



O PAPEL DO ENGENHEIRO QUÍMICO NA SELEÇÃO DE ADITIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS NA CIMENTAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS GERADOS EM REATORES DO TIPO PWR

DOI: 10.37702/2175-957X.COBENGE.2023.4409

Vanessa Mota Vieira - vanessa.mota@prof.una.br
UNA

Pedro Prates Valério - pedro.valerio@una.br
Centro Universitário UNA Cidade Universitária Belo Horizonte

Margarete Aparecida Pereira - margarete.pereira@gmail.com
Centro universitário Una

Madrith Sthel Costa Duarte - madrith.duarte@prof.una.br
Centro Universitário Una

Luana Maris Pedrosa Cruz Ercan - luana.cruz@una.br
Centro Universitário UNA

Clarissa Ana Zambiasi - clarissa.zambiasi@prof.una.br
UNA

Fernanda Cristina Verediano - fernandaverediano@gmail.com
Centro Universitário UNA

Hugo Vilaça Lima - hugo.lima@prof.una.br
Centro Universitário Una

Orlando Gama da Silva Junior - orlando.silva@prof.una.br
Centro Universitário Una

Resumo: Nesta pesquisa foram estudados os efeitos de aditivos químicos no processo de cimentação de rejeitos radioativos. Estes aditivos são utilizados para melhorar propriedades da pasta e do produto solidificado. Há uma grande variedade destes materiais no mercado, porém eles são frequentemente alterados ou simplesmente excluídos, portanto é essencial conhecer os aditivos disponíveis



comercialmente e seus efeitos. Os testes foram realizados com uma solução simulando os rejeitos do concentrado do evaporador gerado em reatores nucleares do tipo PWR. Para a sua cimentação foram utilizadas duas formulações, A e B, incorporando-se maior ou menor quantidade de rejeito, respectivamente. Acrescentaram-se aditivos químicos de dois fabricantes (S e H), sendo eles: aceleradores e retardadores de pega e superfluidificantes. Os experimentos foram organizados seguindo o planejamento fatorial 23. Os parâmetros avaliados foram: a viscosidade, o tempo de pega, as densidades da pasta e do produto e a resistência à compressão. O parâmetro avaliado neste estudo foi à resistência à compressão na idade de 28 dias, é considerada questões essenciais de segurança relacionados ao manuseio, transporte e armazenamento de resíduos do produto cimentado. Os resultados mostraram que a adição de aceleradores melhorou a resistência à compressão dos produtos cimentadas.

Palavras-chave: Rejeito Radioativo, cimentação e aditivos químicos. **ABSTRACT**
In this research it has been studied the effects of chemical admixtures in the cementation process of radioactive wastes. These additives are used to improve the properties of waste cementation process, both of the paste and of the solidified product. However there are a large variety of these materials that are frequently changed or taken out of the market. Then it is essential to know the commercially available materials and their effects. The tests were carried out with a solution simulating the evaporator concentrate waste coming from PWR nuclear reactors. It was cemented using two formulations, A and B, incorporating higher or lower amount of waste, respectively. It was added chemical admixtures from two manufacturers (S and H), which were: accelerators, set retarders and superplasticizers. The experiments were organized by a factorial design 23. The measured parameters were: the viscosity, the setting time, the paste and product density and the compressive strength. The parameter evaluated in this study was the compressive strength at age of 28 days, is considered essential security issues relating to the handling, transport and storage of cemented waste product. The results showed that the addition of accelerators improved the compressive strength of the cemented products. **Keywords:** Radioactive waste, cementation and chemical admixtures.

O PAPEL DO ENGENHEIRO QUÍMICO NA SELEÇÃO DE ADITIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS NA CIMENTAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS GERADOS EM REATORES DO TIPO PWR

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia nucleoe elétrica é responsável pelo atendimento de 17% das necessidades mundiais de eletricidade. Este percentual tende a crescer com a construção de novas usinas, principalmente nos países em desenvolvimento (China, Índia e outros). É uma energia limpa por não emitir gases responsáveis pelo aumento do aquecimento global e outros produtos tóxicos. Usinas nucleares ocupam áreas relativamente pequenas, podem ser instaladas próximas aos centros consumidores o que reduz o custo da distribuição da energia e não dependem de fatores climáticos para o seu funcionamento (TELLO, 2001).

