei de Bragg

Método de difração - o instrumento utilizado foi o difratômetro de raios X com goniômetro. Este emprega a amostra em pó compactada em forma de placa juntamente com um aparato focalizador, usado para aumentar a intensidade da difração e um contador de raios X em lugar de um filme, como é usado no método do pó, para detetar a radiação difratada. Uma radiação monocromática é em geral usada e o detector é colocado em uma circunferência centrada na amostra.

As características essenciais do difratômetro são mostradas na figura 17. A amostra é colocada em C, apoiada sobre a mesa H, a qual pode girar em torno de um eixo O perpendicular ao plano do desenho. A fonte de raios X é S, que é também normal ao plano do desenho e portanto paralelo ao eixo O. Os raios X divergem a partir da fonte e são difratados pela amostra formando um feixe difratado convergente, que após focalizado na fenda F, penetra no contador G. A e B são fendas especiais que colimam os feixes incidentes e refletidos.

posição angular 2θ pode ser lida na escala graduada K. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de maneira que para uma rotação do contador de $2X$ graus seja automaticamente acompanhada pela rotação da amostra de X graus. Dessa maneira é assegurado que o ângulo de incidência e reflexão são iguais e coincidentes com a metade do ângulo de difração total.

Um sistema eletrônico digital permite registrar as intensidades das reflexões em função do ângulo θ de reflexão, necessário para calcular o espaçamento d.

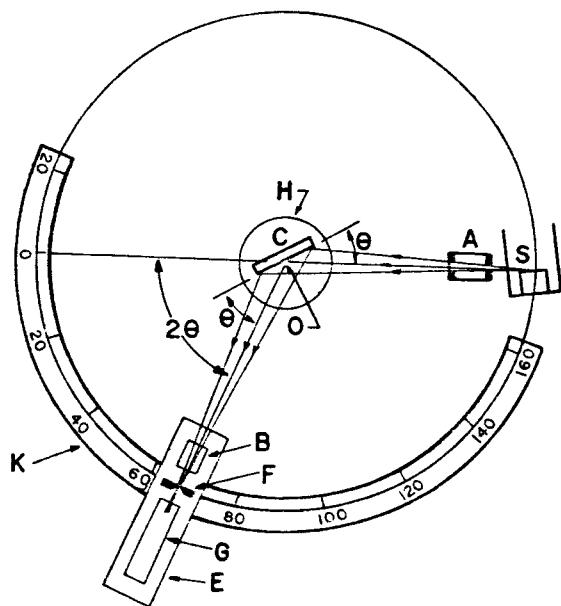


Figura 17 - Difratômetro de raio X

Os espectros de difração de raios X das amostras sinterizadas que foram usadas nos testes químicos são apresentadas nas figuras 18 e 19. Estes espectros foram obtidos no laboratório de Cristalografia do DFCM.

Em todos os espectros foram constatados a presença, algu-

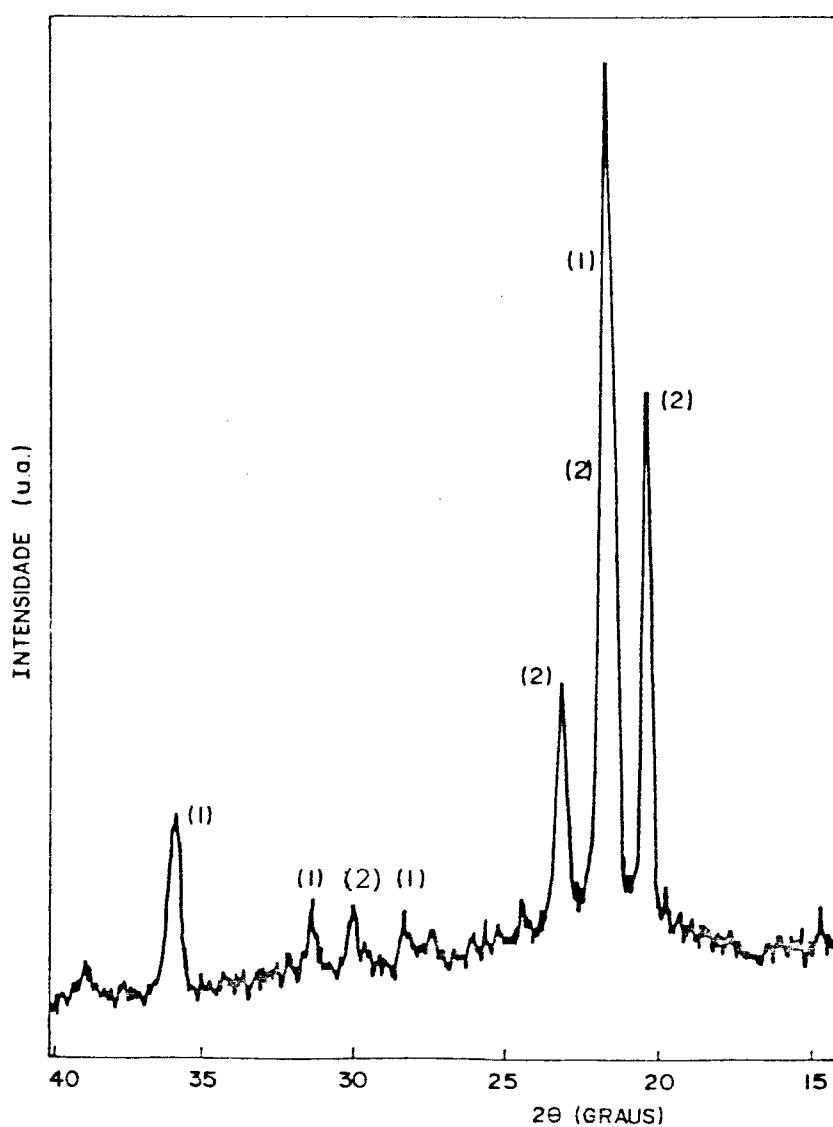


Figura 18 - Difração de raio X de uma peça do solidificado contida na la. série de sinterização de onde foram tiradas as amostras para os testes Soxhlet e Estagnante I.

Foram verificados cristais de

1) cristobalita

2) tridimita

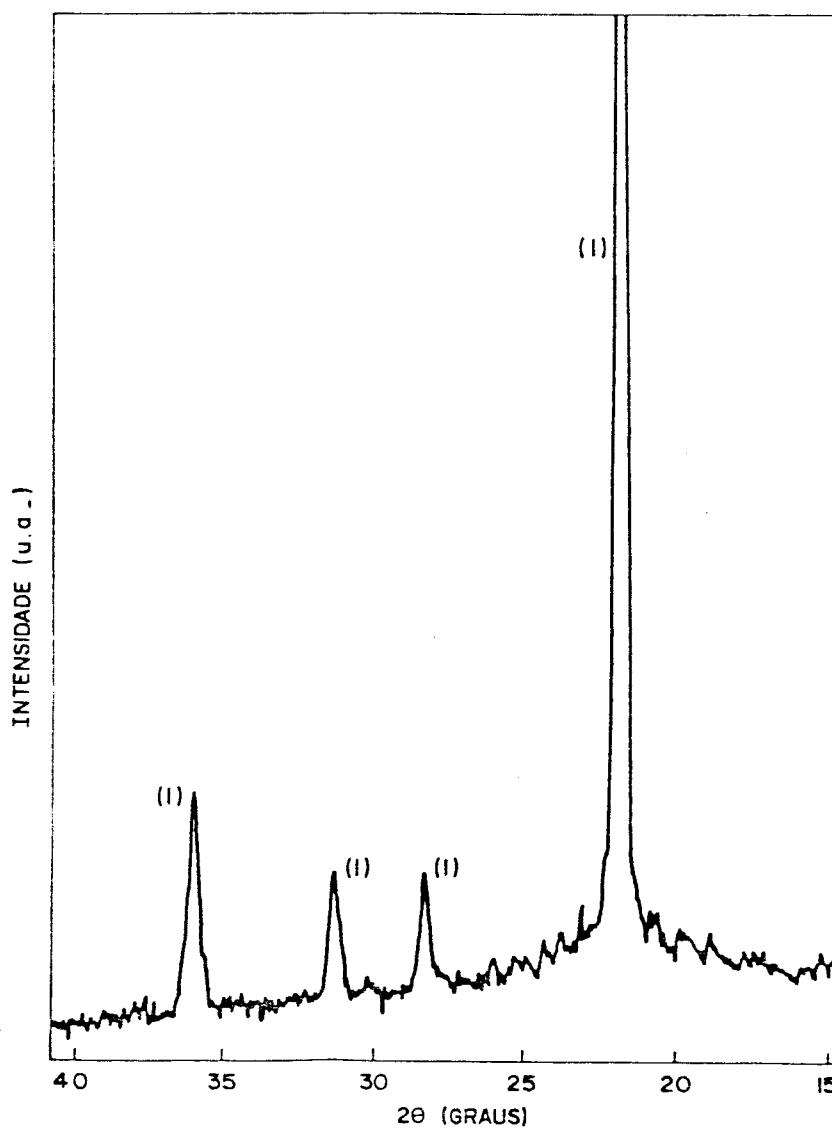


Figura 19 - Difração de raio X de uma peça do solidificado contida na 2a. série de sinterização de onde foram retiradas as amostras para os testes MCCl e Estagnante II.

Verificou-se a presença de
1) cristobalita

3.2. Testes de resistência química

Para avaliar a durabilidade química de nossos solidificados e comparar com os atuais resultados de outros tipos de materiais candidatos para uso no armazenamento de rejeitos nucleares , aplicamos os testes MCC1, MCC5¹⁶ especialmente desenvolvidos para análise de lixiviação desses materiais, e o teste ESTAGNANTE⁶ . Em todos os testes foi medida a perda de peso da amostra e preservadas amostras da solução aquosa para posterior análise química e espectroscópica. Água deionizada foi a solução lixiviadora usada. O pH das soluções foi determinado utilizando um medidor de pH FANEM, modelo 302, com desvio de calibração de 4% na faixa de 4 à 10.

As concentrações dos elementos transferidos para a água durante os testes foram determinados através do ICP (Inductively Coupled Plasma) e do espectrômetro de chama para o caso do sódio , ambos realizados no Centro de Energia Nuclear para Agricultura (CENA), em Piracicaba.

3.2.1. Teste MCC1

Este teste, também chamado de Teste Estático de Baixa Temperatura, é feito em amostras monolíticas, com uma área superficial aproximada de 400mm^2 , que é totalmente imersa em um volume de $4 \times 10^3 \text{ mm}^3$ do líquido lixiviador, resultando numa razão S/V de $1 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$. Este teste teve duração de até 28 dias. O sistema é deixado a 90°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) por um determinado número de dias após o que, é medida a diferença de peso da amostra de solidificado e a solução é preservada para posterior análise.

Os cadrinhos utilizados têm capacidade volumétrica igual

deionizada.

As taxas de lixiviação ai obtidas são calculadas conforme a expressão¹⁷:

$$TLEN_i = \frac{C_i}{\sigma_i (S/V)t} \quad (3.1)$$

onde $TLEN_i$ é a taxa de lixiviação do elemento i normalizada à fração deste contida na amostra ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}$)
 C_i , a concentração do elemento i na solução (g/cm^3)
 σ_i , a fração do elemento i contida na amostra
 S , área superficial da amostra (cm^2)
 V , o volume de solução lixiviadora (cm^3)
 t , tempo de exposição ao meio aquoso (dias)

Juntamente com os outros cadinhos, contendo amostras do solidificado, foi colocado um cadinho igual, sem amostra, contendo 40ml de água deionizada em condições de temperaturas semelhantes às dos primeiros. Como veremos na tabela X-a do capítulo V, realmente surgem concentrações detectáveis de alguns elementos, mas não chega a ser um fator predominante.

3.2.2. Teste MCC5 (SOXHLET)

Sendo feito em um aparelho Soxhlet de Pyrex, este é um método de avaliação da taxa de lixiviação em amostras sujeitas à condições de diluição infinita. Uma amostra monolítica de solidificado, com uma área superficial entre 200-400 mm^2 , é colocada em um frasco abaixo de um condensador que fornece continuamente água destilada. À este frasco está adaptado um sifão, que o esvazia cada vez que a água atinge um determinado volume. Esta água é conduzida

clo se repete indefinidamente refletindo condições reais de diluição máxima, o que equivale a dizer que o volume de água em contato com a amostra não se aproxima dos limites de saturação com relação aos elementos lixiviados da amostra do solidificado.

Estes testes podem ser feitos em temperaturas diferentes de 100°C em condições controladas de pressão, contudo nossos testes foram feitos em pressão normal (1 atmosfera) com a amostra exposta a uma temperatura entre 93 e 97°C. O período do ciclo total é de cerca de 30 e 50 minutos para os frascos com volume máximo de 130ml e 340ml respectivamente. A duração foi de até 21 dias.

Antecipadamente aos testes MCC5 foram feitas experiências com água deionizada por um período de 25 dias para investigar se algum processo de corrosão das paredes do aparelho influenciaria a avaliação da taxa de lixiviação elementar do material. Os resultados da análise por ICP mostraram que tal fato não ocorre significativamente pelo menos no caso do silício, boro, cálcio e sódio dentro do limite de detecção do aparelho.

Além das taxas de lixiviação elementar normalizada que são calculadas conforme a expressão (3.1) do ítem anterior, calculamos também a taxa de lixiviação total, utilizando a perda de peso após a exposição ao meio aquoso. Esta é dada por

$$TLT = \frac{\Delta P}{S \cdot t} \quad (3.2)$$

onde ΔP é a diferença entre o peso inicial e final da amostra de solidificado em gramas. A TLT é dada em unidades de $g/cm^2 \cdot dia$.

3.2.3. Teste Estagnante

240ml mantido a 90^oC ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) e removendo pequenas quantidades de a mostra, em intervalos frequentes, da solução para análise. Os grãos utilizados têm dimensões lineares entre 210 e 297 μm e a razão S/V inicial ficou em torno de $1,5\text{cm}^{-1}$; onde a área superficial foi estimada teoricamente supondo-se geometria cúbica dos grãos com dimensão média de 253,5 μm e utilizando resultados de medidas experimentais da densidade do solidificado. Este teste, sob condições estagnantes, reflete o efeito do acúmulo dos produtos da lixiviação na composição do meio e em particular no pH⁶.

A taxa de lixiviação é determinada mais uma vez pela expressão (3. 1).

Os resultados de todos os testes serão apresentados no capítulo V.

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS MODELOS FÍSICOS

O que vamos apresentar neste capítulo será uma exposição das variáveis envolvidas nos processos, seja de sinterização ou lixiviação, que influenciam diretamente no comportamento do sistema. Apresentaremos resumidamente alguns modelos existentes na literatura para que tenhamos uma noção geral do assunto.

4.1. Sinterização

Durante o processo de compactação e aquecimento de materiais em pó, seja cerâmica, pó cristalino ou não cristalino, ocorrem mudanças que estão relacionadas à variações na forma e no tamanho do grão, e na forma ou tamanho do poro entre os grãos. Entretanto, estamos interessados nas mudanças ocorridas na porosidade, isto é, com as mudanças ocorridas na transformação de um material originalmente poroso em um material resistente e com boa densidade. Este resultado é obtido durante o aquecimento através da transferência de matéria de uma parte da estrutura para outra.

De acordo com Kingery et.al¹⁸ a densificação está ligada ao decréscimo na área superficial, que por sua vez está relacionada à um decréscimo na energia livre superficial, pela eliminação de interfaces sólido-vapor.

A energia livre superficial é definida como o aumento na energia livre por unidade de área na criação de uma nova superfície e pode ser escrita à pressão e temperatura constantes, como

$$\Delta G = \frac{A_2}{A_1} \gamma dA = \gamma (A_2 - A_1) \quad (4.1)$$

rea inicial e final da superfície.

A origem desta energia pode ser compreendida comparando as vizinhanças de um átomo na superfície às de outro átomo no interior do volume. Na superfície cada átomo é apenas parcialmente cercado por outros átomos. Quando trazemos um átomo do interior do volume para a superfície ligações são quebradas ou distorcidas, o que implica em um acréscimo de energia que é chamada energia superficial.

Embora o agente causador em todos os sistemas seja a energia superficial, existem vários mecanismos de transferência de material, tais como por evaporação e condensação, difusão superficial, difusão de rede, fluxo viscoso e deformação plástica. Mas de nosso interesse é somente o mecanismo de transferência de material por fluxo viscoso no qual ocorre uma contração do material compactado com um decréscimo na porosidade.

Neste processo, também chamado de vitrificação, uma fase líquida viscosa é formada em determinada faixa de temperatura que serve como ligação entre as partículas.

Descreveremos, a seguir, em linhas gerais, o processo cinético.

Suponhamos partículas esféricas em contato, e que inicialmente por difusão se ligam formando um "pescoço" (figura 20). Devido à uma pressão negativa ocorrendo na área do raio de curvatura negativo, que é pequeno com relação à superfície da amostra, surge um fluxo viscoso na direção dos poros. A taxa de crescimento deste "pescoço" é dado por¹⁹

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta p} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4.2)$$

onde x é o raio do "pescoço", r o raio da partícula, η a viscosidade e t o tempo.

Usando a equação acima podemos obter que a contração que ocorre na distância entre os centros das duas partículas é determinada por

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{4\eta r} t \quad (4.3)$$

Vemos então que no controle do processo é importante conhecer, dentro da faixa de temperatura desejada, a tensão superficial e a viscosidade do material. Igualmente importante é o tamanho da partícula. Por exemplo, numa mudança no tamanho da partícula de $10\mu m$ para $1\mu m$ a taxa de sinterização é aumentada por um fator de dez.

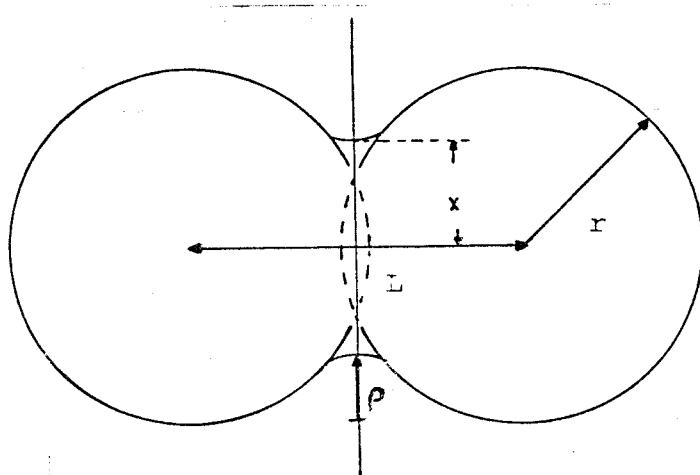


Figura 20- Sinterização de duas partículas esféricas

Conforme experiências de Cutler²⁰ a taxa de sinterização pode ser afetada ainda pela forma da partícula, normalmente suposta esférica. Cutler verificou que na sinterização de partículas com formato irregular o processo de contração ocorre mais rápido que no caso das partículas esféricas.

Em um artigo mais recente Scherer²¹ desenvolve um modelo físico da sinterização de vidros contendo poros abertos, com

diâmetros maiores que a estrutura sólida. E chega a obter curvas teóricas com grande concordância com pontos experimentais para materiais como sílica gel e "soot preform". O mesmo não acontece - do, entretanto, no caso do vidro borosilicato com estrutura porosa interconectada.

4.2. Corrosão de vidro em meio aquoso

Certamente, a durabilidade química é a principal característica a ser exigida de qualquer material candidato ao encapsulamento dos rejeitos radioativos.

Sabemos que a forma mais provável de retorno à biosfera destes produtos nocivos ao homem é através da água, seja da água do mar ou água proveniente de lençóis freáticos que possam acidentalmente entrar em contato direto com a superfície do material solidificado.

