

## VIDROS POROSOS DE ALTO TEOR DE SILICA PARA ARMAZENAMENTO DE REJEITOS NUCLEARES: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO

M.A. AEGERTER

D.I. DOS SANTOS

Instituto de Física e Química de São Carlos, USP

P.C. SANTOS VENTURA

Departamento de Física,

Universidade Federal de Viçosa/MG

### RESUMO

Soluções aquosas simuladas de rejeitos nucleares radioativos (tipo Savannah River Laboratory) foram incorporadas em matrizes de vidros porosos de alto teor de sílica preparadas por decomposição espinodal de vidros borosilicatos do tipo  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Após sinterização as amostras foram sujeitas durante 28 dias, a testes de lixiviação padronizados MCC1, MCC5 (Soxhlet) e estagnante. Determinamos a perda de peso total, o pH, assim como as taxas de lixiviação integral, diferencial e as concentrações acumuladas no lixiviante de Si, Na, B, Ca, Mn, Al, Fe e Ni. Os resultados são comparados com os obtidos com vidros borosilicatos de referência, fabricados por fusão, cerâmicas, synroc, concretos, etc.

### INTRODUÇÃO.

Grandes volumes de resíduos nucleares de alto nível de radioatividade são gerados anualmente em todo mundo. Este material encontra-se em sua maior parte, na forma líquida e está estocado em tanques de resfriamento. A necessidade de se estabelecer depósitos por longos períodos de tempo, capazes de assegurar que os riscos associados a estes resíduos sejam mantidos a níveis aceitáveis, estimularam nos últimos anos, numerosas pesquisas para desenvolver e testar vários materiais candidatos à imobilização de rejeitos. Esses materiais precisam satisfazer exigências de alto padrão, tais como: resistência a radiação emitida pelos rejeitos, durabilidade química, estabilidade térmica, resistência ao impacto, alta capacidade de carga, alta condutividade térmica, redução do volume dos rejeitos, compatibilidade química com o meio de isolamento, baixa volatilização dos radionuclídeos durante o processo de imobilização, baixo custo de fabricação e facilidade de transporte.

Atualmente, alguns materiais, tais como: vidros borosilicatos, vidros de alto teor de sílica, cerâmicas, synroc, partículas sol-gel recobertas, etc., podem satisfazer razoavelmente bem estas exigências. Entretanto e para fins específicos, alguns países já deram preferências aos vidros borosilicatos obtidos por fusão convencional de vários óxidos e aditivos.

Vidros naturais de alto conteúdo de sílica, como as tectitas e vidros de origem vulcânica são conhecidos por ter demonstrado longo período de vida, com poucas alterações físicas e químicas. Infelizmente a fabricação destes vidros com métodos convencionais, requer temperaturas altas o suficiente (1600-1800°C) para vaporizar alguns radionuclídeos presentes nos rejeitos nucleares, impedindo assim o seu aproveitamento para armazená-los.

Hood e Nordberg [1], Macedo et al [2], desenvolveram há alguns anos, um novo processo de fabricação que permite obter em temperaturas mais baixas ( $T_{\text{max}} = 1300^\circ\text{C}$ ) matrizes de vidros porosos tendo o tamanho médio dos poros controlável e de composições similares aos vidros naturais.

Os materiais básicos para a fabricação destes vidros, são o  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Quando estas substâncias são fundidas em vidro dentro de certas proporções, tipicamente entre 20 e 75% de  $\text{SiO}_2$ , estes exibem uma mistura incompleta. A imiscibilidade aparece a temperaturas entre 500 e 750°C e o grau de separação de fase é determinado pelo tempo e a temperatura do tratamento térmico. As duas fases consistem de um lado, por uma fase insolúvel de  $\text{SiO}_2$  com pequenas quantidades de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e por outro lado, de uma fase solúvel de borato de sódio e ácido bórico. A dissolução desta fase resulta num corpo sólido, cuja estrutura é similar a uma esponja microporosa, tendo um tamanho de microporos controlável, tipicamente entre 2nm e 300nm. Estas matrizes porosas podem absorver e reter líquidos, como por exemplo rejeitos nucleares de alto nível de radioatividade, numa quantidade de 20-30% em peso. Após tratamentos térmicos adequados, os rejeitos são calcinados e os microporos fechados, resultando num corpo vítreo, que satisfaz as exigências descritas acima, e que pode ser armazenado definitivamente em sítios específicos.

Descrevemos neste artigo, o processo de fabricação destas matrizes de alto teor de sílica, desenvolvidos por nós, no DFCM/IFQSC/USP, envolvendo o processo de incorporação de rejeitos nucleares líquidos simulados e os tratamentos térmicos que permitem sinterizar as matrizes e calcinar os rejeitos. Finalmente, mostraremos os resultados de alguns testes físicos e químicos padronizados, que reproduzem no laboratório, as condições físicas que se encontram nos sítios onde serão depositados definitivamente os rejeitos nucleares.

### PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES DE VIDRO

As composições ternárias e que apresentam um "gap" de imiscibilidade escolhidas para este estudo, são do tipo 55-65 $\text{SiO}_2$ -25-32 $\text{B}_2\text{O}_3$ -8-12 $\text{Na}_2\text{O}$  (em % peso). Estas foram obtidas misturando durante 3 horas em um moinho de bolas, as quantidades requeridas de areia de alta qualidade, tratada em ácido quente, da Mineração Jundu (Descalvado, SP), Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) e óxido bórico p.a.  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Os materiais homogeneizados foram fundidos em um cadinho de platina a  $\sim 1300^\circ\text{C}$  e foram rapidamente esfriados em um balde de água destilada gelada. Para entender o processo de separação de fase e conhecer as condições

experimentais que permitem controlar o tamanho médio dos poros, amostras foram tratadas a temperaturas de 580, 600, 620 e 640 °C, por vários tempos de envelhecimento de 1, 4, 10, 20, 50 e 100 horas. Após um banho rápido em ácido (tipicamente 8 seg em HF diluído a 2,5%) para corroer levemente a fase solúvel dos vidros e fornecer o contraste necessário da imagem. Superfícies internas da amostra foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura. A figura 1 mostra um exemplo típico de fotografia obtida com vidro 65SiO<sub>2</sub>-8Na<sub>2</sub>O-27B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tratado a 600°C, durante 50 horas. (aumento 60000x).



Figura 1. Microestrutura da separação de fase de um vidro 65SiO<sub>2</sub>-27B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O tratado a 600°C durante 50 horas. A estrutura interconectada clara, corresponde a fase rica em SiO<sub>2</sub> (95%). Aumento 60000x 1µm —.

Todas as microestruturas foram analisadas para a interconectividade, volume fracionário  $\phi$  e tamanho médio das fases  $\bar{r}$  segundo uma técnica sugerida por Simmons et al [3].

Lifschitz e Slyozov [4] e Ardell [5] estudaram teoricamente o desenvolvimento de microestruturas de uma nova fase em função do tempo de envelhecimento  $t$  a uma dada temperatura  $T(K)$ . O crescimento do tamanho médio  $\bar{r}$  da nova fase em função do tempo  $t$ , é dado por:

$$\bar{r}^3(t) - \bar{r}^3(t=0) = A(T) \frac{\rho^3(\phi)}{\gamma(\phi)} t \quad (1)$$

onde  $A(T)$  é a taxa de crescimento,  $\rho(\phi)$  e  $\gamma(\phi)$  são funções da fração de volume  $\phi$  tabeladas por Ardell [5].

Desprezando  $\bar{r}^3(t=0) \ll \bar{r}^3(t)$ , podemos reescrever (1), como:

$$\bar{r}(t) \frac{\gamma^{1/3}(\phi)}{\rho(\phi)} = A^{1/3}(T) t^{1/3} \quad (2)$$

A figura 2 mostra os resultados obtidos para o vidro 60SiO<sub>2</sub>-32B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O, em bom acordo com a teoria de Lifschitz-Slyozov-Ardell. Além disso, a taxa de crescimento  $A(T)$  segue um comportamento tipo Arrhenius dado por:

$$A(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

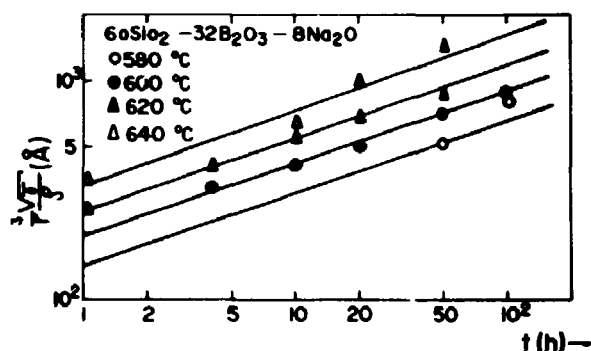


Figura 2. Tamanho médio  $\bar{r}' = \bar{r} \frac{3\sqrt{\gamma}}{\rho}$  das microestruturas da menor fase para o vidro 60SiO<sub>2</sub>-32B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O em função do tempo de tratamento térmico  $t$ . A inclinação das retas é 1/3.

Os valores obtidos  $A_0$  e  $E$  encontram-se na tabela 1. Vemos que a energia de ativação, assim como o tempo pré-exponencial aumenta à medida que aumenta a concentração de SiO<sub>2</sub>.

Tabela 1. Valores de  $\Delta E$  (Kcal/mol) e  $A_0$  (Å<sup>3</sup>/h) descrevendo a taxa de crescimento das microestruturas em função da temperatura (eq. 3). Os valores para o vidro marcado por \* foram obtidos por Simmons et al [3].

Composições	$\Delta E$ (Kcal/mol)	$A_0$ (Å <sup>3</sup> /h)
60SiO <sub>2</sub> -32B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8Na <sub>2</sub> O	70	2,2 10 <sup>24</sup>
65SiO <sub>2</sub> -27B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8Na <sub>2</sub> O	92	2,2 10 <sup>29</sup>
70SiO <sub>2</sub> -23B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Na <sub>2</sub> O*	97	1,0 10 <sup>31</sup>

Estes resultados permitem-nos avaliar com uma precisão razoável, quais devem ser os tratamentos térmicos para obter uma matriz porosa com tamanho médio dos poros adequados para carregar em torno de 20% em peso de rejeitos nucleares simulados. Os vidros escolhidos adiante são aqueles descritos na tabela 1. Seguindo-se ao tratamento térmico de 20 horas a 560 °C, as amostras foram reduzidas a pequenos grãos de dimensões lineares entre 1 e 0,21 mm ("mesh" 16-25) e lixiviadas em HCl diluído em água (3N) a 90 °C durante 4 horas, afim de dissolver completamente a fase rica em boro e sódio, deixando grãos porosos com alto teor de sílica e com tamanho médio  $r \sim 10,0-30,0$  nm. O estudo da perda de peso em função do tempo de lixiviação mostra que o peso da amostra torna-se praticamente constante após 70 minutos de ataque químico e as análises químicas feitas após a lixiviação, indicam que os grãos porosos contêm em torno de 92-93% de Si, 0,1% de Na<sub>2</sub>O e 6-7% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A figura 3 mostra a distribuição típica dos tamanhos dos poros, obtidas após a lixiviação com técnica BET (adsorção de nitrogênio) com um vidro 60SiO<sub>2</sub>-32B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O tratado a 560 °C durante 10 horas. Esta distribuição é larga mas com um "cut-off" do diâmetro médio máximo, bem acentuado. Todos os vidros testados, deram informações similares.