O Programa Nuclear Brasileiro (PNB), prevê o aumento da utilização da energia nuclear para gerar energia elétrica, com a construção de pelo menos mais quatro centrais nucleares nas regiões Nordeste e Sudeste do Brasil, até 2030 (MCT, 2007).

No Brasil, existem atualmente duas centrais nucleares com reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), que utilizam urânio enriquecido, sendo moderados e refrigerado por água leve pressurizada. Nesses reatores um dos mecanismos de controle das taxas de fissão é a utilização do boro. Um dos rejeitos de baixo e médio nível de radiação gerados na operação é a água com boro, que é tratada no evaporador para redução de volume, produzindo o concentrado do evaporador, com aproximadamente 12,5% de ácido boro (ALVES, 2001).

Os rejeitos de baixo e médio nível de radiação são solidificados por incorporação em cimento, visando impedir ou dificultar a liberação dos contaminantes presentes nos rejeitos para o meio ambiente durante o armazenamento, o transporte e a disposição final, além de garantir estabilidade e durabilidade. Isto porque quanto menor for a liberação dos radionuclídeos a partir do produto, menor serão os requisitos das demais barreiras do repositório e mais segura a sua deposição.

O cimento tem sido utilizado como a principal matriz para imobilizar estes rejeitos radioativos, embora o betume e os polímeros também sejam estudados. A escolha da matriz vai depender de diversos fatores, como do tipo e da forma do rejeito, da atividade e dos radionuclídeos presentes, dos requisitos do repositório, além de fatores econômicos, de engenharia e de segurança (TELLO, 2001).

O cimento Portland é largamente utilizado na incorporação de rejeitos líquidos, pela sua facilidade de obtenção, por existir uma larga experiência em sua utilização e pela possibilidade de ser processado em temperatura ambiente. O produto final cimentado deve atender a três critérios básicos para garantir o manuseio seguro nas etapas subsequentes da gerência de rejeitos radioativos e a aceitação em repositórios que são: resistência mecânica, impermeabilidade e estabilidade (TELLO, 2001).

A solidificação direta de rejeitos contendo ácido bórico com o cimento Portland é complicada, devido à acidez do rejeito e à ação do íon borato na pega do cimento. Assim o rejeito contendo ácido bórico com o cimento possui uma compatibilidade que varia de ruim a boa. Para melhorar essas condições de processo e as propriedades físicas e químicas do produto solidificado são usados aditivos químicos e minerais (AIEA, 1993).

A área da engenharia química apresentou-se de suma importância para a seleção dos três aditivos químicos e no estudo do efeito de cada um. O presente trabalho é uma extensão da engenharia química, com o objetivo de desenvolver a curricularização da extensão das componentes curriculares, despertando e incentivando o aluno e pesquisador a resolver problemas gerais nas mais diversas empresas.

Os aditivos químicos testados foram: superfluidificante, retardador e acelerador de pega de dois fabricantes diferentes, utilizando duas formulações para a cimentação. O objetivo principal da pesquisa foi estudar o efeito de cada tipo de aditivo químico, sua quantidade, fabricante e formulação da pasta (relação rejeito/mistura seca) no processo de cimentação do concentrado do evaporador, verificando seus efeitos nas pastas e na qualidade dos produtos cimentados, por meio da avaliação de suas propriedades físicas e químicas, como resistência a compressão, viscosidade, tempo de pega e densidade.

Neste artigo apresentou-se somente os ensaios de resistência à compressão, por ser um parâmetro essencial a ser considerado nas questões de segurança relativas ao manuseio, transporte e armazenamento do produto de rejeito cimentado. É desejável que os valores obtidos sejam mais elevados possíveis para esta propriedade, uma vez que o rompimento do produto facilita a dispersão dos contaminantes presentes no rejeito e pode promover colapso no armazenamento, trazendo riscos para o homem e para o meio ambiente (CNEN-NN-6.09).

2 MÉTODOS E RESULTADOS

Os experimentos foram organizados pelo planejamento fatorial 2^3 com duas réplicas. De acordo com este planejamento, as variáveis (ou fatores) estudadas foram: o tipo de aditivo químico (retardador de pega, acelerador de pega e superfluidificante), os fabricantes (H e S), as quantidades utilizadas segundo especificado nas fichas dos fabricantes e as formulações das pastas (A e B).