Devido à presença no solidificado de radionuclídeo com longas meias-vidas - de 20.000 à 400.000 anos - previsões acuradas da taxa de corrosão para longos períodos de tempo precisam ser feitas. Entretanto, a previsão do comportamento de dissolução em longos períodos para uma determinada forma de fixação do resíduo radioativo deve surgir através de detalhados testes de laboratório de período de tempo comparativamente muito curto, o que a torna de difícil execução e de pouca confiabilidade. Outra complicação surge do fato de que os radionuclídeos contidos nos resíduos estarem incluídos em uma larga faixa de elementos que diferem entre si por seu comportamento químico. Por exemplo, metais alcalinos, alcalinoterrosos, metais de transição, terras raras e muitos actinídeos estão presentes e espera-se que exibam diferentes comportamentos durante o processo de dissolução.

Para que tais previsões se tornem possíveis é essencial

que o processo de corrosão seja entendido e que modelos físico-matemáticos sejam desenvolvidos de forma a levar em consideração fatores altamente influenciadores nas taxas de corrosão. Alguns dos mais importantes parâmetros que influenciam a corrosão, particularmente de vidros, são mostrados na tabela VIII²²

TABELA VIII- FATORES IMPORTANTES NA CORROSÃO

I - Fatores do meio

1. temperatura
2. tempo de exposição (contínuo ou cíclico)
3. umidade relativa
4. pH da solução
5. danos devido à radiação
6. composição da solução
7. presença de inibidores na solução resultantes da corrosão

II- Fatores físicos

1. intempéries ou corrosão aquosa
2. corrosão dinâmica ou estática
3. razão da área superficial exposta pelo volume de solução
4. monolítico ou em pó ou em fibra

III-Estado da amostra

1. composição
2. história térmica
 - A - grau de recozimento
 - B - separação de fase
 - C - porcentagem de cristalização
3. história anterior ao processo de corrosão
4. características da superfície

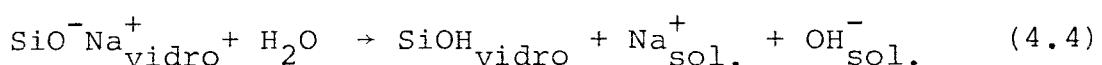
5. homogeneidade
6. tratamentos superficiais
7. tensões

A maneira como alguns desses fatores influenciam a taxa de corrosão será mostrada mais à frente.

A corrosão do vidro é um processo complexo pelo qual uma solução aquosa ataca uma superfície fazendo com que os constituintes do vidro passem para a solução. As proporções dos constituintes que passam para a solução raramente são as mesmas proporções existentes no interior do vidro, ou seja certos constituintes são seletivamente lixiviados da superfície.

Estudos experimentais sobre este assunto têm sido feito através de muitas técnicas, e a maioria dos trabalhos teóricos sobre corrosão de vidros contendo resíduos radioativos são baseados em estudos de vidros silicatos simples²³ como veremos a seguir.

^{24, 25} Em trabalhos anteriores com vidros silicatos contendo óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos foi mostrado que o ataque da água ao vidro se inicia com uma reação de troca de íons na qual íons de hidrogênio penetram na rede e substituem os íons alcalinos, que por sua vez são liberados na solução. A reação pode ser escrita como

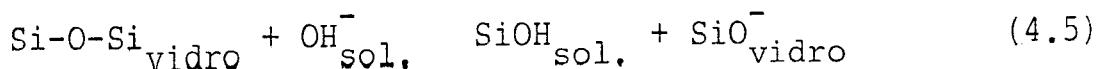


Foi sugerido que a taxa de reação era controlada por difusão de íons alcalinos no vidro uma vez que a quantidade de alcalinos encontrados na solução era proporcional à raiz quadrada do tempo[§]. A li-

[§] Alguns autores²⁶ afirmam ter sido observado que o conteúdo de si-

beração dos íons alcalinos na solução dá origem a uma camada superficial desalcalinizada e altamente hidratada. Tal camada, em vidros de alto conteúdo de silício, funciona como uma camada protetora do interior do vidro e é até mesmo responsabilizada pelo de crescimento da taxa de lixiviação com o tempo.

Mas, com o aumento das hidroxilas liberadas na solução no processo de troca de íons, uma segunda fase se inicia, a da dissolução da rede através da reação



Mudando então o regime de difusão inicial para o regime de dissolução da rede, no qual o vidro se dissolve congruentemente, ou seja, as concentrações relativas dos vários componentes na solução aquosa são as mesmas que no interior do vidro. A cinética de dissolução da rede é controlada linearmente pelo tempo e por esta razão a taxa de deterioração da superfície é mais rápida que para a lixiviação (processo difusivo).

Como podemos notar, o próprio produto das reações de corrosão influenciam o processo.

O aumento de pH, provocado pela alcalinidade e o aumento de radicais hidroxilas na solução, é um fator muito importante no processo e foi estudado em diversos vidros silicatos contendo lítio, sódio, potássio e cálcio por El-Shamy et.al²⁷. Neste trabalho são utilizadas soluções tampão de pH estável com valores desde 1 até 13, mantendo-se outros fatores, tais como temperatura e razão área superficial da amostra por volume de solução constantes. Verificou-se que para valores de pH contidos entre 1 e 9, todos os alcalinos apresentam, apesar do comportamento independente relativamente à esta faixa de pH, uma taxa alta de concentração na solução

inverso é verificado para o caso da extração de silício, isto é , baixa para valores de pH abaixo de 9 e bruscamente aumentada acima deste valor.

De acordo com Macedo et.al¹⁷ a proximidade do ponto de saturação da solução com respeito à determinados componentes, particularmente o silício, provoca uma redução na taxa de dissolução a baixos níveis de concentração deste elemento no meio.

Um parâmetro que pode ser ajustado de maneira a eliminar a influência destes dois fatores citados sobre o sistema, é a razão área superficial por volume. Quando esta razão é muito baixa o sistema se aproxima da condição de alta diluição, semelhante à situação de fluxo rápido de solução. Diversos valores desta razão foram usados no trabalho experimental de Ethridge et.al.²⁸ com vidros silicatos, onde se verifica que a quantidade de um constituinte específico do vidro na solução em um dado tempo é diretamente proporcional à razão S/V. Verificou-se ainda que o tempo de mudança de regime de raiz quadrada para linearidade com o tempo é dependente da razão S/V.

Efeitos da temperatura e pressão são estudados por Wicks et.al²⁹ diretamente em vidros contendo uma simulação dos resíduos. Neste trabalho é verificado que para altas temperaturas (acima de 300°C), a dissolução da rede é o modo predominante de corrosão . Por outro lado, não foi constatado nenhum efeito de pressão até 1500 psi, à 90°C, na lixiviação do vidro. Ocorreu, contudo, diferença na morfologia da camada superficial.

Foi verificado por Barkatt et.al³⁰ a existência de efeitos significativos da radiação (feita enquanto o vidro está em contato com a solução) na taxa de lixiviação. Tal efeito chega a aumentar em cerca de 80% as taxas obtidas com "brancos" não irradia-

dioativos temos que a razão S/V será determinada pela extensão da fratura do material solidificado. A taxa de fluxo será determinada tanto pela taxa de fluxo de água subterrânea através das formações rochosas (por exemplo) como pela taxa de renovação de água que penetra nas rachaduras do material. Esta água pode conter solutos previamente lixiviados das rochas. A presença de Na^+ , por exemplo, aumentará o pH e vai acelerar o ataque; a presença de CO_2 , por outro lado, tenderá a manter a pH baixo³¹ e a presença de silicatos tenderá a reduzir o intervalo de tempo para saturação do meio. Portanto todas estas variáveis devem ser levadas em consideração, não somente na execução dos experimentos mas também na interpretação dos resultados.

Devido à esta complexidade, embora muitos dados experimentais já tenham sido obtidos, não existe um modelo teórico definido para descrever o comportamento corrosivo para longos períodos de exposição ao meio.

Algumas tentativas foram feitas^{32, 26} no sentido de usar a teoria de difusão para limites de contorno fixo e móvel; devido à camada desalcalinizada crescente, baseadas em hipóteses não reais.

Outros tentaram combinar os comportamentos difusivo inicial com o de dissolução de rede para tempos maiores^{33, 34}.

Claasen³⁴ em recente artigo, apresentou e analisou seis diferentes modelos baseados em comportamentos lineares e parabólicos com o tempo. E concluiu que algum mecanismo limitador da transferência de massa deve ser sobreposta à lixiviação parabólica ou linear. Claasen sugere que tal mecanismo limitador pode ser a adsorção de elementos específicos na superfície do vidro ou a precipitação de fases sólidas contendo componentes de interesse.

$$Q(t) = bt + at^{1/2} \quad (4.6)$$

onde $Q(t)$ é a quantidade total de alcalinos liberados por lixiviação seletiva e dissolução e a e b são constantes. O primeiro termo at é geralmente favorecido pela alta temperatura, tempos longos, soluções de alto pH e vidros de pouca durabilidade química. Esta mesma expressão é citada por Machiels³⁶ como representativa da lixiviação cumulativa, e mostra que a taxa de lixiviação pode ser representada por

$$L(t) = \frac{a}{2\sqrt{t}} + b \quad (4.7)$$

Na figura 21 mostramos como é decomposto o comportamento corrosivo conforme Machiels.

Futuramente tentaremos identificar nossos resultados experimentais com algum desses modelos.

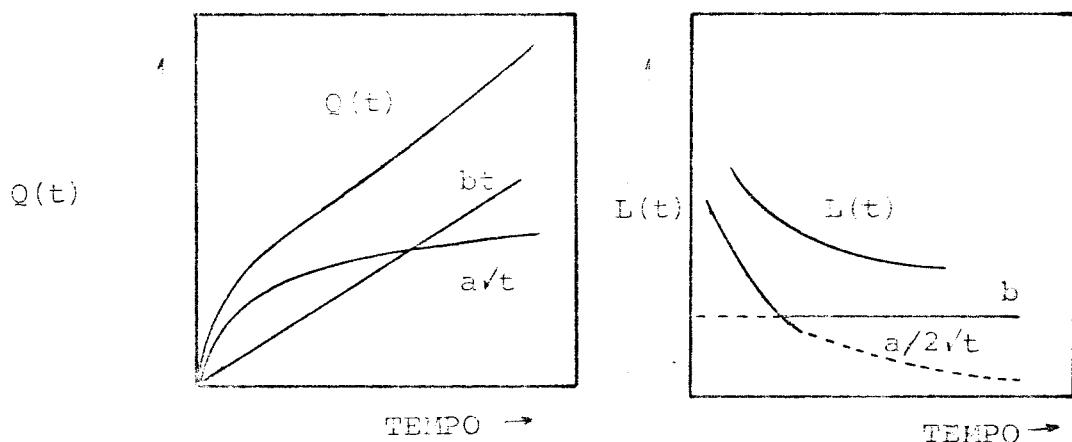


Figura 21 - Lixiviação cumulativa e taxa de lixiviação contra tempo de exposição conforme Machiels.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS TESTES QUÍMICOS

Antes de apresentar os resultados vamos colocar resumidamente alguns dados já conhecidos sobre as amostras e apresentar novos detalhes inclusive relativos aos testes e às análises de concentração de elementos retirados da superfície do solidificado encontrados na água.

Embora tenhamos caracterizado diversos vidros porosos de alto conteúdo de sílica, conforme apresentado nos sub-ítems de ítem 2.1.3, somente o vidro B3 da tabela II foi carregado com o simulado de rejeito. Como já foi citado, a carga efetuada foi de 20% do peso de pó de vidro poroso e a composição nominal final do solidificado é apresentada na tabela VI .

Após a sinterização, o solidificado é retirado do tubo de quartzo por meio de um esmeril e cortado em forma de pequenos cilindros em uma serra diamantada. Nesta etapa foi verificado que o interior do material ainda continha poros tanto abertos como fechados, devido à densificação não ter se processado completamente. Este fator irá influenciar negativamente na lixiviação do material uma vez que a área superficial é enormemente acrescida pelos poros. Outro fator de erro na estimativa da área superficial é a rugosidade da superfície que aumenta o valor da área superficial calculada geometricamente (figura 14). Este aumento é difícil de estimar mas pode ser em torno de 3 a 4 vezes o valor calculado.

Uma vez obtidas as amostras do material solidificado iniciaram-se os testes químicos.

Devemos ressaltar aqui que os testes foram aplicados em amostras provenientes de duas séries de sinterização. As amostras ob-

Teflon não tivessem apresentado o vazamento que levou a vaporização total do líquido em poucos dias. O espectro de raio X obtido para uma amostra contida nesta série é apresentado na figura 18 da seção 3.1. Da segunda série de amostras de sinterização foram obtidos os dados do MCCL e do Estagnante II. O espectro de difração de raio X obtido para uma amostra desta série está na figura 19 da seção 3.1.

Mais um detalhe a ressaltar é quanto à não recolocação de amostras, ou seja, nenhum teste foi interrompido para retirada da amostra com posterior devolução ao meio aquoso.

A lavagem das amostras foi efetuada através de diversas imersões em água deionizada.

Em todos os testes a análise da concentração de elementos constituintes do vidro dissolvidos na solução foi feita por ICP (Inductively Coupled Plasma). Esta técnica emprega temperaturas relativamente altas, juntamente com um meio inerte promovido pelo gás argônio usado para obtenção de plasma, como meio de alcançar um grau quase completo de atomização das espécies contidas nas amostras de interesse.

Unidos, estes fatores conseguem minimizar "efeitos de interferências interelementar" ou seja, conseguem evitar que recombinações influenciem a determinação da concentração de determinados elementos em um meio qualquer. Consequência disso é seu baixo limite de detecção e o largo espectro de elementos submetíveis à análise.

Na tabela IX apresentamos o limite de detecção dos elementos analisados em nossas amostras por este tipo de análise de espectroscopia de emissão atômica.

TABELA IX - LIMITE DE DETECÇÃO DA TÉCNICA DE ICP

	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
ppm	0,05	0,10	0,02	0,10	0,01	0,05	0,05	0,05
desvio	5%	2%	2%	2%	2%	5%	2%	2%

O desvio padrão acima dos limites de detecção são apresentados também na tabela. Entretanto, próximo destes limites os desvios são maiores e ficam em torno de 8%.

As amostras do meio aquoso retiradas regularmente para análise de ICP aguardaram as análises dentro de cadiinhos de teflon, onde foram devidamente preservadas. A preservação consistiu de acidificação da amostra com ácido nítrico em uma proporção de 1ml de ácido por 1000ml de solução aquosa. Esta acidificação tem por finalidade manter o meio favorável à conservação de determinados elementos na forma livre, como é o caso do Fe, do Mn, Al e Ni. Esta preservação, entretanto, foi feita somente na metade da porção retirada regularmente. O restante do volume da solução é mantida em condições originais de pH neutro ou alcalino para evitar mudanças das concentrações dos elementos restantes.

Como já foi dito, todos os testes foram feitos utilizando água deionizada cujo pH permanecia sempre em torno de 5. Uma amostra da água utilizada em cada teste foi analisada de maneira a servir de "branco" para as posteriores análises. E, embora as concentrações verificadas nesses "brancos" fossem insignificantes, como veremos nos próximos itens, foram feitas correções do valor das concentrações obtidas durante os testes devido a esta concentração inicial.

5.a. TESTE MCC1

Neste teste pequenas amostras do solidificado de forma a proximadamente cilíndrica foram suspensos, por fios de teflon, em água deionizada dentro de cadinhos de teflon vedados de 60cm^3 . O volume da água foi ajustado de maneira que a razão S/V fosse $(10^{-1} \pm 0,2 \times 10^{-1}\text{cm}^{-1})$ e os cadinhos foram colocados à $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$ em uma estufa. A incerteza sobre a razão S/V vem da incerteza das medidas de superfície das amostras.

Foram utilizadas 8 peças de solidificado colocadas separadamente em 8 cadinhos. Após um determinado número de dias, referido na tabela X , o cadinho era retirado da estufa, a amostra de solidificado era removida e media-se o pH da solução após o resfriamento à temperatura ambiente. A solução então era dividida em outro cadinho, sendo uma delas acidificadas, e guardadas para posterior análise.

Juntamente com os cadinhos contendo as amostras foi colocado um cadinho contendo 40ml de água deionizada que permaneceu durante 28 dias na estufa. Este teste foi feito com o objetivo de investigar uma possível contaminação devido ao "o-ring" de borracha usado para vedação do cadinho. Os resultados da análise desta solução são apresentados na tabela Xa , referidos como TB.

A taxa de lixiviação elementar normalizada (TLEN) foi calculada conforme a equação (3.1) onde as frações em peso dos elementos no interior do solidificado (α_i) são apresentadas na tabela XI. Estes cálculos foram feitos utilizando-se as frações dos produtos químicos apresentados para o solidificado na tabela VI . O restante dos dados para o cálculo da TLEN, assim como os valores calculados estão nas tabelas Xa e Xb .

TABELA X(a)- TESTE MCCl- dados obtidos com volume de solução (água deionizada) constante em torno de 40cm^3 , razão S/V 10^{-1}cm^{-1} e temperatura de 90°C ($\pm 3^\circ\text{C}$)

tempo (dias)	S (cm^2)	concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)									pH
		Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni		
1	5,1	7	1,9	1,9	1,24	1,79	<0,05	<0,05	0,49	7,6	
3	4,5	50	7,5	8,4	2,55	0,15	0,19	0,15	0,03	7,9	
5	4,4	45	17,6	17,9	0,92	0,02	0,36	<0,05	<0,02	7,5	
7	4,1	12	8,0	2,0	1,16	0,37	0,12	<0,05	<0,02	8,1	
10	3,8	51	9,4	10,0	3,13	0,08	0,25	0,05	<0,02	8,1	
14	3,7	67	8,8	9,2	2,36	0,03	0,17	<0,05	<0,02	8,2	
20	3,6	71	17,1	10,0	0,98	0,07	0,22	0,11	0,06	8,3	
28	3,6	66	12,9	12,3	2,40	0,04	0,26	0,05	0,04	8,6	
"branco"		0,09	<0,10	0,04	<0,10	<0,02	<0,05	<0,05	0,10		
TB		1,14	0,25	0,17	<0,10	<0,02	<0,05	<0,05	<0,02		

TABELA X (b)-

tempo (dias)	TLEN ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}$)						PMT (g/m^2)
	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	
1	149	156	780	2086	1,211	<47	2,6
3	401	223	1280	2147	38	65	9,5
5	224	322	1673	477	3	77	10,9
7	46	111	140	453	43	19	12,4
10	146	101	547	945	7	31	14,8
14	140	68	365	517	2	15	16,1
20	109	95	284	154	3,3	14	20,1
28	72	51	251	271	1,3	12	12,5

TABELA XI - FRAÇÃO DOS ELEMENTOS CONTIDOS NO SOLIDIFICADO.

	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
σ	0,366	0,099	0,019	0,003	0,012	0,009	0,032	0,006

A representação gráfica da variação da TLEN com o tempo para cada elemento analisado é colocada nas figuras 22 e 23.

Como o ferro e o níquel apresentavam concentrações quase sempre abaixo do limite de detecção, não foram calculadas suas TLEN.

Nos gráficos da TLEN apresentados verificou-se o comportamento cíclico das taxas para tempos curtos. Este comportamento, verificado igualmente por outros autores em vidros basosilicáticos de composição e método de fabricação diferentes não é ainda completamente entendido. Este comportamento provavelmente está relacionado com mudanças nas taxas de dissolução e precipitação de óxidos que são muito sensíveis às flutuações de pH³⁷, e que pode ser visibilizar no gráfico onde apresentamos a variação do pH com o tempo.

Os 10 dias as amostras permitem a determinar o pH para um seu primitivamente equilibrado.

Uma outra grandeza calculada é a taxa de massa total (TMT) calculada para os 6 mesmos conforme a expressão

$$\text{TMT}(t) = \frac{P(t) - P(0)}{At} = \frac{\Delta P}{At} \text{ (g/m}^2\text{)} \quad (5.1)$$

onde ΔP é a diferença de peso em gramas e A a área da amostra dada em m². Os dados utilizados para o cálculo estão na Tabela XII.