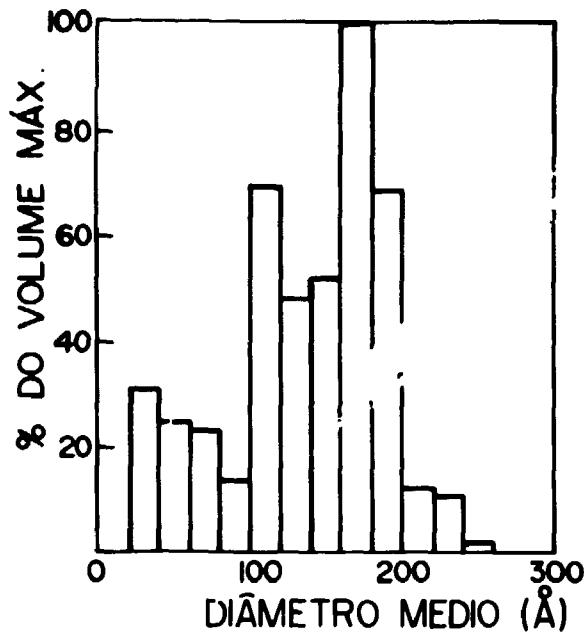


Figura 3. Distribuição do volume de poro para o vidro  $60\text{SiO}_2-32\text{B}_2\text{O}_3-8\text{Na}_2\text{O}$  tratado a  $560^\circ\text{C}$  durante 10 horas. A porcentagem de volume é relativo ao maior volume de poro que ocorre em 17 nm. O valor do volume máximo é de  $0,2336\text{ cm}^3/\text{g}$ , o volume cumulativo  $0,212\text{ cm}^3/\text{g}$ , área superficial BET  $183,95\text{ m}^2/\text{g}$ , volume total gás a CNTP  $149,9\text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### SIMULAÇÃO DOS REJEITOS NUCLEARES

A simulação foi feita a partir de resíduos nucleares provenientes do reprocessamento de combustível utilizado no reator de Savannah River, cuja composição após calcinação, apresentamos na tabela 2. No simulado, apesar de mantida a proporção de cada componente, não estão presentes o  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHHgO}_2$ ,  $\text{NaSO}_2$ ,  $\text{Hg}$  e  $\text{HgI}_2$ . Os  $3,45\%$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$  foram substituídos por  $2,27\%$  de  $\text{CeO}_2$ . A escolha do simulado da Savannah River, foi feita por considerações práticas, e pelo fato que é um dos simulados mais usados em outros laboratórios, o que facilitou a comparação posterior de nossos resultados.

Os produtos químicos foram misturados em água deionizada à temperatura ambiente. Para melhor dissolução, alguns óxidos foram substituídos por nitratos, sulfatos e carbonatos e seus pesos foram aqueles calculados conforme a fração de óxido por eles fornecidos.

#### FIXAÇÃO DOS REJEITOS NUCLEARES

A fixação do rejeito líquido é obtida após absorção, secagem e sinterização do pó de vidro carregado. A solução do rejeito contendo de 50 a 75% em peso de água é jogada sobre o pó de vidro poroso, contido em um becker de 50 ml. A mistura é então agitada e deixada em seguida em repouso por várias horas. O peso total dos óxidos foi sempre de 20% em peso do 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 po-

roso (figura 4). Depois que o pó absorve o máximo de líquido, o becker é levado para uma estufa onde é aquecido lentamente até  $200^\circ\text{C}$ , para a eliminação da água.

Tabela 2. Composições de rejeito original, do Savannah River (a), do simulado (b) e da forma solidificada final (c), em % por peso. O 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  $\text{SiO}_2$ ,  $0,1\%$  de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $7,5\%$  de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A substância marcada (\*) foi substituída por  $\text{CeO}_2$  -  $2,27\%$  no simulado e  $0,4\%$  no solidificado.

	a	b	c
$\text{Na}_2\text{O}$	2,98	3,19	0,61
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	36,87	39,48	6,58
$\text{NiO}$	4,57	4,89	0,81
$\text{SiO}_2$	3,34	3,58	77,60
$\text{CaO}$	2,75	2,94	0,49
$\text{MnO}_2$	10,41	11,15	1,86
$\text{U}_3\text{O}_8$	3,45	(*)	(+)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,48	8,01	1,33
$\text{NaNO}_3$	2,28	2,44	0,41
$\text{NaNO}_2$	0,20	0,21	0,035
$\text{NaAlO}_2$	0,20	0,21	0,035
$\text{NaOH}$	1,02	1,09	0,18
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,08	0,086	0,014
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,06	1,13	0,19
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0013	-	-
$\text{NaCl}$	1,91	2,05	0,34
$\text{NaF}$	0,19	0,20	0,033
$\text{NaHHgO}_2$	0,0007	-	-
amido	0,00003	0,00003	-
$\text{NaEDTA}$	5,62	6,02	1,0
$\text{NaBO}_2$	0,00001	-	-
C	2,58	2,76	0,46
Hg	1,27	-	-
$\text{HgI}_2$	4,0	-	-
zeólita	7,43	8,28	1,38
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	-	6,25

Uma vez seco o conteúdo, o becker foi colocado em um tubo de quartzo de 8 mm de diâmetro para efetuar o fechamento dos poros e a sinterização.