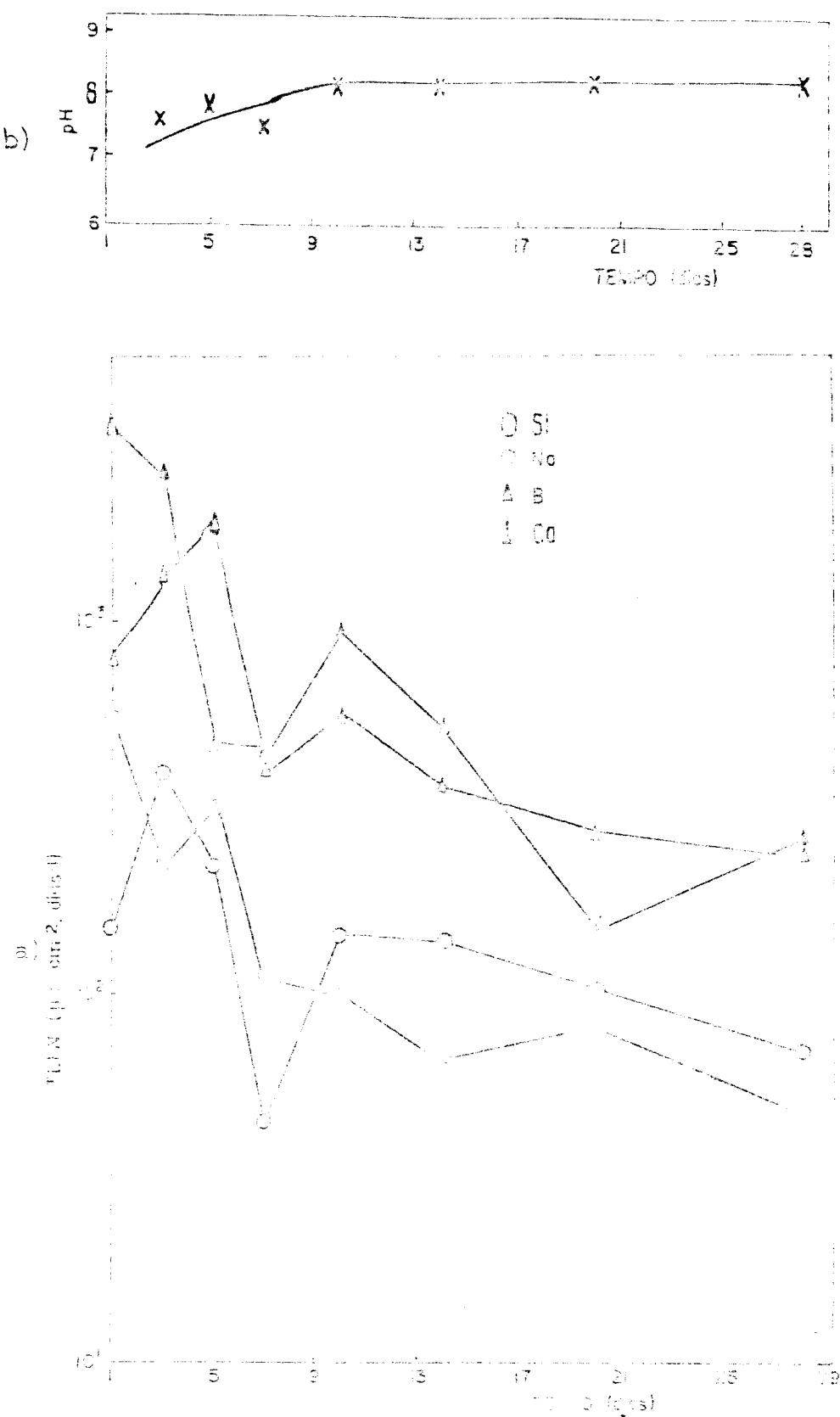


Figura 22 - efeito de diluição sobre curvas de titulação de:

a) HCl para o Si, Na, Ca e Mg.

O teste é feito com 5 g de sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e 0.1 mol/l de EDTA.

Variação do pH com o tempo durante a titulação.

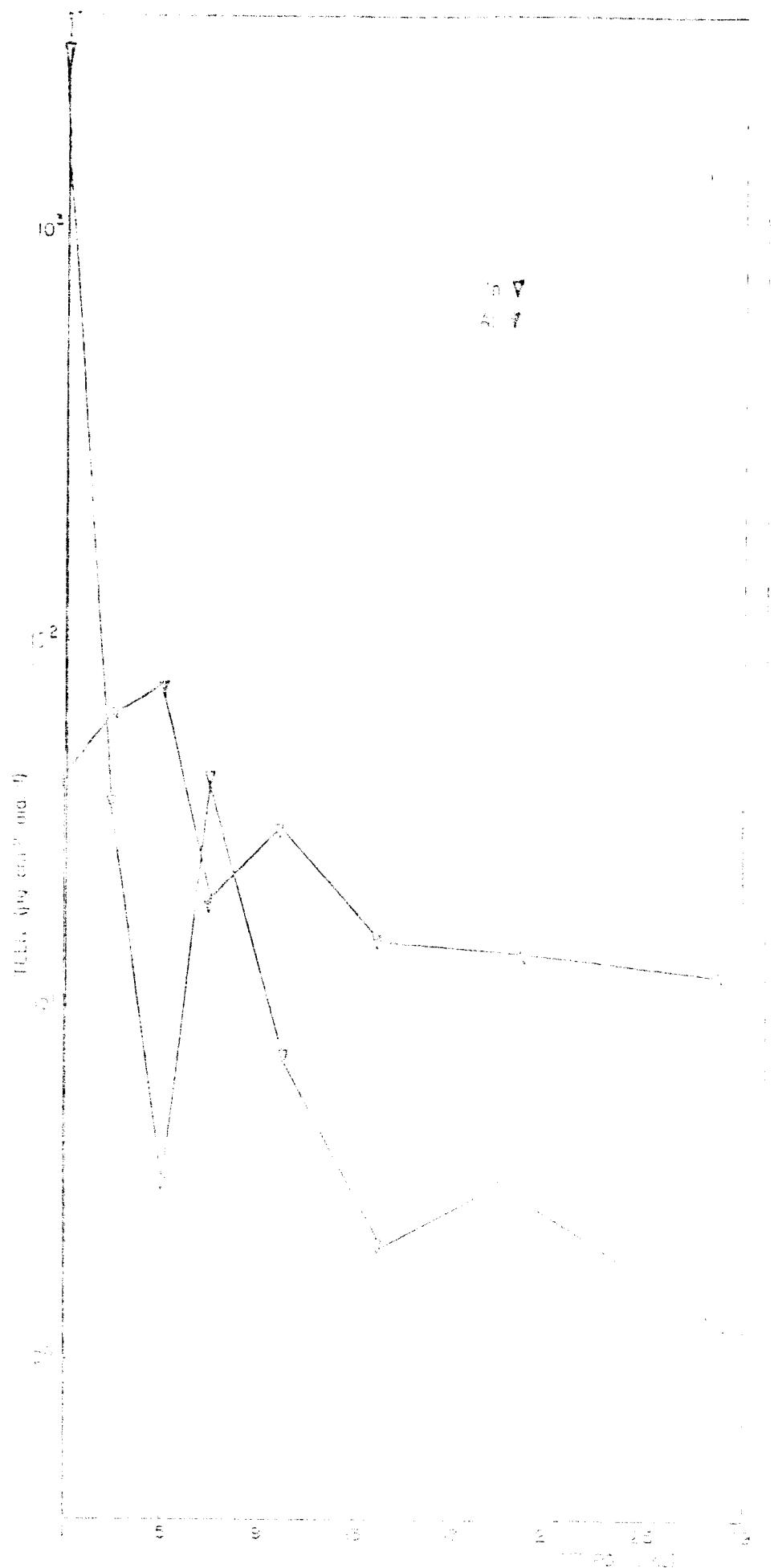


Figure 23 - The relationship between the number of species (S) and the number of individuals (N) in the prairie community.

TABELA XII - DADOS USADOS PARA CALCULAR A PERDA DE MASSA TOTAL (PMT) NO TESTE MCCL.

tempo (dias)	área superficial (m ² x 10 ⁻³)	P(t=0) (g x 10 ⁻⁴)	ΔP (g x 10 ⁻⁴)	PMT (g/m ²)
1	5,1	78	13	2,6
3	4,5	83	43	9,5
5	4,1	85	48	10,9
7	4,2	82	52	12,4
10	3,8	54	56	14,6
14	3,7	70	60	16,1
20	3,6	56	73	19,1
28	3,6	66	63	17,5

Na figura 24 é apresentado o gráfico da variação da PMT com o tempo.

No gráfico verifica-se a perda de massa crescente, normalmente esperada, até o dia 10. Para o último ponto da amostra, ocorre uma queda da PMT do valor do ponto anterior. O que o autor entende estatístico seria possível que a saturação do ruído, ou seja, no topo dos elementos do solidificador, viesse a inhibir a perda de massa. Neste caso o valor da PMT para o dia 28 estaria acima do valor da PMT para a amostra do dia 20, o que não acontece.

Uma hipótese a ser feita, a qual não exclui a possibilidade de saturação, é uma precipitação na composição da amostra do dia 28. Tal filtragem deve ser no sentido do arreto da dureza solidificada. Nesta etapa a massa da amostra está exposta de forma desfavorável à migração nôutria, ou seja, com intensidade maior.

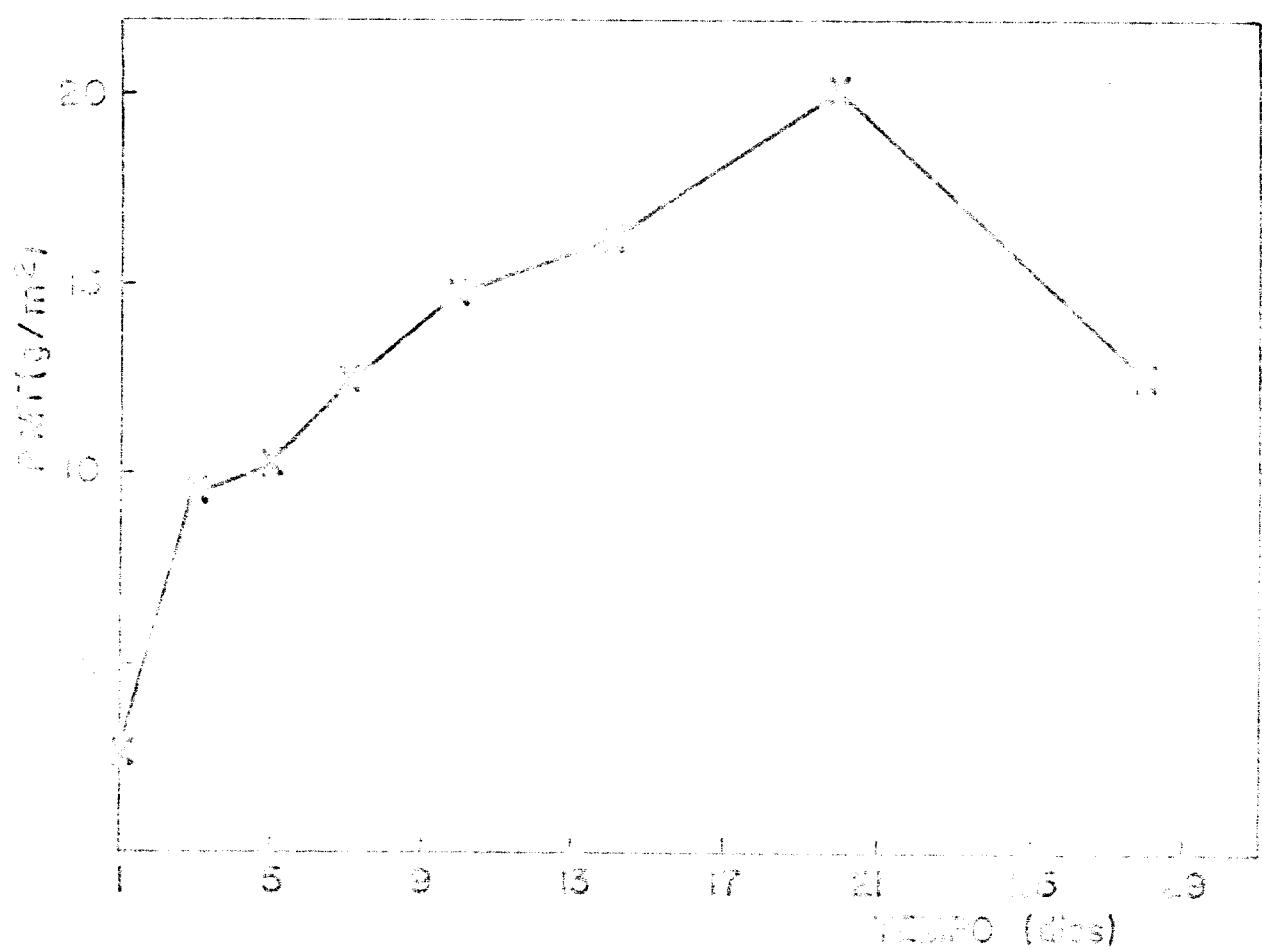


Figura 24 - Perda de massa total - amo1
Condições de teste: água desionizada ($90\pm3^\circ\text{C}$,
rádio $S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$). Teste estatístico.
Dados que não obtidos através da regressão
de peso de massa para amostras.

5.b. Teste MCC5

No teste MCC5 utilizamos dois aparelhos Soxhlet. Um deles tem capacidade volumétrica de 1000ml, o qual permite que a água em contato com a amostra seja renovada a cada 50 minutos com um volume de água atingindo aproximadamente 340ml ao fim deste período. O outro tem uma capacidade volumétrica de 500ml, com período de renovação de 30 minutos e com um volume máximo de aproximadamente 130ml em contato com a amostra. (figura 25)

Foram utilizadas 3 amostras aproximadamente cilíndricas do solidificado. Uma para o teste de 6 dias, outra para o de 14 dias e a outra para o teste de 21 dias. Os testes de 6 e 14 dias foram feitos no aparelho de 500ml e o de 21 dias no aparelho de capacidade de 1000ml.

Amostras da água contida no balão do aparelho foram retiradas, e preservadas para posterior análise, nos dits aparelhos nas tabelas XVII a XIV. Ao mesmo tempo, conforme la figura 25, a amostra era recirada para a unidade do pH. Durante todo o período dos testes este ficou entre 5 e 6.

As perdas no volume da figura 25 da unidade de geração de vapor foram corrigidas dividindo a perda total de volume de água, obtida através do volume de água final, pelo número de dias do teste. Foi suposto que esta perda é constante durante o teste.

A TLEN foi calculada conforme a expressão (3.1) e os dados utilizados estão nas tabelas XVII, XIV e XI.

Nas figuras 26 e 27 apresentam-se os comportamentos das TLEN de todos os eleconitos, com exceção do ferro e do níquel que não apresentaram concentrações significativas. (antes de 21 dias)

Como vemos nas figuras, existem tipos de eleconitos que possuem comportamentos mais correlacionados apesar de se apresentarem

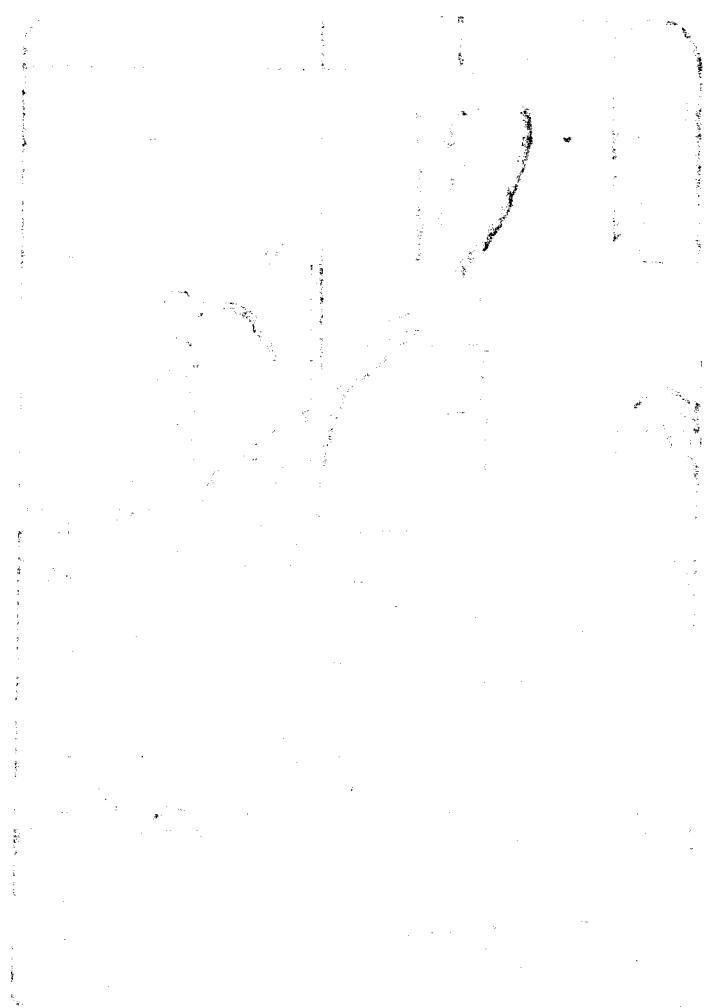


Figura 15 - Aparelho Gravílet utilizada nos artigos 1018.
Os aparelhos são da capacidade volumétrica
de 500ml e 100ml. A renovação de água é fei-
ta, respectivamente, a cada 30 e 50 minutos,
permitindo que o volume máximo de água em
contato com a amostra seja de 130 e 340ml.

TABELA XIIIa- TESTE MCC5- dados obtidos no aparelho Soxh
let com a amostra exposta à temperatura de
95°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), por 8 dias, em água destilada,
renovada em períodos de 30 minutos.

tempo (dias)	S/V $(\text{cm}^{-1} \times 10^{-3})$	concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)							
		Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
1	7,6	2,6	0,4	0,5	<0,10	0,01	0,08	<0,05	<0,05
2	9,0	5,4	0,7	0,7	0,14	0,06	0,26	<0,05	<0,05
3	10,9	9,1	1,2	1,1	0,28	0,09	0,37	0,05	<0,05
8	25,7	53	7,2	6,8	1,43	0,12	0,54	0,08	0,06
"branco"		<0,05	<0,10	<0,02	<0,10	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05

TABELA XIIIb-

tempo (dias)	TICN ($\text{mg}/\text{cm}^2 \text{dia}^2$)						TICP $(\text{mg}/\text{cm}^2 \text{dia}^2) \times 10^{-6}$
	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	
1	949	502	2167	<3735	112	1230	
2	832	382	2036	2225	935	1762	
3	761	262	1786	2448	133	1332	
8	710	156	1716	1639	50	309	2,0

* A razão S/V tabelada não está relacionada ao volume de água em contato com a amostra, mas sim ao volume de água onde estão dispostos os alveolares retificados do solúcido utilizado no teste da TICN. O mesmo ocorre nos testes de 14 e 21 dias.