Para isso, o sistema foi aquecido sob vácuo ( $\sim 100\text{ mT}$ ) até  $600^\circ\text{C}$ , a uma velocidade de  $30^\circ\text{C}/\text{h}$ , quando ocorre eliminação dos gases de nitrogênio, enxofre e carbono, liberados por decomposição térmica e finalmente é aquecido rapidamente a  $1350^\circ\text{C}$  em poucos minutos e deixado nesta temperatura por cerca de uma hora.

#### CARACTERIZAÇÃO DO SOLIDIFICADO

As amostras foram caracterizadas por vários métodos físicos e químicos padronizados [6].

**Difração de raios X.** A figura 5 mostra um exemplo de difração de raios X obtida numa amostra carregada com rejeitos depois de seco a  $200^\circ\text{C}$ , onde a estrutura aparece inteiramente amorfa. Após a sinterização, observamos que o sistema cristaliza parcialmente, como prova a presença das linhas características da critobalita. Algumas amostras mostraram também a presença de tridimita.

**Teste MCCl.** Este teste de resistência química

padronizado, foi desenvolvido pelo Pacific Northwest Laboratory (PNL). É um teste estático de baixa temperatura, realizado com amostra de área superficial  $S=4,0\text{cm}^2$ , totalmente imersa em um volume  $V = 40,0\text{ cm}^3$  de líquido lixiviador (em nosso caso, água desfilada e deionizada), resultando numa razão  $S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$ . Esses testes são efetuados a  $90 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$  e têm uma duração de 28 dias.

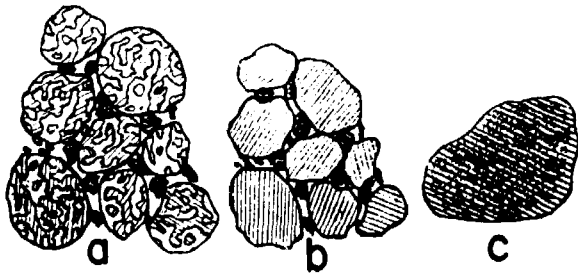


Figura 4. Diagrama esquemático do pó de vidro poroso com rejeito radioativo. Transformações que ocorrem durante o tratamento térmico da mistura vidro-rejeito: a) reação do rejeito com o vidro; b) rejeito dissolvido incorporado dentro da estrutura de vidro enquanto os poros colapsam; c) rejeitos precipitados sólidos são imobilizados no vidro quando os grãos se sinterizam entre si.

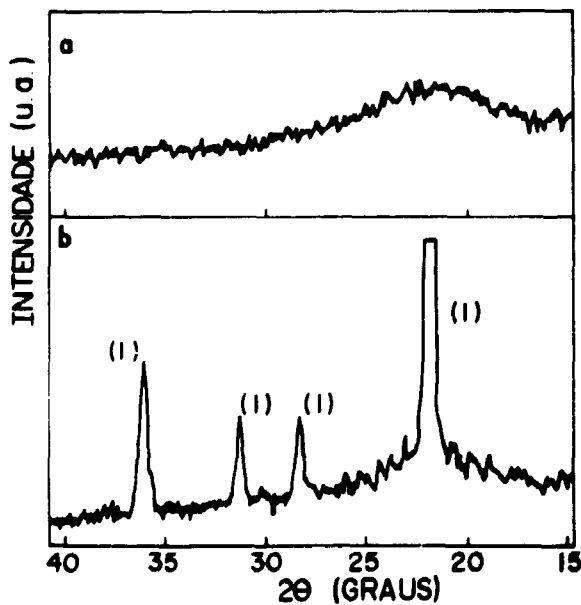


Figura 5. a) Difração de raio X do vidro poroso carregado com rejeitos depois de seco à  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Como vemos, a estrutura é inteiramente amorfa. b) Difração de raio X de uma peça do solidificado de onde foram retiradas as amostras para os testes MCC1 e Estagnante (ver texto). Verificou-se a presença de 1) cristobalita.

Os cadinhos com tampas herméticas, tinham uma capacidade volumétrica igual a 60 ml e foram realizados em Teflon. Para cada teste foram preparados 9 cadinhos. Após um determinado número de dias, medimos a diferença de peso da amostra solidificada, o pH da solução lixiviada e analisamos por ICP ("Inductively Coupled Plasma") a concentração de Si, B, Ca, Mn, Al, Fe, Ni e por espectrometria de chama a concentração de Na das soluções lixiviadas.

A taxa de lixiviação integral é dada por:

$$TLI_i = \frac{C_i}{\sigma_i(S/V)t} \quad (4)$$

onde:  $TL_i$  é a taxa de lixiviação integral do elemento  $i$  normalizada à fração  $\sigma_i$  deste contida na amostra ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{dia}$ );  $C_i$  é a concentração do elemento  $i$  na solução ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ );  $S$  é a área superficial da amostra ( $\text{cm}^2$ );  $V$  é o volume da solução lixiviadora ( $\text{cm}^3$ );  $t$  é o tempo de exposição ao meio lixiviador (dia), medido a partir do tempo  $t = 0$ .