TABELA XIVa - TESTE MCC5- dados obtidos no aparelho Sch -
let com a amostra exposta à temperatura de
 95°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), por 14 dias, em água destilada,
renovada em períodos de 30 minutos.

tempo (dias)	S/V ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$)	concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)							
		Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
1	7,3	3,9	0,4	0,5	0,12	0,04	0,09	<0,05	0,04
2	8,2	12,0	1,3	1,6	0,31	0,08	0,36	<0,05	<0,02
3	9,2	16,4	1,7	2,1	0,41	0,09	0,47	<0,05	0,07
7	10,8	32	4,8	3,9	0,81	0,14	0,99	<0,05	0,03
10	13,0	54	6,3	6,6	1,33	0,20	1,77	0,07	0,06
14	16,6	90	11,6	10,3	1,37	0,22	2,7	0,08	0,09
"Branco"	0,07	<0,10	0,05	<0,10	<0,01	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05

TABELA XIVb-

tempo (dias)	PLDN ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}$)						PTF ($\text{cm}^{-2} \times 10^{-4}$)
	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	
1	1424	514	1843	4648	463	1433	847
2	2005	778	4976	5412	417	2088	<191
3	1621	638	3927	4250	280	2006	397
7	1150	639	2616	3051	158	1535	52
10	1140	493	2616	2918	131	1509	72
14	1067	506	2295	1684	81	1392	61

TABELA XV (a) - TESTE MCC5-DADOS OBTIDOS NO APARELHO SOX
 HLET COM A AMOSTRA EXPOSTA À TEMPERATURA
 DE 95°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) POR 21 DIAS EM ÁGUA DESTI-
 LADA, RENOVARADA EM PERÍODOS DE 50 MINUTOS.

tempo (dias)	S/V^{*} $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$	concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)							
		Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
1	2,7	1,3	0,21	0,26	<0,10	0,01	<0,05	<0,05	<0,05
2	2,8	3,0	0,35	0,40	<0,10	0,02	0,08	<0,05	<0,05
3	3,0	5,8	0,67	0,73	<0,10	0,05	0,20	<0,05	<0,05
8	3,8	20,1	1,99	2,21	0,16	0,10	0,56	0,05	<0,05
10	3,9	19,1	1,83	2,15	0,18	0,10	0,58	<0,05	<0,05
14	4,4	30,1	3,30	3,54	0,28	0,13	0,97	<0,05	0,04
18	5,3	33,0	2,84	3,59	0,20	0,11	0,93	<0,05	0,06
21	6,3	33,8	3,65	4,57	<0,10	0,03	0,43	0,13	0,04
"branco"		<0,05	<0,10	<0,02	<0,10	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05

TABELA XV (b) -

tempo (dias)	DETER ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}$)						ILT ($\text{g}/\text{cm}^2 \times 10^{-4}$)
	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	
1	1355	792	5038	<10671	319	<2197	
2	1462	624	3638	<5040	301	1960	
3	1740	749	4167	<3164	473	2605	
8	1989	727	4123	1654	309	2385	
10	1372	487	2507	1355	225	1797	
14	1457	539	3032	1293	179	1344	
18	947	301	1944	1351	99	1150	
21	692	277	1767	<214	19	379	2,5

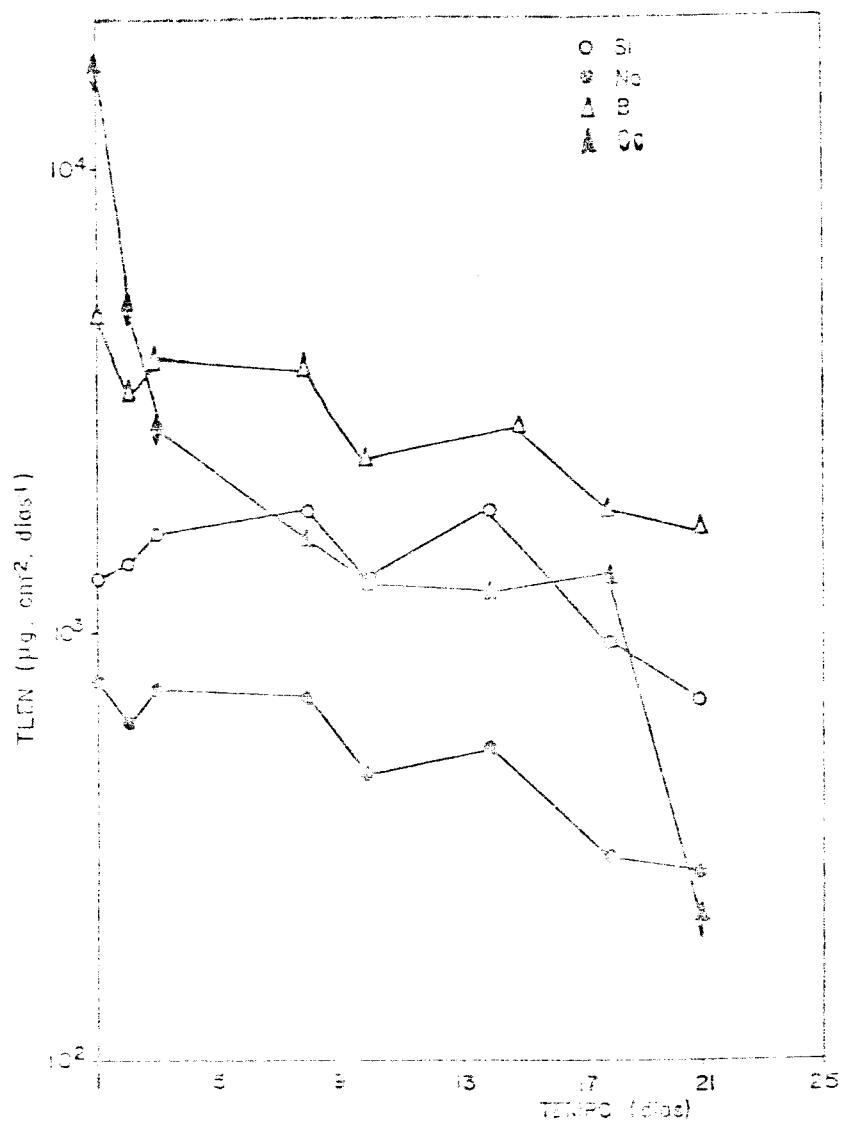


Figura 26 - Taxa de lixiviação elementar normalizada-MCC5
As condições de testes são: água destilada a $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico.
Neste gráfico são apresentados a TLEN para o Si, Na, Be e Ca.
O valor do pH da água em contato com a amostra ficou entre 5 e 6.

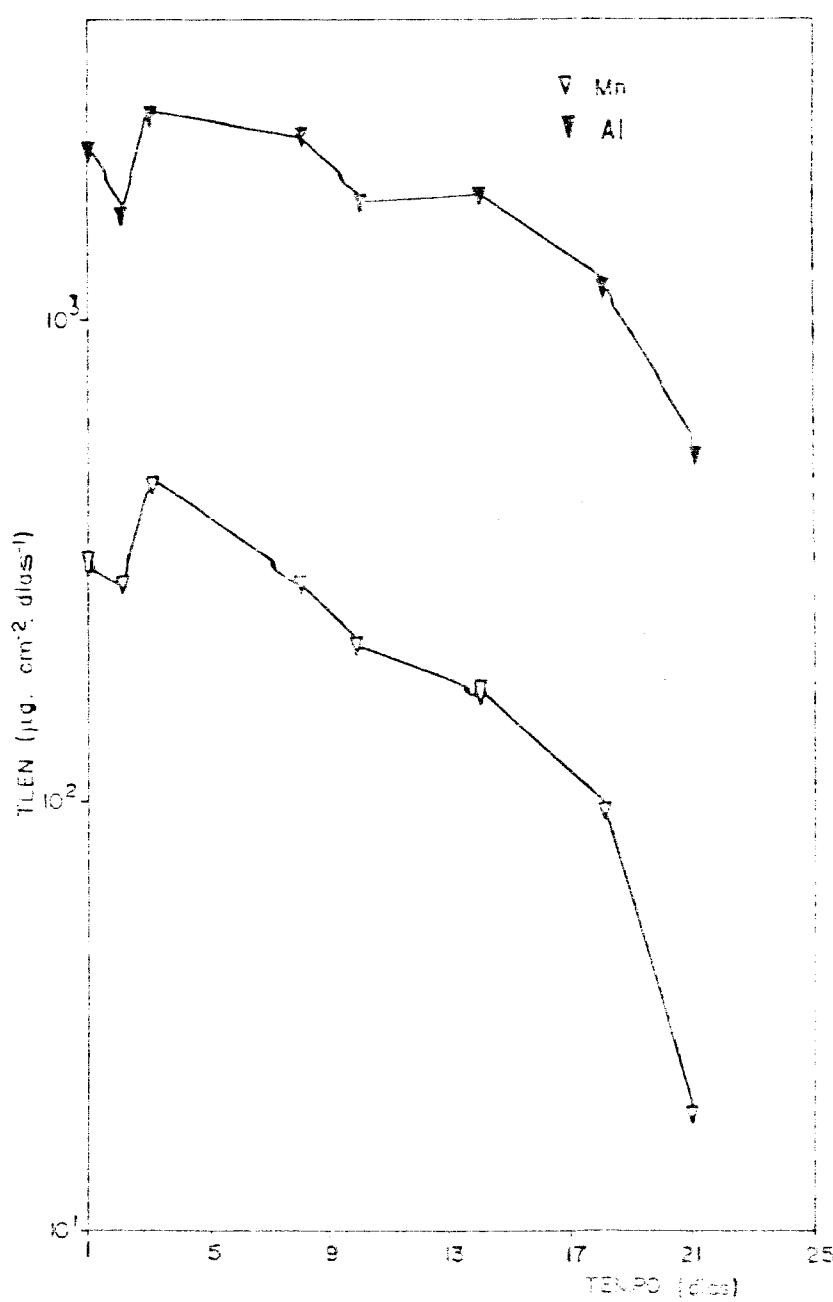


Figura 27 - Taxa de lixiviação elementar normalizada-MCC5
 Condições de teste: H_2O destilada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$,
 teste dinâmico.
 Para o Mn e Al.

Mn e Al. Todos eles apresentam um TLEN inicial que decresce rapidamente. Pensamos que isto é devido ao esgotamento destes elementos na camada externa superficial.

Logo após ocorre uma reversão, que para o Mn e Al chega a ultrapassar o valor inicial da TLEN. O que pode significar a penetração da água em uma camada mais interior, mas que por certo, é mais resistente quimicamente que a primeira, uma vez que as taxas diminuem monotonamente até o 21º dia.

O comportamento do cálcio embora não esteja bem definido inicialmente onde só obtivemos um limite superior da sua concentração, mostrou um comportamento também diferente dos outros elementos.

Visto que as concentrações de Fe e Ni não foram, mais uma vez, significantes não foram calculadas suas taxas de lixiviação.

O silício no entanto mostrou um comportamento bem diverso mas que também apresenta decréscimo contínuo nas taxas a partir do 14º dia. A partir daí sua concentração permanece estável apesar de não ocorrer, neste teste, efeitos de saturação capazes de iniciar a saída do silício do solidificado.

Este fato indica um ponto positivo no comportamento químico do solidificado. Uma vez que o silício é o maior formador de rede no vidro podemos afirmar que o vidro apresenta boa durabilidade química, não indicando tendências a deterioração dentro deste período de tempo já que sua lixiviação tende a cair e a quantidade retirada do vidro tende a estabilizar.

Enfim, o que se pode ver de relevante é que as taxas de lixiviação tendem a diminuir embora não haja infiltração do meio. E a lixiviação, ou seja, a retirada de material do solidificado tam-

sada a equação (3.2) e os dados são mostrados na tabela XIIIb.

No gráfico da figura 28 podemos notar que existe discordância do ponto do dia 14 com relação aos outros dois pontos uma vez que o esperado era que o valor da TLT para 14 dias estivesse contido entre a TLT de 8 e 21 dias. Uma vez que, neste teste, não ocorrem efeitos de saturação as únicas explicações viáveis são encontradas na não homogeneização do solidificado ou ainda, o que é aparente na amostra, uma maior área superficial devido à maior porosidade e à apresentação de algumas trincas na superfície.

Numa série de gráficos apresentados nas figuras 29, 30 , 31 32 , 33 e 34 mostramos para cada elemento analisado a dispersão na TLEN existente entre as 3 amostras utilizadas nos testes com duração de 8, 14 e 21 dias. As amostras dos testes de 14 e 21 dias parecem ter comportamento químico muito semelhante embora isto não aconteça inicialmente, onde a amostra de 14 dias apresenta, em geral, taxas mais baixas. Contudo, a amostra testada por 8 dias apresentou uma durabilidade química maior que as outras.

A dispersão em média apresentou-se relativamente pequena, sendo que raramente alcança mais de uma ordem de grandeza.

Ainda com os dados obtidos no aparelho Soxhlet durante 21 dias traçamos o gráfico mostrado na figura 35 , onde é mostrado o aumento da concentração cumulativa com o tempo para o caso do silício e do sódio. Neste verifica-se um comportamento extremamente semelhante para os dois elementos, embora suas concentrações sejam diferentes devido às suas diferentes frações dentro do solidificado.

De uma maneira geral o comportamento do solidificado mostra uma boa durabilidade química uma vez que suas taxas de lixiviação caem com o tempo.

Entretanto verificamos que algumas discordâncias surgem

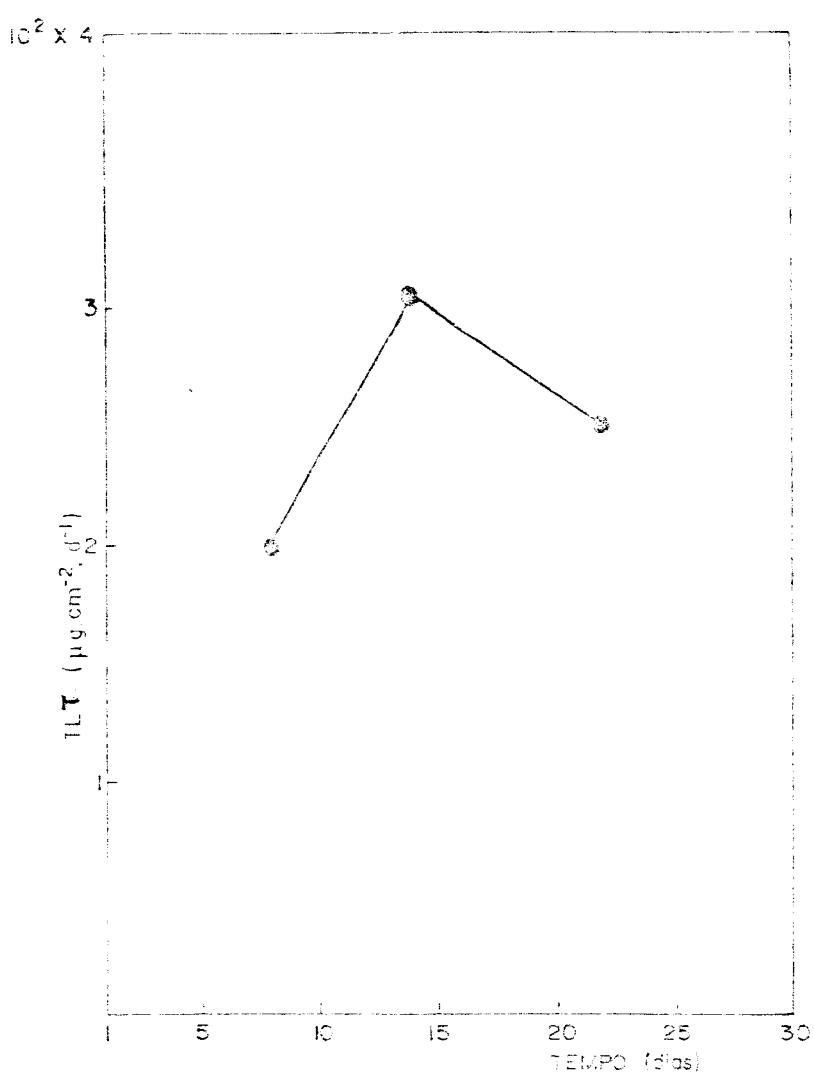


Figura 28 - Taxa de lixiviação total- MCC5

Condições de teste: H_2O destilada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico.

Esta taxa é calculada através da perda de peso das 3 amostras utilizadas para testes durante 8, 14 e 21 dias.

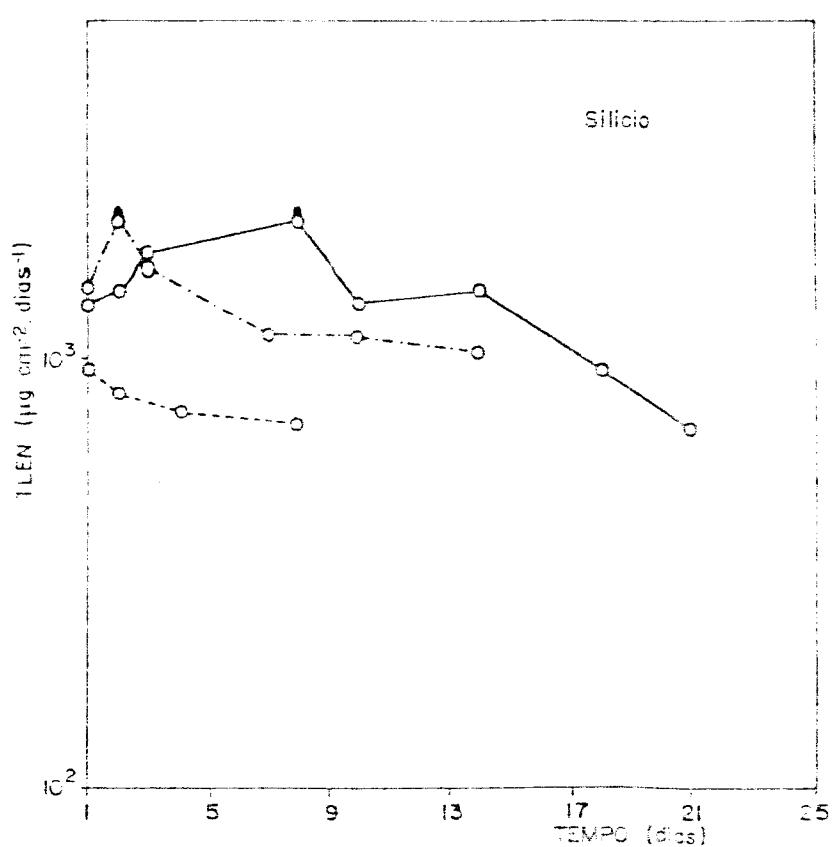


Figura 29 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para o silício-MCC5

TLEN do silício calculadas para os testes de 8, 14 e 21 dias.

Condições de teste: H_2O deionizada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico.

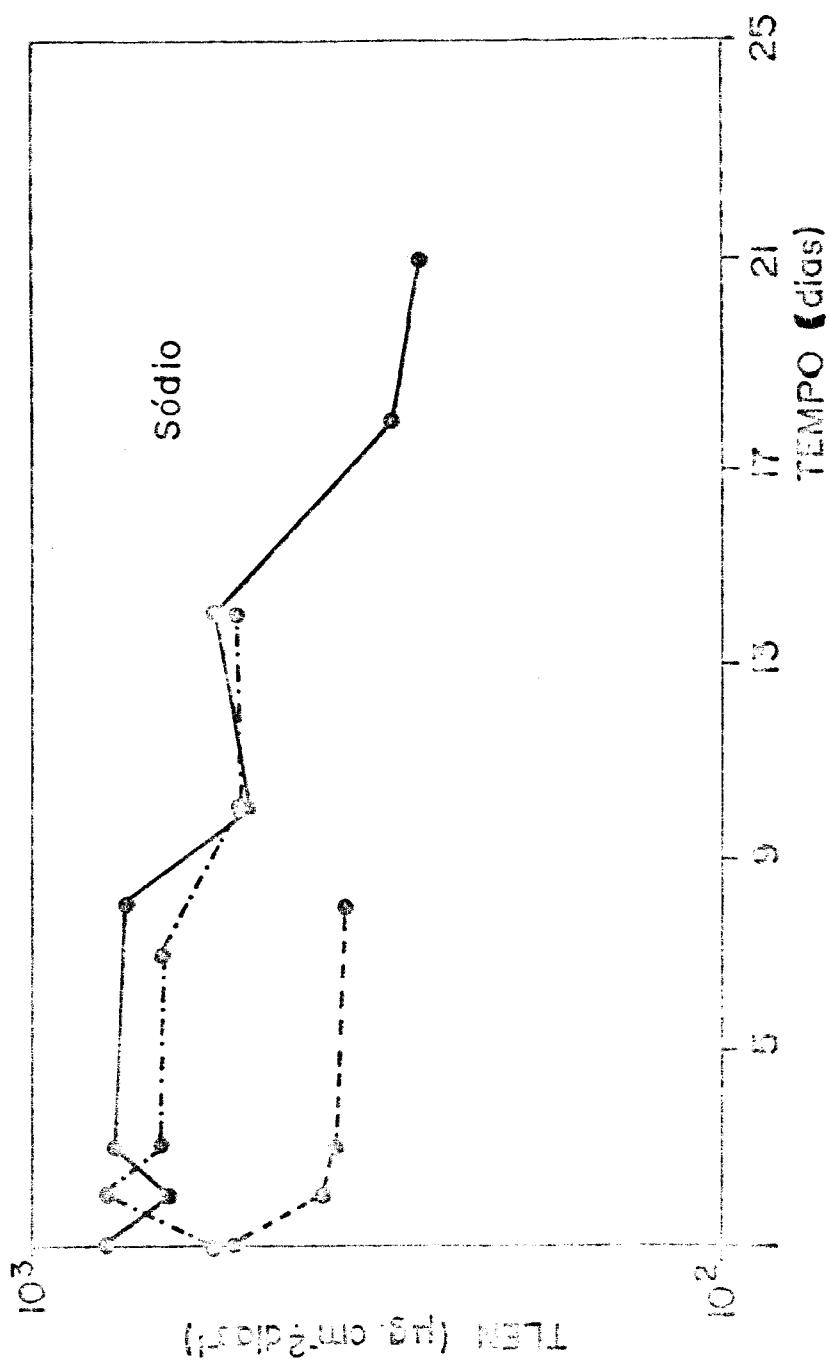


Figura 30 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para o sódio - MCC5 PLEN do sódio calculadas para os testes de 8, 14 e 21 dias
Condições de teste: H_2O deionizada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico

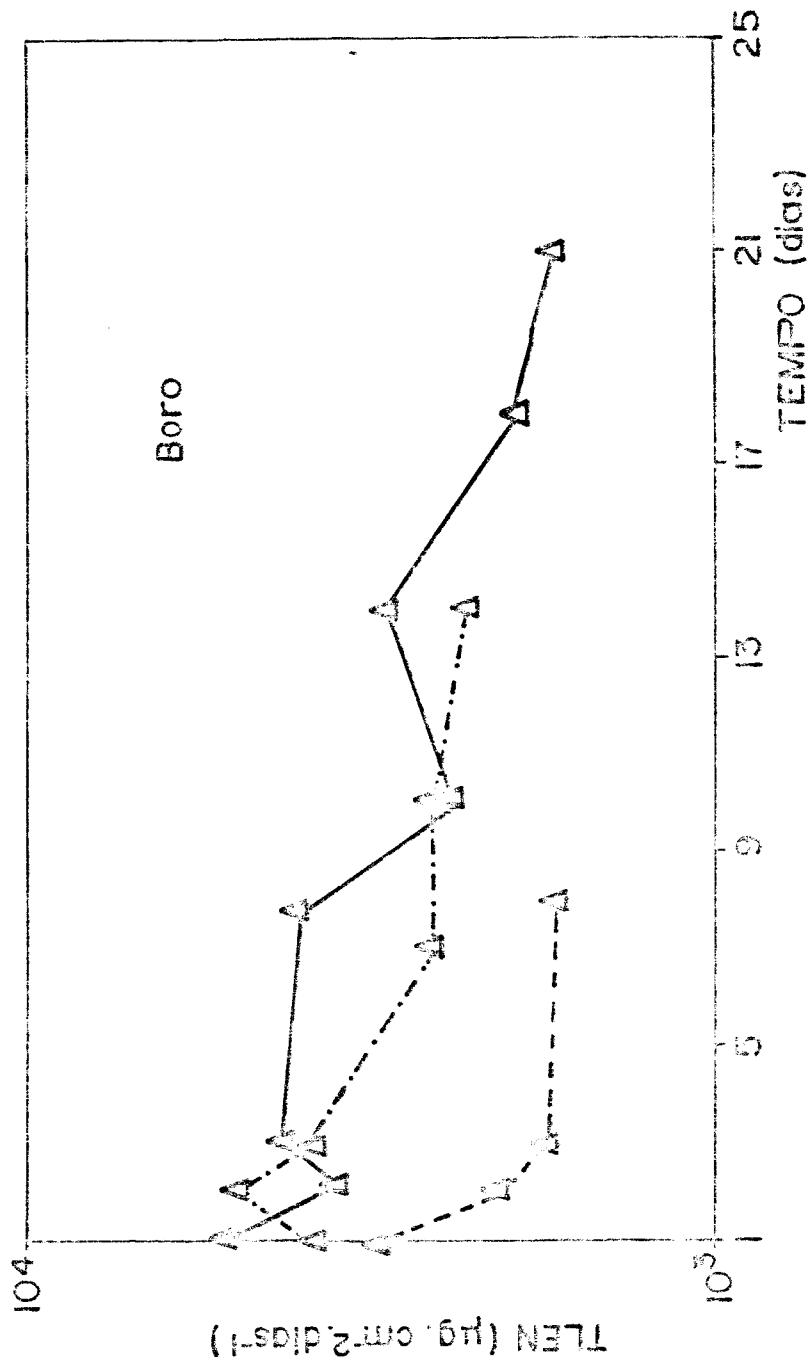


Figura 31 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para o boro - MCC5
TLEN DO sódio para os testes de 8, 14 e 21 dias
Condições de teste: H_2O desionizada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico

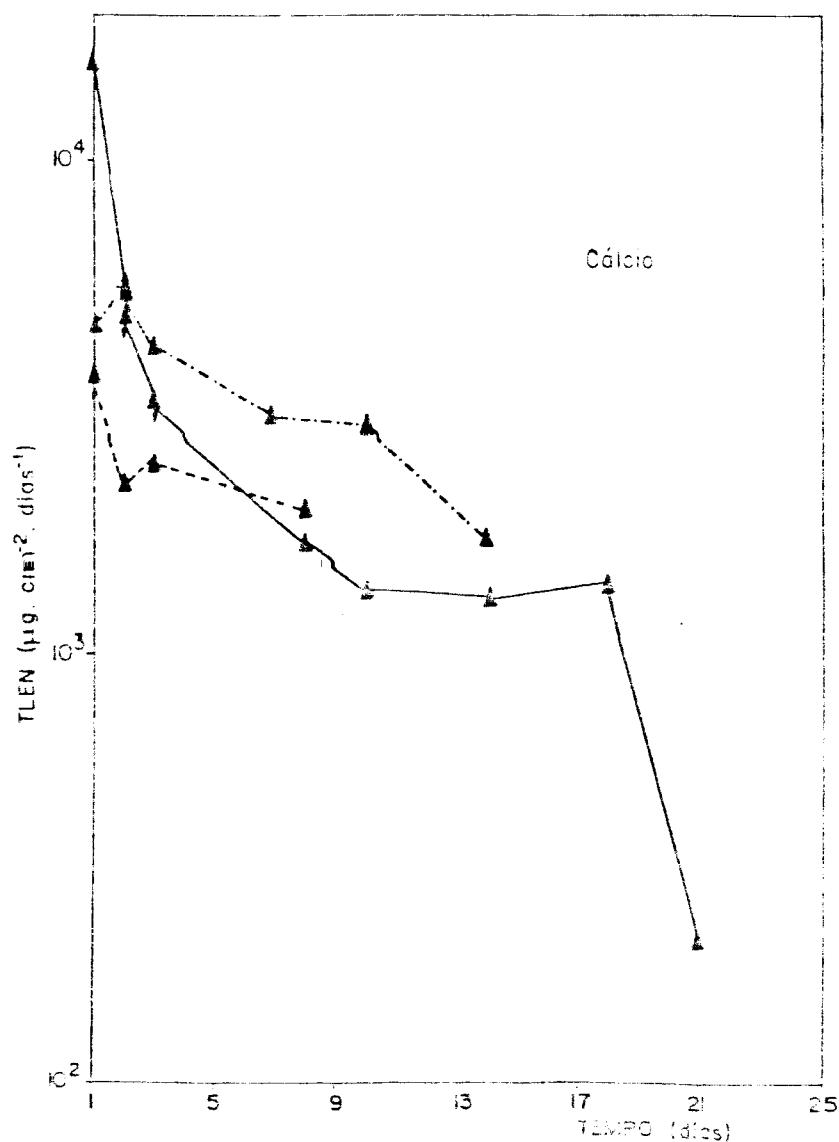


Figura 32 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para o cálcio- MCC5

TLEN do sódio para os testes de 8, 14 e 21 dias.

Condições de teste: H_2O deionizada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico.

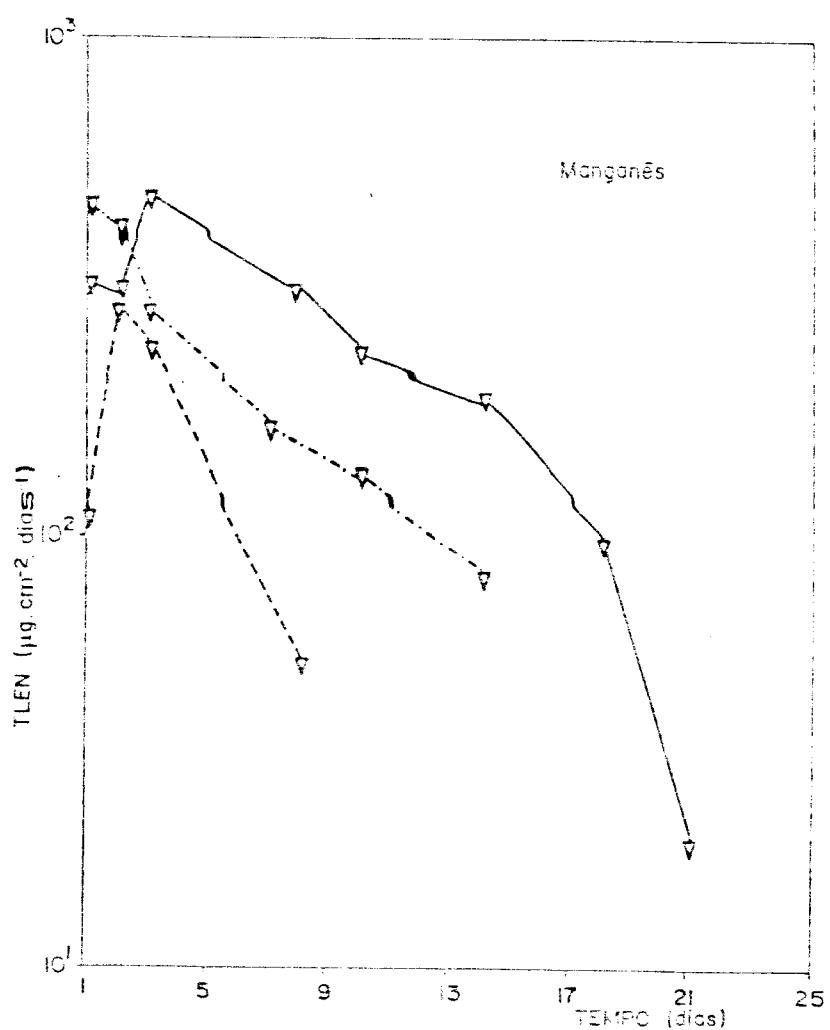


Figura 33 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para manganês- MCC5
 TLEN do sódio calculadas para os testes de 8, 14 e 21 dias.
 Condições de teste: H_2O deionizada à $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico.

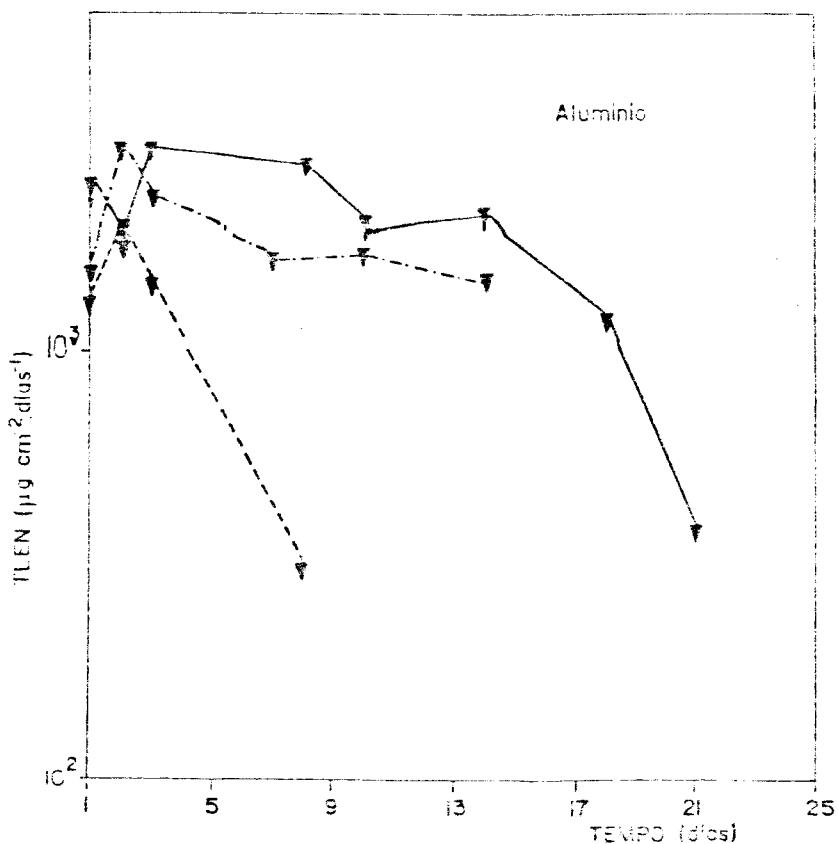


Figura 34 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para alumínio - MCC5

TLEN do sódio calculadas para os testes de 8, 14 e 21 dias.

Condições de teste: H_2O desionizada a $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$, teste dinâmico.

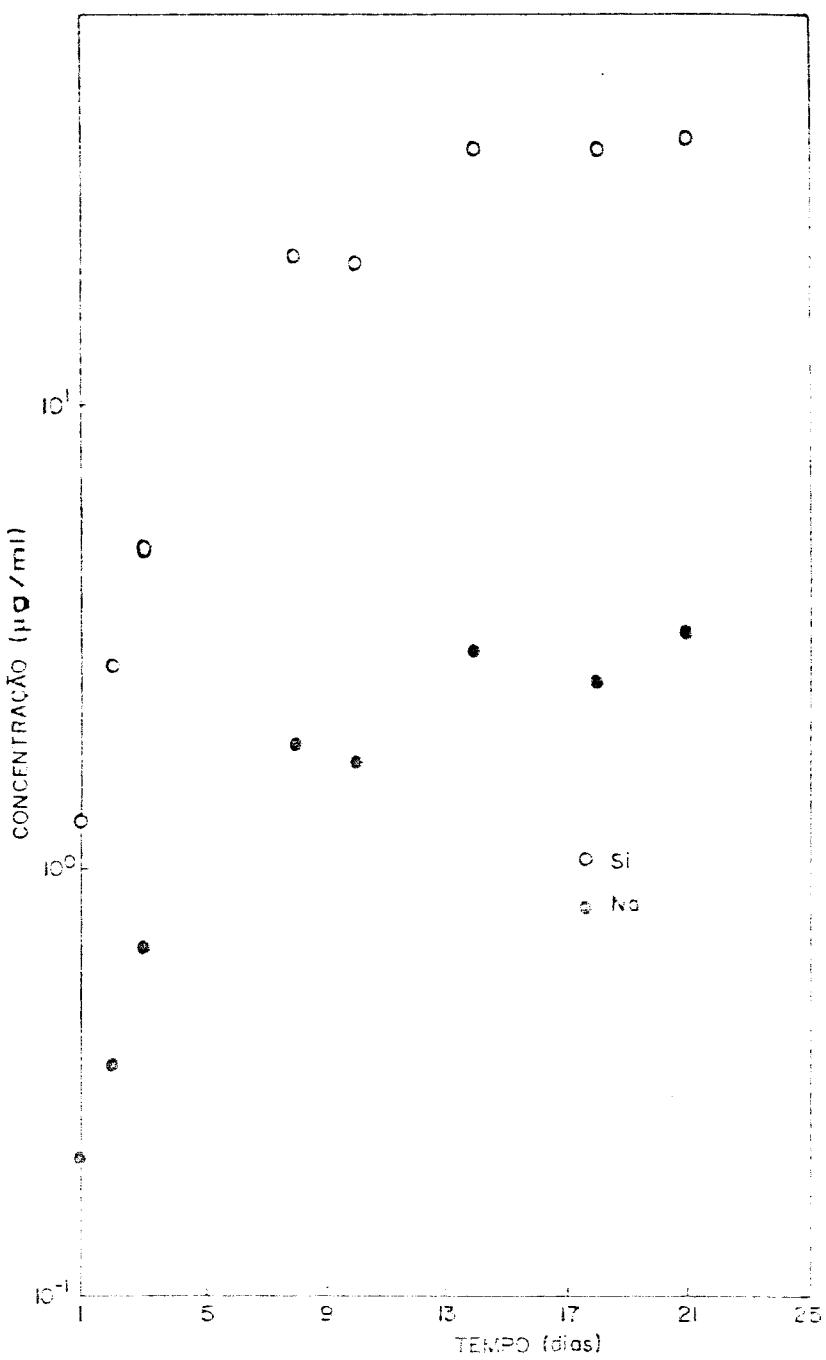


Figura 35- Concentração de Si e Na- MCC5

Condições de teste: H₂O deionizada à (95±3) °C,
teste dinâmico.

Concentração verificada na solução total (que cresce progressivamente com o tempo) durante o teste no aparelho Soxhlet.

cálculo da área superficial para cada amostra. Esta área calculada com 20% de acréscimo devido a forma do solidificado não ser totalmente definida geometricamente, certamente não cobre a área superficial acrescida pelos poros existentes e pelas irregularidades das amostras utilizadas. A área superficial dos poros existentes no interior podem variar amplamente de amostra para amostra o que justificaria os comportamentos discordantes dos pontos da figura 28 .

5.c. Teste Estagnante

Neste teste a amostra, utilizada na forma de pó com grãos de dimensões lineares entre 210 e 297 μm , é mergulhada em água deionizada contida em uma cadinho de teflon com capacidade volumétrica de 260ml. As amostras de água para análise são removidas em intervalos de tempo citados na tabela XVI e XVII, colocados em cadinhos de teflon menores onde é feita a leitura do pH depois de esfriada e mantida para posterior análise.

A área superficial total foi calculada supondo geometria cúbica das partículas com lados iguais ao tamanho médio igual a 253,5 μm . Neste cálculo foi utilizada a densidade determinada experimentalmente pelo método do picnômetro cujo valor é $(1,6 \pm 0,1)\text{g/cm}^3$.

Este teste foi realizado duas vezes sendo que o Estagnante I utilizou amostras da primeira série de sinterização, e o Estagnante II utilizou da segunda série.

O valor da razão S/V inicial para os dois testes foram próximos como pode-se ver nas tabelas XVI e XVII.