A taxa de lixiviação diferencial para cada elemento é calculada a partir da relação:

$$TLD_i = \frac{1}{\sigma_i(S/V)} \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \quad (\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{dia}) \quad (5)$$

onde:  $\Delta C$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) é a variação de concentração do elemento  $i$  na solução calculada para duas medidas consecutivas, separado por um período de tempo  $\Delta t$  (dia). A curva representativa do  $TLD_i$  é, a um fator constante, a derivada da variação temporal da concentração do elemento  $i$  na solução em contato com a amostra.

As figuras 6 e 7 mostram os resultados de  $TLI$  do vidro  $65\text{SiO}_2-27\text{B}_2\text{O}_3-8\text{Na}_2\text{O}$  em água deionizada, medidas após 1, 3, 5, 7, 10, 14, 20 e 28 dias, para Si, Na, B, Ca, Mn e Al respectivamente, junto com as variações do pH das soluções. Apesar de ter um limite de detecção baixo para Fe e Ni (0,05 ppm), os valores encontrados nas soluções foram sempre desprezíveis.

Um teste de referência, sem amostras, durante 28 dias, mostrou que não há nenhuma contaminação da parte do cadinho de teflon. A figura 8 mostra a perda de massa total PMT por unidade de área superficial das amostras ao longo dos 28 dias do teste MCC1 do mesmo vidro.

Nas figuras apresentadas, podemos verificar que de maneira geral, as taxas de lixiviação diminuem com o tempo. É interessante notar o comportamento cíclico observado para tempos curtos e verificado em vidros borosilicatos também por outros autores que utilizaram vidros de composição e método de fabricação diferentes. Este comportamento não é ainda entendido e está provavelmente relacionado com as mudanças nas taxas de dissolução e precipitação de cátions, que são sensíveis às flutuações de pH, o que pode verificar-se na figura 6. Após 14 dias, todas as taxas voltam a decrescer, enquanto o pH permanece constante.

**Teste MCC5 (Soxhlet).** O teste MCC5 ou teste Soxhlet, é um método de avaliação da taxa de lixiviação das amostras sujeitas à condições de diluição infinita. Os testes foram realizados em dois aparelhos Soxhlet comerciais, de 500 e 1000 ml de capacidade volumétrica, com amostras tendo áreas superficiais entre 2 e 4  $\text{cm}^2$  exposto a água deionizada a uma temperatura de  $93-97\text{ }^\circ\text{C}$  (pressão normal). O período do ciclo total era de 30 e 50 minutos para os frascos inicialmente preenchidos

com volume de 130 e 340 ml respectivamente. A duração do teste foi de até 21 dias. Um teste "branco" sem amostra, foi também realizado, para investigar se um processo de corrosão das paredes influenciariam a avaliação das taxas de lixiviação elementares das amostras. Os resultados da análise ICP foram todos negativos.

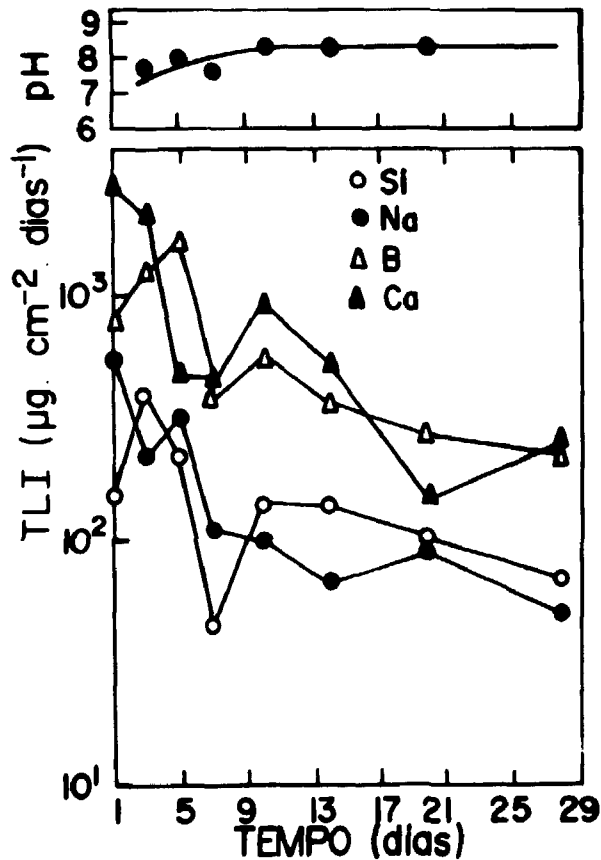


Figura 6. a) Variação do pH com o tempo durante o teste MCCI; b) Taxa de lixiviação elemental normalizada MCCI para o Si, Na, B e Ca, para o vidro  $65\text{SiO}_2-27\text{B}_2\text{O}_3-8\text{Na}_2\text{O}$ . Este teste é feito com água deionizada a  $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$  com razão S/V =  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Teste estático.

A figura 9 mostra a TLI para os elementos Si, Na, B, Mn e Al, medidos durante 21 dias. As taxas TLI para o Fe e Ni foram mais uma vez, insignificantes. O pH da água deionizada ficou sempre entre 5 e 6. A taxa de lixiviação total,  $\text{TLT} = \Delta p / \Delta t$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dia}$ ), após 21 dias foi de cerca de  $250 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dia}$ .