Devido à remoção de amostras de água para análise a razão S/V decresce durante todo o teste. Este fato é levado em consi-

TABELA XVIa-TESTE ESTAGNANTE I-dados obtidos para amostra da la série em forma de pó imersa em água deionizada, à 90⁰C (t3⁰C). A razão S/V aumenta progressivamente com o tempo.

tempo (dias)	S/V (cm ⁻¹)	concentração (µg/cm ³)							
		Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
1	1,6	31	5,3	6,4	1,8	0,15	0,27	3,50	0,09
2	1,7	45	8,5	9,4	2,1	0,19	0,43	0,32	0,12
3	1,8	57	11,0	12,2	2,9	0,22	0,27	0,26	0,13
5	1,9	77	14,3	16,0	2,7	0,30	0,29	0,24	0,17
7	2,2	87	18,6	18,4	2,8	0,34	0,31	0,30	0,19
10	2,5	95	19,8	20,4	2,9	0,42	0,32	0,45	0,23
14	3,1	112	28,5	26,2	3,7	0,52	0,51	0,38	0,17
19	4,3	131	38,3	32,5	5,5	0,92	0,34	0,65	0,41
25	7,8	174	58,1	49,4	11,1	1,23	0,15	0,41	0,32
"branco"		<0,05	<0,10	<0,02	<0,10	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05

TABELA XVIb -

tempo (dias)	TLEEN (µg/cm ² dia)							
	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni
1	52	33,5	202	325	7,9	19,7	68	8,7
2	36	25,2	143	180	4,8	14,9	2,98	5,5
3	29	20,7	117	154	3,5	5,9	1,53	3,8
5	22	14,8	85	79	2,6	3,5	0,78	2,7
8	13	10,6	53	45	1,6	2,1	0,53	1,6
10	11	8,1	43	33	1,5	1,5	0,57	1,5
14	7	6,7	32	25	1,0	1,4	0,28	0,6
19	4	4,8	21	19	1,0	0,5	0,25	0,8
25	2	3,0	13	16	0,5	0,1	0,07	0,3

TABELA XVIIa- TESTE ESTAGNANTE II- dados obtidos para as mostras da 2a.série em forma de pó imersas em água deionizada, à 90°C ($\pm 3^\circ\text{C}$). Razão S/V crescendo com o tempo.

tempo (dias)	S/V (cm ⁻¹)	concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)									pH
		Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni		
1	1,5	57	14,3	14,7	1,20	0,02	0,35	0,07	0,03	8,1	
2	1,6	72	19,2	18,6	1,23	0,02	0,33	0,05	0,04	8,1	
3	1,6	83	18,8	21,1	1,06	0,02	0,31	<0,05	0,03	8,3	
5	1,7	91	22,2	23,2	1,09	0,02	0,23	<0,05	0,04	8,3	
7	1,8	94	24,4	24,3	0,89	0,02	0,28	0,05	0,02	8,3	
10	1,9	12	30,0	26,3	0,68	0,06	0,32	0,12	0,05	8,1	
14	2,0	97	29,1	26,4	2,22	0,05	0,38	0,16	0,05	8,1	
19	2,2	97	29,5	28,8	1,08	-	-	-	-	8,1	
24	2,3	93	28,7	28,6	1,01	0,05	0,28	0,13	0,05	8,1	
30	2,5	102	28,7	31,4	0,96	0,05	0,19	0,05	0,04	8,1	
"branco"		0,20	<0,10	0,10	<0,10	<0,02	<0,05	<0,05	0,06		

TABELA XVIIb-

tempo (dias)	TEN ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ dia}$)								
	Si	Na	B	Ca	Mn	Al	Fe	Ni	
1	103	97	508	230	1,14	27,7	1,48	3,15	
2	63	62	308	110	0,55	12,5	0,51	2,01	
3	46	39	222	61	0,35	7,3	<0,32	0,96	
5	29	26	139	36	0,20	3,1	<0,18	0,73	
7	20	19	99	20	0,13	2,6	0,12	0,25	
10	1,7	15,8	70	10	0,27	1,9	0,20	0,41	
14	9,2	10,3	48	22	0,15	1,6	0,18	0,27	
19	6,4	7,2	36	7,5	-	-	-	-	
24	4,6	5,2	26	5,2	0,08	0,59	0,07	0,14	
30	3,7	3,9	22	3,7	0,06	0,30	0,02	0,08	

Correções nos volumes foram feitas devido à perdas no momento de remoção da amostra. O volume de perda total foi dividido pelo número de remoções e corrigida para cada valor da TLEN.

Embora o teste tenha sido realizado duas vezes, as medidas de pH obtidas na primeira não são apresentados. Isto se deve ao fato de termos descoberto que os cadinhos menores no qual medimos o pH, continham resquícios de ácido nítrico utilizado para limpeza, apesar da rinsagem em água deionizada. Logo os valores medidos de pH não eram os valores reais do teste, mas sim valores abaixo daqueles. Este problema foi sanado deixando os cadinhos, pelo menos um dia anteriormente ao dia de remoção das amostras, mergulhados em água deionizada.

Os dados obtidos são apresentados nas tabelas XVIa, XVIb, XVIIa e XVIIb.

Os gráficos dos testes I e II são mostrados nas figuras 36, 37, 38 e 39. Através destes gráficos verificamos a queda contínua da taxa de lixiviação. A rapidez com que a taxa decresce está diretamente ligado ao efeito de saturação.

Comparando os testes I e II observamos que o solidificado obtido na primeira série de sinterização tem durabilidade química maior que a outra, visto que suas taxas são menores.

Em ambos os testes notamos certa uniformidade no comportamento da maioria dos elementos lixiviados. No caso do Fe e do Ni um pequeno aumento da taxa é verificado para tempos diferentes.

A variação do pH é graficada na figura 38. Como vemos o pH atinge imediatamente um alto valor. Contudo não ultrapassa em momento algum o valor 8,3.

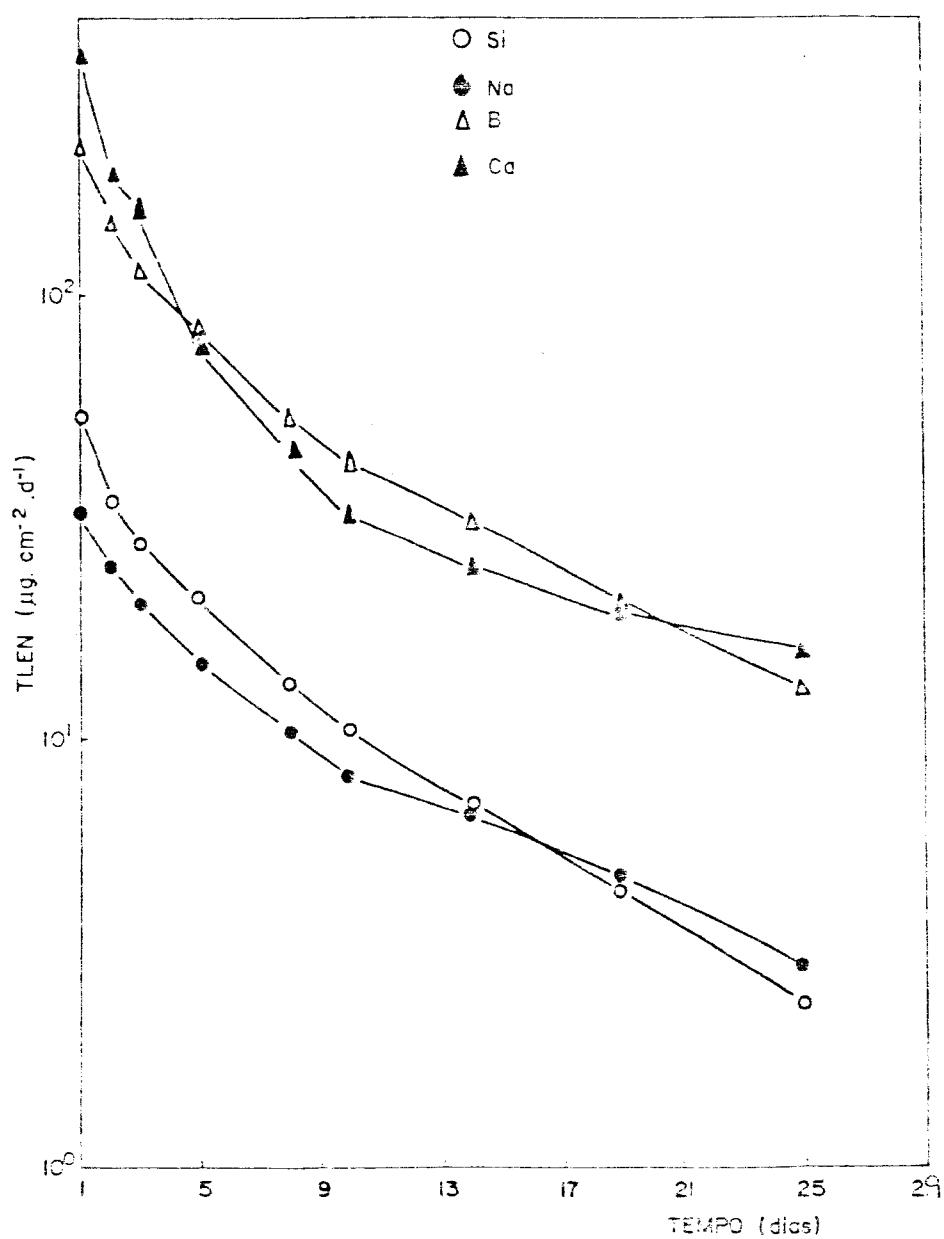


Figura 36 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para o Si, Na, B e Ca- Estagnante I.
Condições de teste: H_2O deionizada à $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$.
S/V crescente com o tempo.

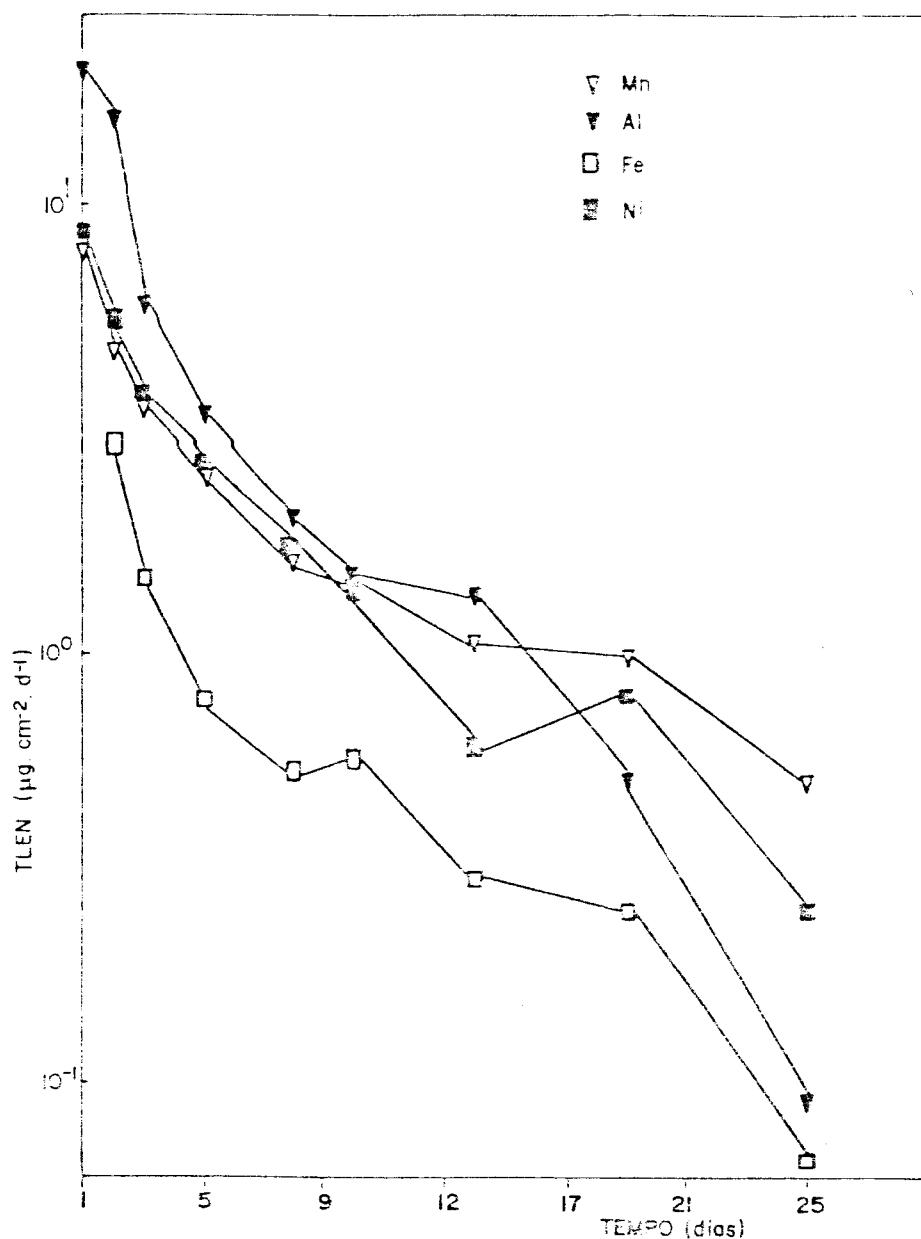


Figura 37- Taxa de lixiviação elementar normalizada para o Mn, Al, Fe e Ni- Estagnante I
Condições de teste: H_2O deionizada à $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$,
S/V crescente com o tempo.

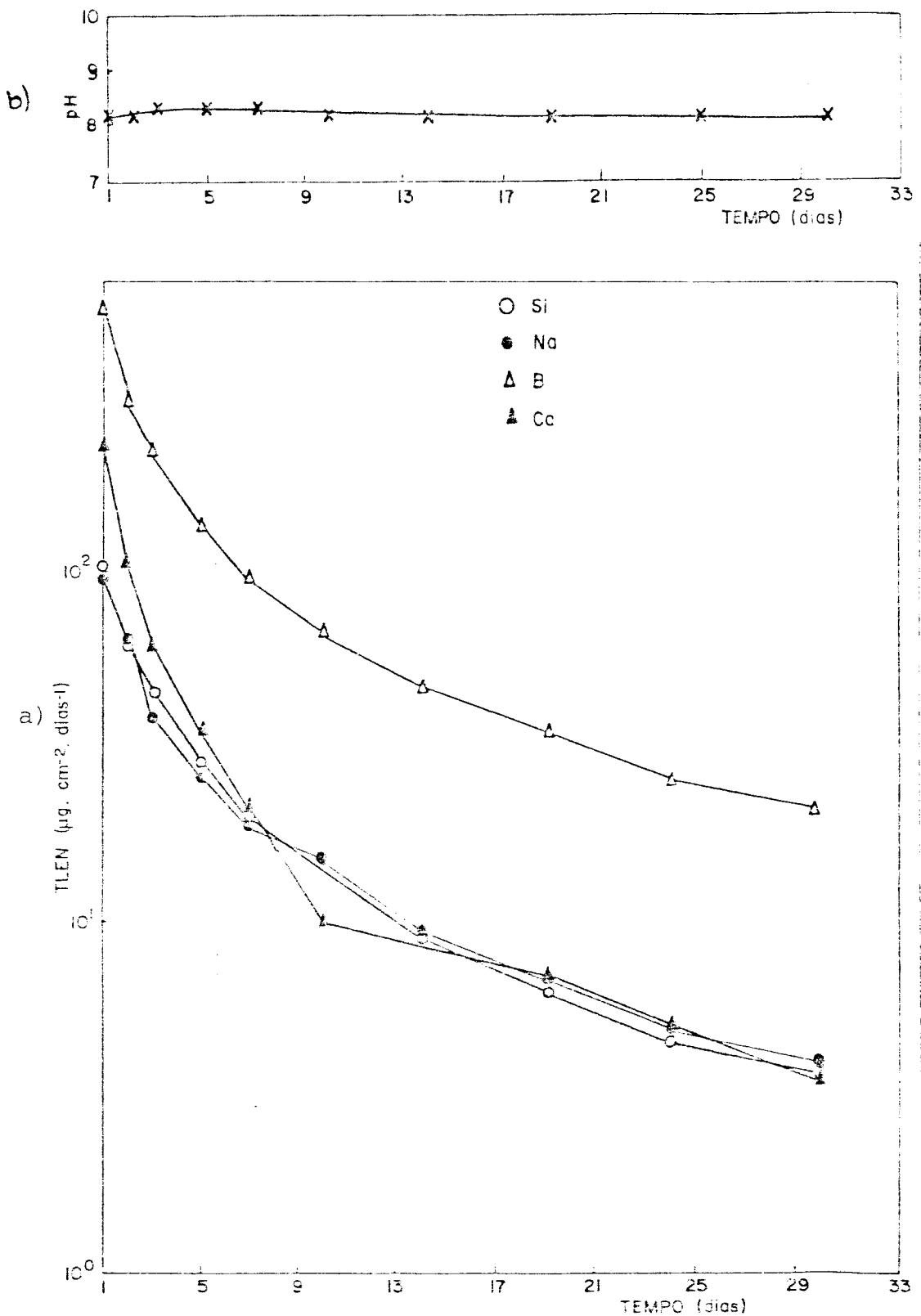


Figura 38 - a) taxa de lixiviação elementar normalizada para o Si, Na, B e Ca- Estagnante II.
 Condições de teste: H_2O deionizada à $(90\ 3)^\circ\text{C}$, S/V crescente com o tempo.
 b) variação do pH com o tempo durante o teste

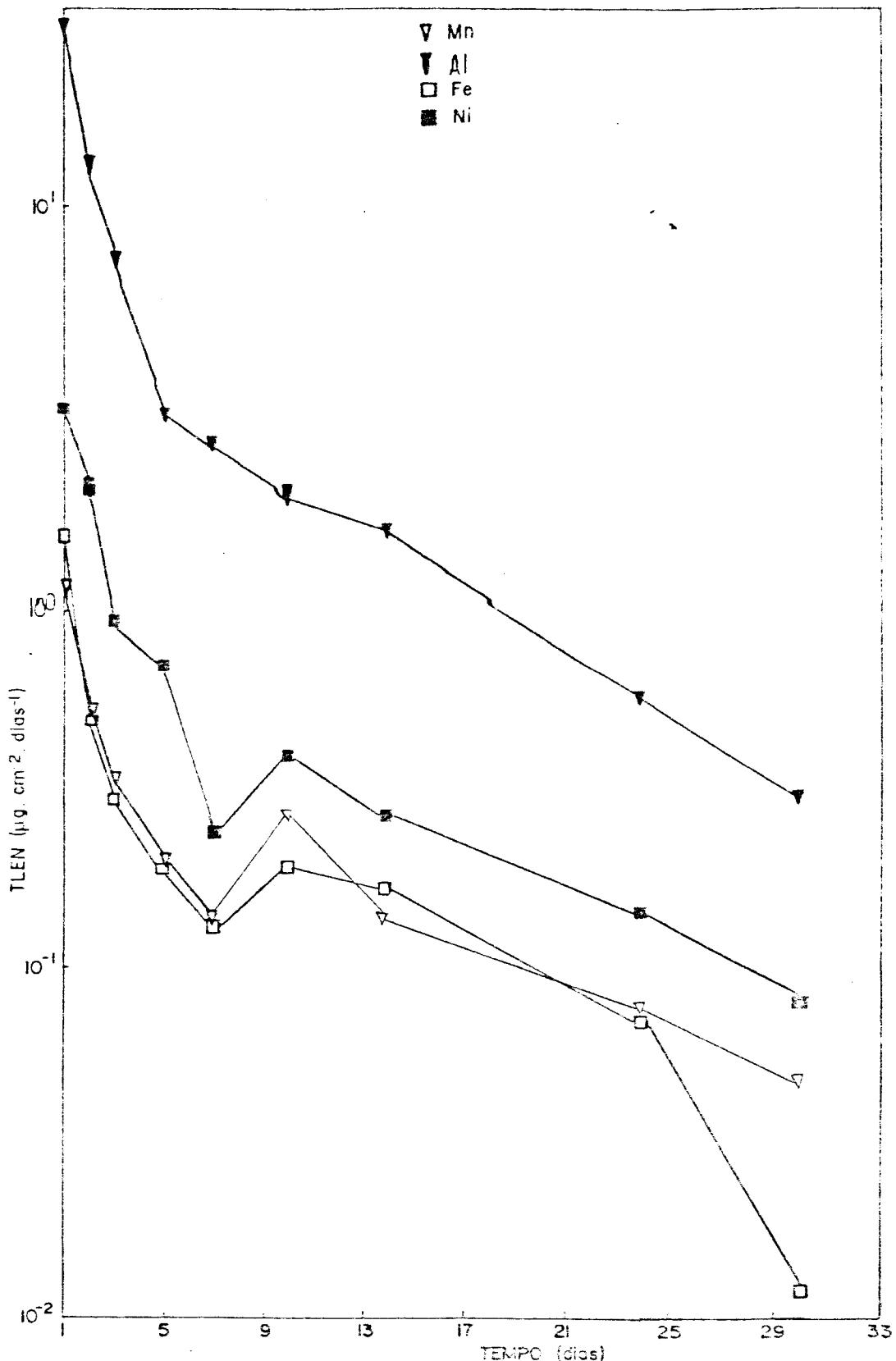


Figura 39 - Taxa de lixiviação elementar normalizada para o Mn, Al, Fe e Ni- Estagnante II.
Condições de teste- H_2O deionizada à $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$,
S/V crescente com o tempo.

variações entre si, de maneira geral indicam boa durabilidade química visto que

- o valor do pH não atingiu valores acima de 8,6 em nenhum momento, mostrando que certamente não ocorreu processo de corrosão por dissolução de rede que leva à deterioração total do vidro,
- as taxas de lixiviação mesmo para o teste de fluxo (Soxhlet) tendem a decrescer com o tempo.

Verificou-se que as taxas de lixiviação obtidas utilizando o aparelho Soxhlet são cerca de dez vezes maiores que as taxas obtidas aplicando o teste MCCL e cerca de duas ordens de grandezas maiores que aquelas obtidas pelo teste Estagnante.

Ocorrência de variações na composição, ou seja, não homogeneização das amostras do solidificado foram levantadas. Bem como variação de área superficial devido a diferença de porosidade entre as amostras utilizadas.

CAPÍTULO VI

COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DA LITERATURA

Neste capítulo apresentaremos alguns resultados recentes de testes de lixiviação de outros candidatos à imobilização de rejeitos com o objetivo de avaliar a durabilidade química do nosso material solidificado.

Primeiramente apresentaremos alguns resultados de testes MCCL. Todos os que serão mostrados foram feitos sob condições similares que os nossos, ou seja, com água deionizada à 90°C e com uma razão S/V igual a 10^{-1} cm^{-1} .

Mostraremos inicialmente alguns resultados de taxa de lixiviação elementar normalizada apresentadas por vários autores (tab. XVIII).

Como pode-se observar os vidros borosilicato apresentam taxas mais elevadas que o restante dos materiais, com exceção do sódio que mostra taxas razoáveis também nos outros materiais. Verificamos ainda que existem variações nos resultados obtidos por laboratórios diferentes.

Um outro sistema recentemente estudado por Bulckwalter³⁸ usando pequenas esferas fabricadas a partir da técnica de sol-gel e recoberta com carbono pirolítico tem a composição mostrada na tabela XIX . Os resultados das medidas de lixiviação são colocados na tabela XX .

TABELA XVIII TAXA DE LIXIVIAÇÃO ELEMENTAR NORMALIZADA
 (TLEN) PARA ALGUNS MATERIAIS- MCCL-ÁGUA DEI
 ONIZADA À 90°C- NO 28a.DIA.

Material	TLEN ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}$)					
	Si	Na	B	Al	Ca	Fe
borosilicato SRL 131 ^g						
PNL 76-68 ^g	55	90	80	-	70	0,7
PNL 76-68 ^a	153	241	225	-	-	-
MCC 76-68 ^{a,d}	68	111	100	-	-	-
MCC 76-68 ^{b,d}	85	-	129	-	-	-
SRL TDS-131 ^a	35	59	64	23	-	-
synroc-D ^g	-	16 à 100	-	2 à 20	3 à 40	-
synroc-D ^{c,e}	67	62	-	18	-	-
vidro de alta sílica ^g	6	10 à 15	-	-	-	13
CU PGM ^{a,e}	0,7	7,5	1,3	-	-	-
FEU PGM ^{a,f}	0,8	8,0	0,9	0,2	-	-
cerâmica manufaturada ^g	-	230	-	<0,04	-	<0,004
FUETAP ^g	-	-	-	300±30	-	0,9±0,7
matrizes metálicas ^g	2	3 à 6	-	-	-	-
nossa trabalho	72	51	251	12	271	0,6

a- resultados obtidos por Macedo et.al.³⁹

b- resultados citados por Johnston et.al⁴⁰

c- resultados citados por Campbell et.al.⁴¹

d- vidro de composição 76-68 fundidos pelo Materials Characterization Center .

e- tipo de material carregado com rejeito composto.

TABELA XIX - COMPOSIÇÃO NOMINAL DE ALGUNS MATERIAIS CITADOS NESTE CAPÍTULO (% POR PESO)

Componente	Vidro	Vidro	Synroc-D	TDS-211
	SRL-131	MCC 76-68		
SiO_2	41,7	40,84	0,5	43,12
B_2O_3	10,6	8,81	-	8,36
TiO_2	0,7	3,03	18,7	0,29
LiO_2	4,1	-	-	3,39
Na_2O	13,3	11,63	3,4	15,42
MgO	1,4	0,15	-	0,55
ZrO	0,4	1,68	4,9	-
La_2O_3	0,4	4,06	-	-
Fe_2O_3	13,9	9,40	24,2	13,32
Al_2O_3	3,0	0,60	19,9	3,71
MnO_2	3,7	0,06	7,5	3,82
CaO	1,0	2,36	4,7	4,03
NiO	1,6	-	3,1	1,44
Na_2SO_4	0,4	-	0,6	-
zeolita	2,7	-	-	-
Nd_2O_3	-	1,38	0,4	0,74
UO_2	-	-	2,1	-
BaO	-	0,53	1,4	0,07
MoO_3	-	1,93	-	-
ZnO	-	-	4,72	0,06
outros de menores proporções	-	13,64	3,88	1,68

NOTA : SRL 131- vidro de composição 131 fabricado no Savannah River Laboratory.

MCC76-68-vidro de composição 76-68 fabricado no Material

TABELA XX - TLEN DE PARTÍCULAS DE SOL-GEL RECOBERTAS

MCCl- 90°C após 28 dias

amostra	Si	Na	B	pH
não recoberta	37	46	50	10,0
recoberta-62	47	62	63	10,1
recoberta-157	50	59	67	9,8

Inesperadamente em seus testes as partículas recobertas mostraram maiores taxas que as não recobertas.

Em uma comparação entre quatro tipos de armazenamento a saber, vidro borosilicato (BSG), vidro de alta sílica (HSG), cerâmica manufaturada (TC) e synroc (SYN) carregado com rejeitos provenientes do reator de Savannah River, Stone⁴³ traça gráficos de taxa de lixiviação utilizando-se de testes MCCl para o alumínio e o sódio entre outros elementos (figura 40). De acordo com os gráficos o vidro de alta sílica e o synroc são os que apresentam taxas mais baixas.

Como podemos notar o vidro de alta sílica em geral apresenta baixas taxas comparativamente à outros materiais atualmente em desenvolvimento.

Outra comparação interessante, relativo ao teste MCCl, pode ser feito com vidros borosilicatos, fabricados pelo processo AVM da CEA (França) é citada por Nogues³⁷, contendo entre 10,9 e 15,9% por peso de rejeito simulado de alto nível de radioatividade. As composições são mostradas na tabela XXI. Os tempos de lixiviação foram 1,3,7,14 e 28 dias. O pH foi medido através de micro eletrodo e as análises de concentração foram determinadas pelo método ICP-sí-

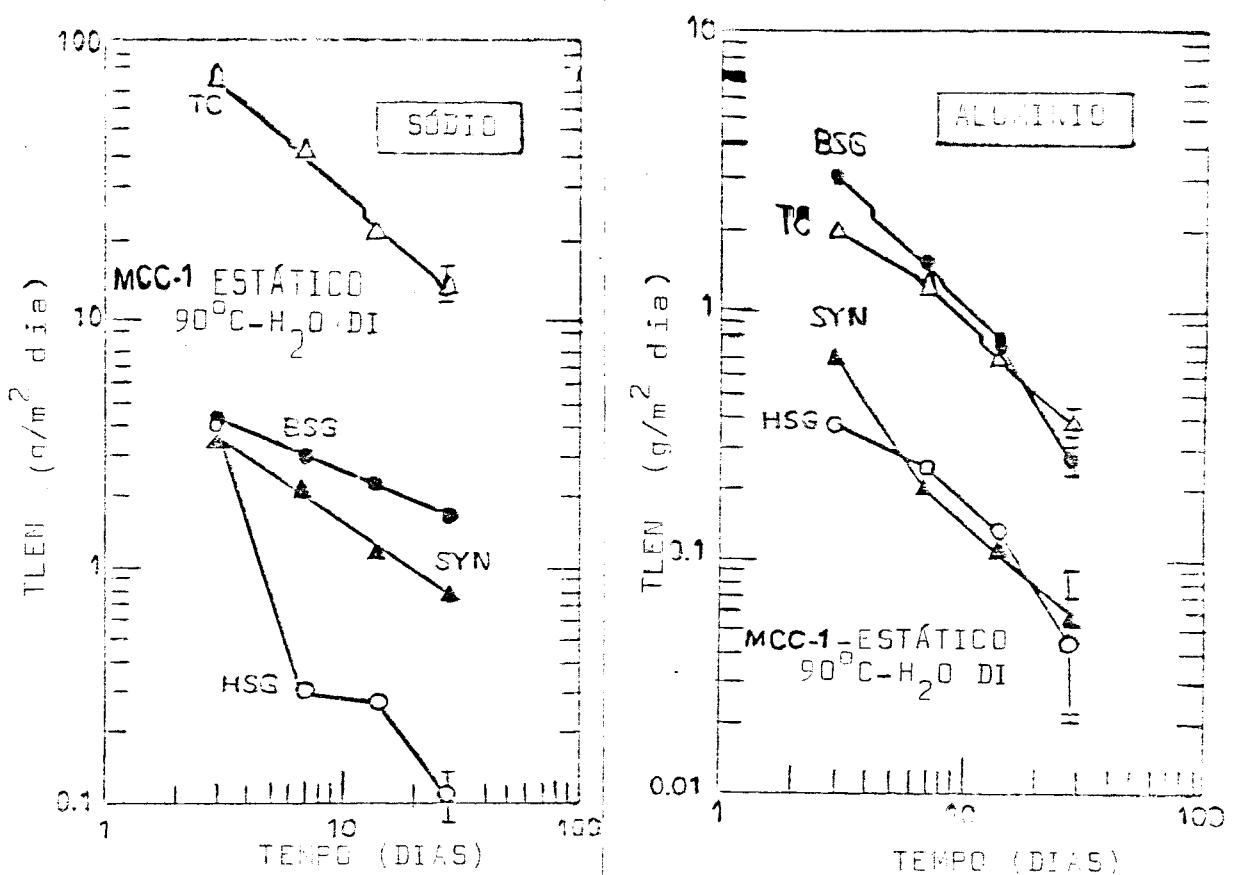


Figura 40 - Gráficos de taxa de lixiviação para Al e Na traçados por Stone⁴³ utilizando diversos materiais- BSG- vidro borosilicato
 TC - cerâmica manufaturada
 SYN - synroc
 HSG - vidro de alta sílica
 através do teste MCC1.

TABELA XXI

COMPOSIÇÃO DOS VIDROS COM REJEITOS (% FE50)

VIDRO	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	M.7
SiO ₂	47.6	42.7	51.13	45.6	50.0	48.4	46.1
Al ₂ O ₃	-	8.6	4.05	4.9	3	2.0	5.0
Na ₂ O	12.4	14.2	13.19	8.8	12.5	11.76	12.5
B ₂ O ₃	18.6	17.8	13.56	22.0	14.41	18.47	14.2
Fe ₂ O ₃	6.4	4.0	1.601	2.8	2.96	2.96	2.96
CaO	-	-	4.10	-	2	3.76	4.1
HgO	-	-	0.348	-	-	-	-
MnO ₃	2.47	2.09	1.592	2.62	1.7	1.7	1.7
Li ₂ O	-	-	-	-	2.0	-	2.0
K							
S.W.P.	15	12.7	10.9	15.9	12.22	12.22	12.22

Rprodutos Simulados em Reação

polidas com papel de SiC de 600 "grit", anteriormente aos testes.

As taxas de lixiviação médias verificadas para cada tipo de vidro, para o sódio, silício e boro são apresentadas na figura 41a , 42 juntamente com o gráfico da variação do pH (figura 41b).

É interessante notar que o comportamento cíclico inicial das taxas de lixiviação verificado por nós no teste MCCL se apresenta também para estes vidros. Assim como o comportamento crescente do pH nos primeiros dias,

A taxa média de lixiviação elementar normalizada dos dois melhores vidros (M3 e M7) ao fim de 28 dias de corrosão são:

$$\begin{aligned} TLEN_{Si}(28) &\approx 20 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \\ TLEN_B(28) &\approx 20 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \\ TLEN_{Na}(28) &\approx 20 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \\ TLEN_{Fe}(28) &\approx 0,3 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \end{aligned}$$

Comparando com nossos valores da TLEN para estes mesmos elementos ao fim de 28 dias (exceto Na para 14 dias), que são:

$$\begin{aligned} TLEN_{Si}(28) &\approx 72 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \\ TLEN_B(28) &\approx 251 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \\ TLEN_{Na}(28) &\approx 51 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \\ TLEN_{Fe}(28) &\approx 0,6 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1} \end{aligned}$$

Notamos que nossos valores para Si, Na e Fe são da ordem de 3 vezes maiores, sendo que para o boro temos um fator de 12.

Entretanto nossas amostras não foram polidas antes da lixiviação e apresentavam uma superfície rugosa e bastante irregular. Assim o valor da superfície efetiva é maior que a superfície geométrica usada para os cálculos da taxa de lixiviação.

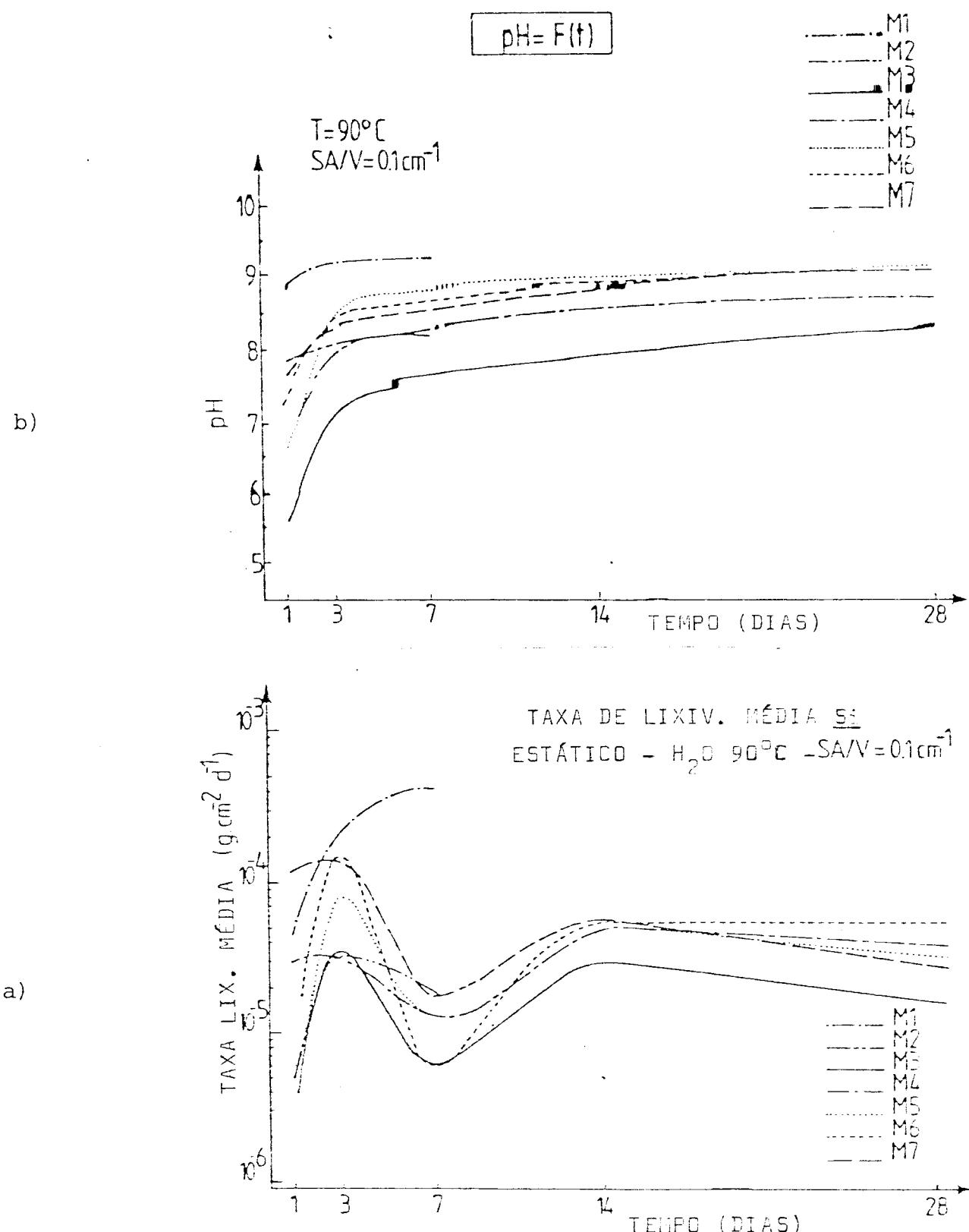


Figura 41 - a- gráfico da taxa de lixiviação do Si-MCCl traçado por Nogues³⁷ para vidros borosilicato contendo rejeitos simulados.
 b- comportamento do pH durante os testes MCCl nas amostras de vidro borosilicato.

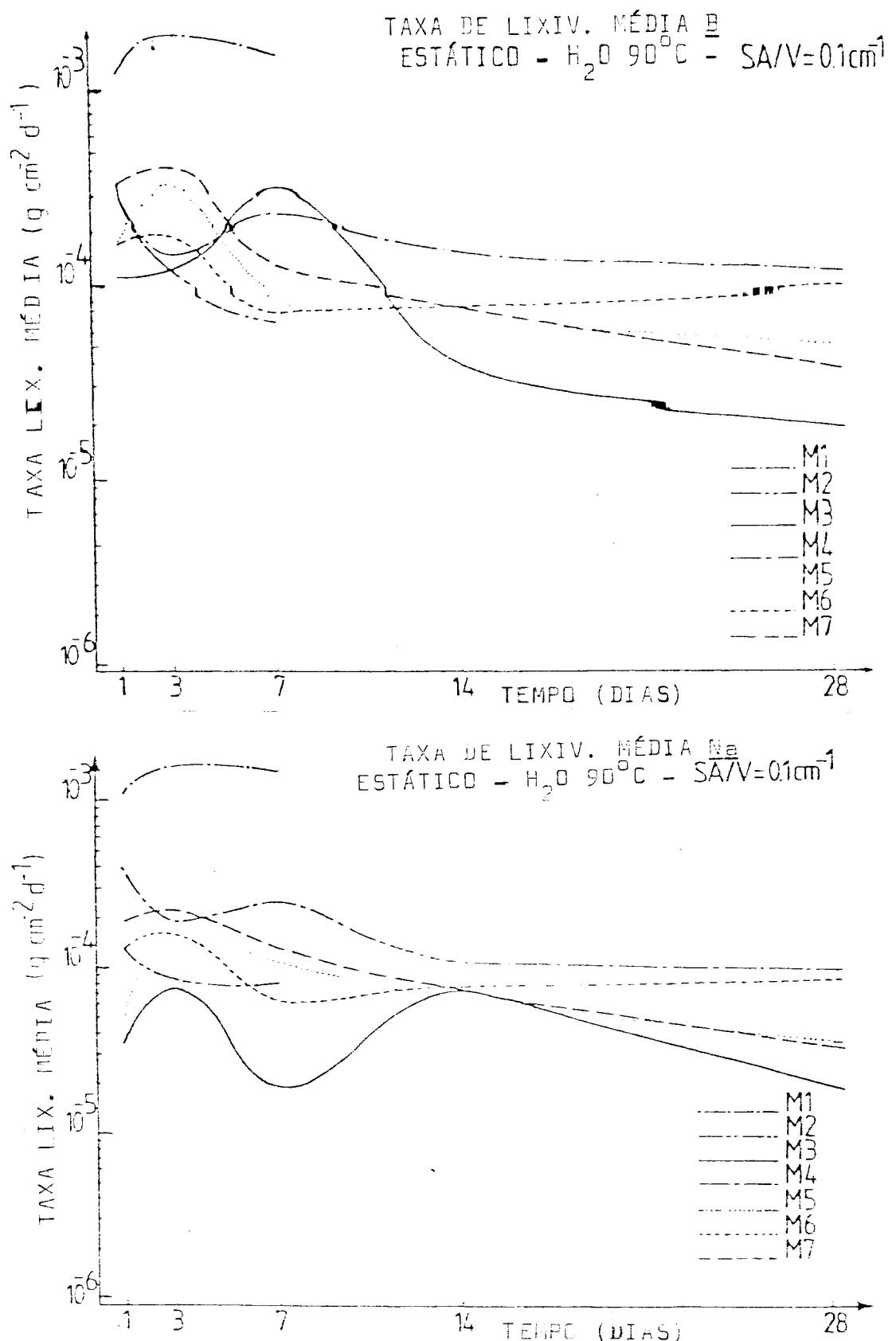


Figura 42- Gráficos das taxas de lixiviação do Na e B-MCCl traçado por Nogues³⁷ para vidros boro-silicato.