Dentro da precisão das medidas, a forma geral das curvas de lixiviação, é muito semelhante, apesar de os elementos se apresentarem em concentrações bem diferentes na solução. Nos primeiros dias dos testes, o processo de lixiviação apresentou um comportamento particular, ainda não entendido e que já foi observado em outros vidros borosilicatos. A TLI diminui durante as primeiras horas dos testes, invertendo e voltando a cair, de maneira monotônica. Após uns 25 dias a concentração dos elementos

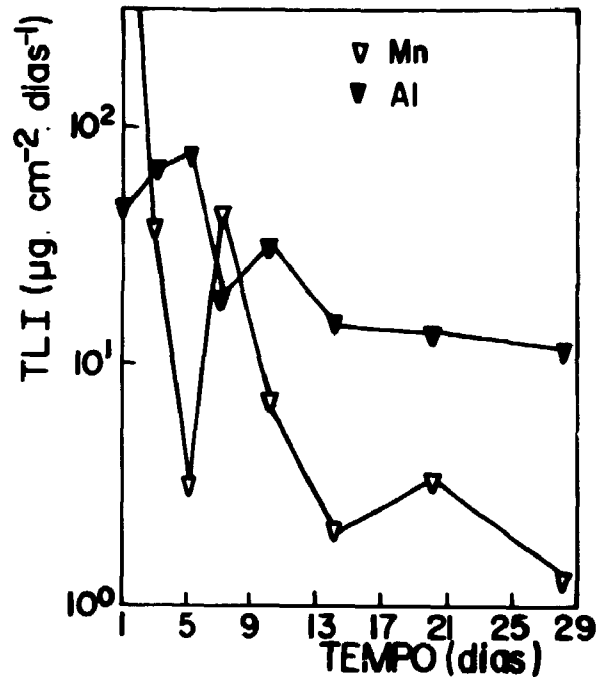


Figura 7. Taxa de lixiviação elemental normalizada MCCI para o Mn e Al para o vidro  $65\text{SiO}_2-27\text{B}_2\text{O}_3-8\text{Na}_2\text{O}$ . Condições de teste:  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada,  $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$  com razão S/V =  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Teste estático.

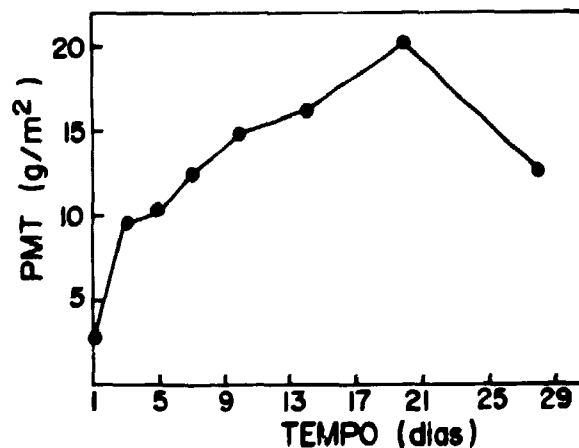


Figura 8. Perda de massa total PMT durante o teste MCCI para o vidro  $65\text{SiO}_2-27\text{B}_2\text{O}_3-8\text{Na}_2\text{O}$ . Condições de teste: água deionizada  $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$ , razão S/V =  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Teste estático. Os pontos são obtidos através da diferença de peso de cada uma das 8 amostras.

torna-se quase constante; a taxa de lixiviação diferencial TLD cai praticamente a zero, mas, por causa de sua

definição, a taxa de lixiviação integral TLI ainda apresenta valores razoáveis, que tendem a diminuir linearmente com o tempo. Esses resultados que ilustram maneiras matemáticas diferentes de expor um mesmo resultado científico, mostrou que devemos tomar bastante cuidado ao analisar o processo de lixiviação:

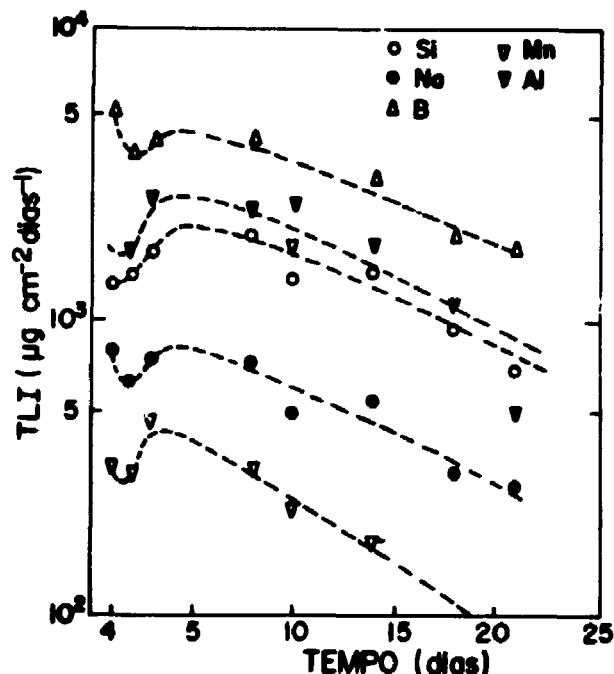


Figura 9. Taxa de lixiviação elemental integral normalizada para Si, Na, B, Al e Mn, medida durante o teste MCC5 (Soxhlet) para o vidro 65SiO<sub>2</sub>-27B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O em água deionizada a (95 ± 2)°C. O valor do pH da água em contato com a amostra ficou entre 5 e 6.