Mostraremos agora alguns resultados de testes MCC5 (Soxh⁴⁴ let) apresentados por Marples et.al na primeira Conferência Comunitária Européia de 1980.

Na tabela XXII estão colocadas as composições dos materiais testados. Deles fazem parte vitro cerâmicos, vidro fosfato e diversos vidros borosilicato. No gráfico (figura 43) é traçado o comportamento da taxa de lixiviação total, calculada através da perda de peso, contra a temperatura.

Fazendo uma média das TLT por nós obtidas, temos que à 95°C a TLT média é $2,7 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$. Assinalamos no gráfico o ponto referente à nossas amostras. Este valor é comparável ao do vidro 209, que entre eles é o que contém o maior valor de sílica e um dos melhores com relação à TLT.

Com relação ao teste Estagnante, colocamos na tabela XXIII valores de concentração de alguns elementos (e taxa de lixiviação de sílica) que foram obtidos em testes que utilizavam vidro borosilicato de referência PNL 76-68 imersos em água deionizada à 70°C com razão S/V inicial de $1,29$ e $5,26\text{cm}^{-1}$ efetuados por Barkatt et. al.⁶.

Comparando os dados do teste feito com razão inicial igual a $1,29$, com os nossos obtidos para o Estagnante I à 90°C , com S/V inicial igual a $1,6\text{cm}^{-1}$, observamos que as concentrações de sódio no PNL são maiores a partir do terceiro dia de teste, embora a temperatura de teste esteja 20°C abaixo da nossa. Quanto a sílica isto já não acontece uma vez que as nossas estão sempre acima. Contudo, é difícil comparar diretamente os dois resultados visto que a razão S/V em nossa experiência cresceu muito rápido devido ao excesso de perda de água. Isto pode ter provocado inibição da lixiviação

TABELA XXII
COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS EM PORCENTAGEM POR PESO

	Vitro-cerâmico B1/3	Vitro-SO _N 56.30.20.02	Vitro-SO _N 64.19.20.03	Vitro-cerâmico C31.3EC	Vitro-Vidro 209	Vidro-Vidro 169	Vidro-Vidro 98/3	Vidro 78/7 Pameia
Produtos de Fissão	14.55	22.69	13.85	15.20	9.75	9.58	15.54	20.10
$\text{O}_x \cdot \text{Re} \text{Fe}_2\text{O}_3$	*	+	5.90	1.47	2.73	2.68	0.70	0.5
Cr_2O_3	1.51	0.60	0.50	0.42	0.56	0.55	0.24	0.20
MnO	0.43	0.20	0.10	0.23	0.36	0.36	0.21	0.20
Nb_2O_5	0.24				6.34	6.23	0.40	
Al_2O_3			0.10		5.11	5.03		
U_3O_8	0.47	3.60	0.90	0.46	0.06	0.050	1.21	2.40
* 2.2% Hg_2O_2 , ∇ 5.9% Gd_2O_3 , \leftrightarrow 0.1% Sb_2O_3 , 0.4% ZnO and 0.23% P_2O_5					0.60% P_2O_5			
Ferrim. Vidro	x			§				
SiO_2	28.00	43.60	44.20	34.75	50.08	41.51	41.64	
B_2O_3	6.40	19.00	17.30	4.14	11.12	21.87	10.48	P_2O_5 48.50
Na_2O	1.60	9.40	11.50	1.12	6.30	7.68	22.25	Fe_2O_3 15.2
Li_2O	2.40			0.98	3.99	3.69		Al_2O_3 4.9
Al_2O_3	12.00			10.20			1.30	
CaO	4.00			3.04			2.32	
BaO	14.80			14.40				
TiO_2	4.56			2.60			3.52	
								K_2O 1.44%

\times ZrO_2 0.6%, ZnO 3.60%, As_2O_3 0.40%, MgO 1.2%, SrO 0.8%, MnO 4.89%, As_2O_3 0.44%, MgO 1.44%

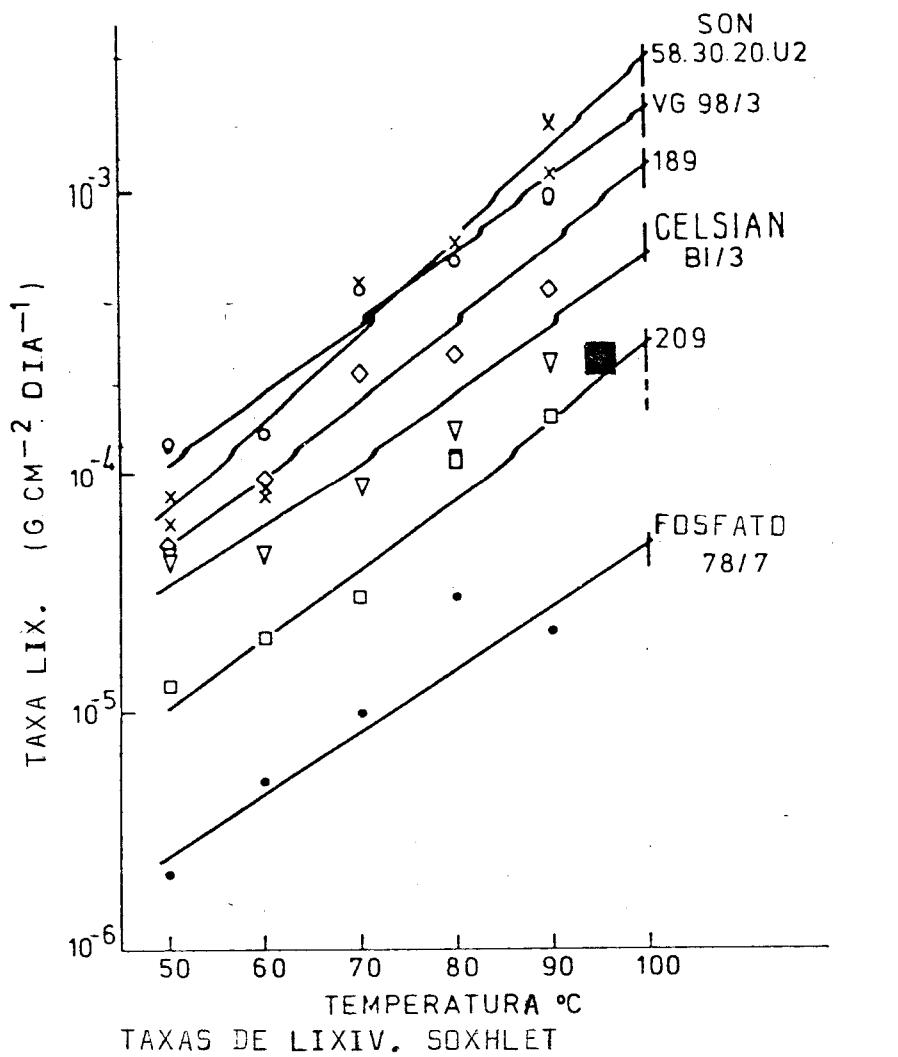


Figura 43 - Gráfico da taxa de lixiviação-MCC5 para os vários vidros, determinadas por Marples⁴⁴ usando o aparelho Soxhet em diversas temperaturas. O ponto assinalado representa a taxa de lixiviação média do nosso solidificado à 95°C.

TABELA XXIII
RESULTADOS TESTES ESTAGNANTE VIDRO PNL 76-6B

S/V cm ⁻¹	TEMPO (DIAS)	pH	70°C CONCENTRAÇÃO ETNAI (PPM)			
			SiO ₂	Na	Cs	Sr
1.29	0.8	5.7	6.31	3.86	0.59	0.02
1.34	1.8	5.7	9.21	7.83	1.04	0.07
1.39	2.8	5.75	14.3	11.3	1.77	0.09
1.44	5.8	6.8	63.4	24.3	2.40	0.06
1.47	8.8	6.9	69.8	30.9	2.69	0.04
1.50	15.8	7.4	101.8	52.7	5.19	0.01
1.54	22.8	7.45	128.8	62.8	5.14	<0.01
1.58	29.8	7.5	131.5	102.8	6.73	0.01
1.62	35.8	7.6	133.4	80.5	5.22	0.01
1.66	43.8	7.7	137.3	79.0	5.33	<0.01
1.70	57.8	7.85	144.2	101.9	5.89	<0.01
1.75	64.8	8.3	144.9	100.0	6.59	0.01
5.26	0.4	7.2	38.2	8.92	0.32	<0.01
5.35	0.8	7.5	85.1	14.1	0.26	<0.01
5.45	1.3	7.8	101.4	18.8	0.41	<0.01
5.54	1.8	8.1	113.5	22.1	0.73	0.01
5.64	2.3	8.3	126.3	26.9	1.04	<0.01
5.75	2.8	8.3	142.8	29.6	0.86	<0.01
5.86	3.8	8.3	169.8	33.4	1.11	<0.01
5.97	4.9	8.4	168.0	30.0	0.95	<0.01
6.09	7.9	8.5	162.0	36.6	0.89	<0.01
6.21	10.8	8.5	171.8	37.1	0.93	<0.01
6.33	37.8	8.6	171.2	33.8	0.82	<0.01

maior controle de perda de volume de solução tornou possível um aumento de S/V mais lento. Mas por outro lado, a amostra utilizada mostrou-se menos durável apresentando concentrações mais altas dentro da solução.

Verificamos que o vidro de alta sílica vem sendo mostrado como um dos melhores materiais quanto à durabilidade química .

Vimos ainda que nossas amostras obtidas pelo processo referido como matrizes de vidro poroso ou de alta sílica, têm uma resistência química comparável à dos melhores vidros borosilicatos atualmente propostos para armazenamento de rejeitos nucleares.

Com uma melhor definição de alguns parâmetros tais como a superfície de lixiviação, temos a esperança de que os valores da taxa de lixiviação e concentração possam diminuir de um fator de 3 a 5.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

Embora os resultados que obtivemos para este tipo de armazenamento não acompanhem os baixos valores de lixiviação encontrado na literatura para vidros de alto teor de sílica contendo rejeitos nucleares, a sua resistência química chega a ser comparável aos melhores vidros borosilicatos preparados através de uma técnica de fusão convencional.

É nossa convicção que pode-se ainda melhorar os resultados apresentados, modificando alguns parâmetros. Por exemplo, vimos que as amostras utilizadas mostraram em seu interior uma estrutura porosa causada pela sinterização não completa. Este fato reflete diretamente na durabilidade química uma vez que a estrutura permite uma penetração maior da água.

Verificamos ainda pela difração de raio X que as amostras apresentavam algumas estruturas cristalinas provocadas pelo aquecimento. Sendo este mais um fator de queda da durabilidade.

Portanto é importante a aprimoração da etapa de sinterização para a obtenção de melhores amostras.

De importância é também uma determinação real da área superficial da amostra. A ausência de precisão nesta determinação devido aos poros e a excessiva rugosidade e irregularidade da superfície das amostras, provocou distorções nos dados obtidos uma vez que a área calculada geometricamente está muito abaixo da área superficial real.

Utilizando como "container" tubo refratário de diâmetro maior fizemos novas experiências de sinterização. A amostra obtida é mostrada na figura 44 e parece estar em estágio na sinterização mais avançada que para as amostras anteriores, mostrando poros mais fechados, embora também tenha apresentado cristalização.



Figura 44 - Amostra do solidificado obtida utilizando como "container" um tubo refratário de maior diâmetro. A sinterização mostra-se num estágio mais avançado (com poros fechados) do que nas amostras anteriores.

Outros testes já estão em preparação e seguirão estas recomendações.

Uma vez dominada a tecnologia de separação de fase para controlar o tamanho dos poros após o tratamento térmico inicial , iniciaremos brevemente estudos para fabricação de amostras de vidro poroso monolítico, o que permitirá resolver o problema de determinação da superfície de lixiviação,

Concluindo, achamos que os esforços realizados no laboratório de vidro de nosso Departamento conseguiram atingir a proposta da CNEN, mostrando assim que existe agora no Brasil uma tecnologia própria para fabricação, por enquanto à nível de laboratório, de vidros de alto teor de sílica cuja resistência química à lixiviação é comparável aos melhores vidros borosilicato preparados por técnica de fusão convencional.

Com a recente entrada em funcionamento da primeira central nuclear brasileira e dos vários projetos futuros o país confrontará daqui a alguns anos com o difícil problema de armazenamento de seus rejeitos líquidos de alta radioatividade.

Nossas pesquisas iniciadas em 1981, representam apenas o primeiro passo para a solução destes problemas, cabendo as autoridades governamentais apoiarem a continuação destes estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GROVER,J.R. International Seminar on Chemistry and Process Engineering for High Level Liquid Waste Solidification (1981).
2. BERNAZIKOWSKI,T.A.; ALLENDER,J.S.; GORDON,D.E.; GOULD,T.H. Savannah River Laboratory- EUA- DP-MS-82-47, DE82 020155 (1982).
3. LEVI,H.W. Scientific Basis for Nuclear Waste Management- 2, 21 Edited by Clyde J.M. Northrup,Jr. Plenum Press (1980).
4. MACEDO,P.B.; SIMMONS,C.V.; TRAN,D.C.; LAGAKOS,N.; SIMONS,J.H. US PATENT 4.312.774 (1982).
5. HOOD,H.P.; NORDBERG,M.E. US PATENT 2.106.744 (1938).
6. BARKATT,A.; BARKATT,AS.; PEHRSSON,P.E.; SZOKE,P.; MACEDO,P.B. Nuclear and Chemical Waste Management, 2, 151-164 (1981).
7. VENTURA,P.C. Dissertação de mestrado em física aplicada. Departamento de Física e Ciência dos Materiais (IFQSC) (1983). "Vidros porosos de alto teor de sílica para armazenamento de rejeitos nucleares- preparação e caracterização da separação espinodal no vidro".
8. HALLER,W.; BLACKBURN,D.H.; WAGTAFF,F.E.; CHARLES,R.V. J.Amer. Ceram.Soc.-53, 34-39 (1970).
9. MACEDO,P.B.; BARKATT,A.; SIMMONS,J.H.; SITOVITZ,T.A. Nature 278, 729-731 (1979).
10. MACEDO,P.B.; LITOVITZ,T.A. US PATENT - 4.110.096 (1978).
11. BRUNHAVER,S.;EMMETT,P.H. e TELLER,E. J. Amer.Ceram. Soc. - 60, 309 (1938).
12. LIFSHITZ,I.M.; SLYZOZOV,V.V. J.Phys.Chem. of Solids, 19, nº 1-2, 35-50 (1961). Pergamon Press.
13. SIMMON,J.H.; MACEDO,P.B. Alternate Nuclear Waste Forms and Interactions in Geologic Media. Proc.of a Workshop Summarising Advanced Activ. and Formulating Requirements for the Future- p. 317 (1980)- Oak Ridge National Laboratory.
14. CULLITY,B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley

15. ASHCROFT,N.E. e MERMIN,N.D. Solid State Physics, Holt Rinehart and Winston (1976).
16. STRACHAN,D.M.; BARNES,B.O. e TURCOTTE. Pacific Northwest Lab. Work Supported by U.S. DOE under contract DE-AC06 - 76RLO 1830 (1980).
17. MACEDO,P.B.; BARKATT,A., SIMMONS,J.H. Nuclear and Chemical Waste Management, 3, 13-21 (1982).
18. KINGERY,W.D.; BORWEN,H.K.; UHLMAN,D.R. Introduction to Ceramics- 2nd.edition- John Wiley & Sons (1976).
19. FRENKEL,J. Journal Physics (USSR), 9, 385 (1945).
20. CUTLER,J.B. e HENRICHSEN,R.E. J. Amer. Ceram. Soc., 51(10) 604-605 (1968).
21. SCHERER,G.W. J.Amer. Ceram. Soc., 60 (5-6), 236 - 46 (1977).
22. CLARK,D.B. e HENCH,L.L. Nuclear and Chemical Waste Management, 2, 93-101 (1981).
23. CLARK,D.B., PANTANO,C.G., HENCH,L.L. Corrosion of Glass. Book for the Glass Industry (1979).
24. CHARLES,R.J. J. Appl. Phys. , 29, 1549 (1958).
25. RANA,M.A. e DOUGLAS,R.W. Physics Chem.Glasses, 2(6) 179-196 (1961).
26. ISARD,J.O.; ALLNATT,A.R.; MELLING,P.J. Physics Chem. Glasses, 23, 185 (1982).
27. EL-SHAMY,T.M.; LEWINS,J.; DOUGLAS,R.W. Glass Technology- 13, 81 (1972).
28. ETHRIDGE,E.C.; CLARK,D.E.; HENCH,L.L. Physics and Chemistry of Glasses, 20, 35 (1979).
29. WICKS,G.G.; MOSLEY,W.C.; WHITKOP,P.G.; SATURDAY,K.A. J. Non-Crystalline Solids , 49, 413-28 (1982).
30. BARKATT,A.; SIMMONS,J.H. e MACEDO,P.B. Physics and Chemistry of Glasses, 22, 73 (1981).
31. BARKATT,A; BARKATT,AL .; PEHRSON,P.E.; MACEDO,P.B.; SIMMONS,J. Nuclear Technology 56 271 (1982).

34. CLAASSEN,H.C. Nuclear and Chemical Waste Management, 2 , 307-313 (1981).
35. DOUGLAS,R.W. e EL-SHAMY,T.M.M. J.Amer. Ceram. Soc. , 50, (1967).
36. MACHIELS. Alternate Nuclear Waste Forms and Interactions in Geologic Media. Proc. of a Workshop Summarising Advanced Activities and Formulating Requirements for the Future (1981). p.70, Oak Ridge National Lab.
37. NOGUES,J.L.; HENCH,L.L.; ZARZYCKI,J. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V. Proc.of the Materials Research Society. Fith International Symposium on the Scient.Basis for Nuclear Waste Management, 11,211 Editor Werner Lutze - North Holland (1982).
38. BUCKWALTER,C.Q.; ORNA,K.H.; CHICK,L.A. PNL-4108 DE 82 011709 (1981).
39. MACEDO,P.B.; BARKATT,A.; SIMMONS,J.H. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V. Proc.of the Materials Research Society. Fith International Symposium on the Scient.Basis for Nuclear Waste Management, 11,57 Editor Werner Lutze - North Holland (1982).
40. JOHNSTON,J.W. e DANIEL,J.L. Summary Report for the Inter Laboratory Round Robin on the MCC1 PNL-4249 (1982).
41. CAMPBELL,J.; HOENIG,C.; BAZAN,F.; RYERSON,F.; GUINAN,M.; VAN KONYNENBURG,R.; ROZSA,R. Lawrence Livermore Laboratory Rept. UCRL- 52340 (1982) .
42. DAVIS,M.S.; SCHWEITZER,D.O. Brookhaven Nat.Lab. (1982) Nuveg/ CR-2482 DE 82 009915
43. STONE,J.A. E.I.Dupon de Nemour & Co- SRL um artigo a ser apresentado no 84th Annual Meeting of the American Ceramic Society. USA (1982)-DE 82 014176 DP-MS-81-109.
44. MARPLES,J.A.C.;LUTZE,W.; SOMBRET,C. Radioactive Waste Management and Disposal. Proc.of the First European Community Conference, 307(1980) Editors: Simmon,R . e Orlowski,J. Harwood Academis Publishers.