**Teste Estagnante [7].** A dinâmica de interação entre o solidificado e o meio lixiviador, pode ser obtida, sujeitando uma amostra em forma de pó à imersão contínua em cadinho de Teflon hermeticamente fechado, de 240 ml, mantido a 90 °C e removendo pequenas quantidades de solução para análises, em intervalos frequentes. Os grãos utilizados, tem dimensões lineares entre 210 e 297 µm e a razão S/V inicial ficou em torno de 1.5 cm<sup>-1</sup>. Este teste importante, reflete o efeito do acúmulo dos produtos da lixiviação na composição do meio, particularmente sobre o pH. A TLI e TLD foram determinadas pelas mesmas relações (4) e (5). Devido a remoção de amostras de solução, a razão S/V diminui durante o teste e este fato é levado em consideração nos cálculos. A figura 10 mostra um exemplo dos resultados para os elementos Si, Na, B, Ca e Mn, para o vidro 65SiO<sub>2</sub>-27B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O.

De maneira geral, observa-se neste teste, uma queda muito rápida da taxa de lixiviação. A rapidez com que a taxa decresce, está diretamente ligada a um efeito de saturação. Vemos também que o pH da solução atinge rapidamente um valor alto. Inicialmente, a água deionizada tinha um pH de 5 e após um dia de teste, o valor já era 8.

Comparando os três testes - MCC1, MCC5/Soxhlet e Estagnante, é interessante notar que a taxa de lixiviação total obtida para o teste MCC5-Soxhlet, é cerca de dez vezes maior que as taxas obtidas no teste MCC1 está-

tico e cerca de cem vezes maiores que aquelas obtidas pelo teste Estagnante. Esses resultados mostram que o processo de lixiviação depende essencialmente, das condições experimentais impostas para os testes. Na prática, esses rejeitos serão colocados em depósitos escólhidos, tais como: centro de formação geológicas profundas, minas de sal ou argila, ou mesmo sob ou dentro dos leitos de oceanos profundos. As grandes variações das taxas de lixiviação obtidas no laboratório com três testes de naturezas diferentes, mostram que a caracterização de tais produtos devem ser realizadas com bastante cuidado e com conhecimento preciso da natureza geológica e das condições hidromineralógicas dos sítios definitivos.

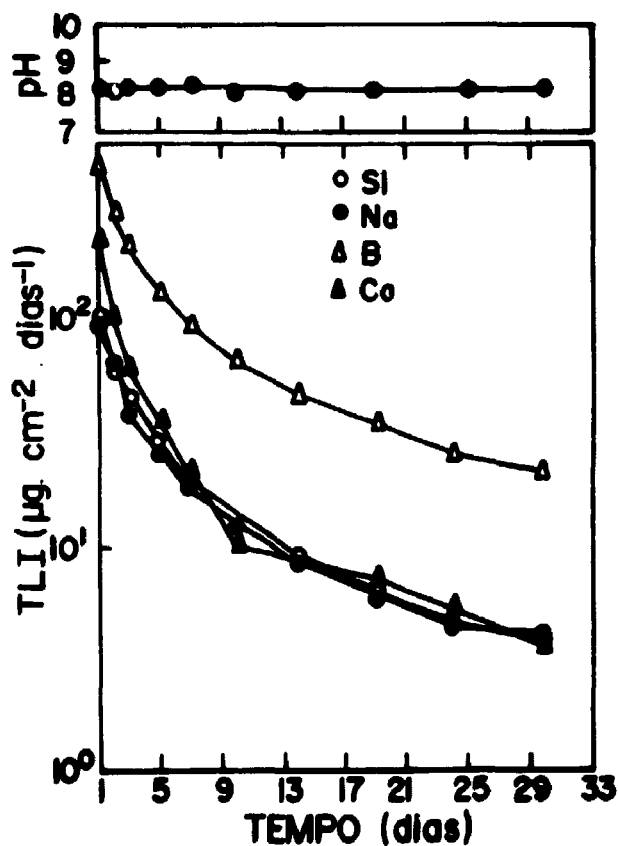


Figura 10. a) Variação do pH com o tempo durante o teste Estagnante; b) taxa de lixiviação diferencial elemental normalizada para o Si, Na, B e Ca, determinado durante teste Estagnante. Condições de teste: H<sub>2</sub>O deionizada a (90 ± 3) °C.

Em resumo, os vidros fabricados apresentam uma boa durabilidade química. O valor do pH nos vários testes não atingiu valores acima de 8,6, mostrando que não ocorreu um processo de corrosão por dissolução da rede, que levaria à deteriorização total do vidro. Apesar de ter um comportamento ainda não entendido nos primeiros dias dos testes, as taxas de lixiviação decrescem monotonicamente com o tempo, para todos os elementos.

## COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DA LITERATURA

A escolha do simulado de Savannah River e a padronização dos testes, permite uma comparação interessante entre os nossos resultados e os resultados publicados recentemente na literatura. A tabela 3 mostra a taxa de lixiviação integral TLI de alguns materiais, obtidos no teste MCC1 estático nas mesmas condições, i.e., em água deionizada a 90 °C, após 28 dias de lixiviação. Podemos observar que nossos resultados são comparáveis com os resultados obtidos com os vidros borosilicatos fabricados e testados na Pacific Northwest Laboratory PNL 76-68 ou no Materials Characterization Center MCC 76-68 ou no Savannah River Laboratory SRL 131. Por outro lado, vidros de alto teor de sílica, fabricados segundo o mesmo processo usado por nós na Catholic University, Washington DC (CU PGM) apresentam as taxas de lixiviações mais baixas da tabela e bem menor que as nossas. Uma possível e plausível explicação é que nossas amostras tem uma estrutura de grãos aglomerados com bastante rugosidade e irregularidade de superfície. A determinação da área superficial real, não foi possível e sem dúvida é bem maior que o valor da área geométrica usada para os cálculos conforme as equações (4) e (5). Por isso a perda de massa por área exposta está supervalorizada e, consequentemente, as taxas de lixiviação estão superestimadas.

Tabela 3. Taxa de lixiviação elementar normalizada TLI ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dia}$ ) para alguns materiais obtidos durante o teste MCC1 em água deionizada a 90 °C após 28 dias.

Material	Si	Na	B	Al	Ca	Fe
Borosilicato:						
SRL 131 [7]	55	90	80	-	70	0,7
PNL 76-68 [8]	153	241	225	-	-	-
MCC 76-68 [8]	68	111	100	-	-	-
SRL TDS 131 [8]	35	59	64	23	-	-
Synroc-D [9]	67	62	-	18	-	-
Vidro de alta sílica [7]	6	10 a 15	-	-	-	-
CU PGM [8]	0,7	7,5	1,3	-	-	-
Cerâmica [7]	-	230	-	<0,04	-	<0,04
FUETAP [7]	-	-	-	300 ± 30	-	0,9 ± 0,7
sol-gel 157 [10]	50	59	67	-	-	-
nosso trabalho	72	68	251	12	271	0,6

Com relação ao teste MCC5-Soxhlet, o valor da taxa média total obtido por nós a 95 °C ( $\text{TLT} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{g}/\text{cm}^2/\text{dia}$ ) é idêntica ao valor obtido pelo vidro 209 e é menor que outros vidros compilados por Marples [11]. Com referência ao teste Estagnante, nossos resultados são também similares aos obtidos a 70 °C com o vidro PNL 76-68 por Barkatt et al [12] usando um cadinho fechado sem regeneração de  $\text{CO}_2$ .

Novos processos de fabricação, assim como outras composições de vidro, foram realizadas recentemente e estão atualmente em fase de teste de longa duração. Os resultados serão apresentados durante o Congresso.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro, que tornaram possível a realização deste trabalho: Comissão Nacional de Energia Nuclear/CNEN (processos nºs 103.455/82 e 102.216/83); CAPES-Programa PICD; CNPq, FAPESP e FINEP; assim como, a colaboração proveitosa dos Profs. Drs. Ch. Greene (Alfred University, USA) e E. Zanotto

(Universidade Federal de São Carlos); R. Braga (CETEC, Belo Horizonte), M. Alice (DITER-SECAT, Rio de Janeiro); F. Krug (CENA, Piracicaba).

## REFERÊNCIAS

- [1] Hood, H.P. e Nordberg, M.E., "Treated borosilicate glass", US Patent 2.106744, 1938.
- [2] Macedo, A.P., Simmons, C.V., Tran, D.C., Lagakos, N. e Simmons, J.E., "Immobilization of radwastes in glass containers and products formed thereby", US Patent 4.312.774, 1982.
- [3] Simmons, J.H., Mills, S.A. e Napolitano, A., "Viscous flow in glass during phase separation", *J. Amer. Ceram. Soc.* vol. 57, 1974, pp. 109-117.
- [4] Lifshitz, I.M. e Slyozov, V.V., "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 1<sup>o</sup>, 1961, pp. 35-50.
- [5] Ardell, H.J., "The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations", *Acta Metall.*, vol. 20, 1972, pp. 61-71.
- [6] Mendel, J.E., Nuclear Waste Materials Handbook-Test Methods, DOE/TIC-11400 e Materials Characterization Center Test Methods-Preliminary Version, PNL-3990, Pacific Northwest Laboratories, Washington, USA.
- [7] Davis, M.S. e Schweitzer, D.O., "Review of DOE waste package program", Brookhaven National Laboratories, Naveg/Cr-2482 DE 00991<sup>c</sup>, 1982.
- [8] Macedo, P.B., Barkatt, A., Simmons, J.H., "A flow model for the kinetics of dissolution of nuclear waste forms: a comparison of borosilicate glass, synroc and high-silica glass", Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Proc. of the Materials Research Society, 5<sup>th</sup> International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Berlin, Germany, 1982, vol. 11, pp. 57-69.
- [9] Campbell, J., Hoenig, C., Bazan, F., Ryerson, F., Guinan, M., Van Konynenburg, R. e Rosza, R., "Properties of synroc-D nuclear waste form: a State-of-the-Art review", Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL 52340, 1982.
- [10] Buckwalter, C.Q., Oma, K.H., Chick, L.A., "Coated particle waste form development", Pacific Northwest Laboratory Report 4108 DE 82 011 709, 1981.
- [11] Marples, J.A.C., Lutze, W. e Sombret, C., "The leaching of solidified high level waste under various conditions", Radioactive Waste Management and Disposal, Prof. of the First European Community Conference, Luxemburg, 1980, pp. 307-323.
- [12] Barkatt, A., Barkatt, A.S., Pehrson, P.E., Szoke, P. e Macedo, P.B., "Static and dynamic tests for the chemical durability of nuclear waste glass", Nuclear and Chemical Waste Management 2, 1981, pp. 151-164.