Avaliou-se os fatores em dois níveis: nível baixo (-) e nível alto (+). Geralmente, quando o fator é quantitativo, o nível baixo foi aquele de menor valor, ao passo que o nível alto foi o de maior valor. No caso de fatores qualitativos como o fabricante, os níveis baixos e altos foram escolhidos arbitrariamente (S (-) e H (+)). Realizou-se os experimentos aleatoriamente para que os efeitos de fatores externos não influenciassem na avaliação dos resultados. Para controle foram feitas misturas, denominadas "branco", nas quais não foi adicionado nenhum aditivo, também realizados em duplicata.

Buscou-se ainda que o teste branco e os oito experimentos realizados em duplicata, totalizando 52 bateladas (pastas), fossem realizados em condições tão homogêneas quanto possível. Os experimentos foram organizados conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^3 sem réplica, para os ensaios com os aditivos químicos.

Teste	Variável		
	Formulação	Quantidade de aditivo	Fabricante
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+

Fonte: Os autores

Confeccionou-se as pastas contento a mistura seca, que se constituiu de cimento Portland CPV ARI acrescido de sílica ativa na proporção de 10% em relação ao peso do cimento, o rejeito simulado e os aditivo químicos.

Inicialmente, neutralizou-se o rejeito simulado com hidróxido de cálcio, que, em seguida, foi incorporado na mistura seca, gerando uma pasta homogênea à qual foram acrescentados os aditivos químicos. Posteriormente confeccionou-se oito corpos-de-prova em moldes metálicos com 5cm de diâmetro e 10cm de altura, ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Pasta e corpo-de-prova.



Fonte: Os autores

Cada mistura e corpos-de-prova confeccionados foram submetidos aos seguintes ensaios: viscosidade, tempo de pega, densidade da pasta e do produto e resistência à compressão.

Para a avaliação da viscosidade utilizou-se um viscosímetro com rotores em forma de T, apropriados para medidas reológicas. Mediu-se o parâmetro tempo de pega da pasta por um equipamento chamado "agulha de vicat" automático. Para a determinação da resistência à compressão nas idades de 28 e 90 dias de cura utilizou-se uma prensa hidráulica. Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão nos produtos com retardadores de pega.

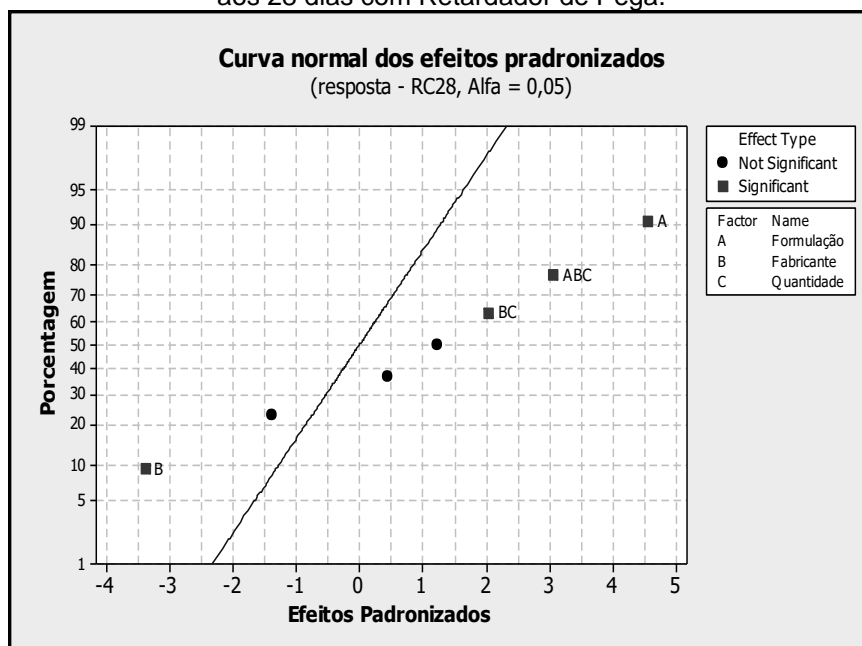
Tabela 2. Resultado da Resistência à compressão com 28 dias de idade nos corpos-de-prova contendo Retardadores de Pega.

Teste	Variável			Resistência à Compressão 28 dias (MPa)
	Formulação	Quantidade	Fabricante	Média
	Branco (-)			14,7 ± 3,1
1	-	-	-	14,0 ± 1,2
2	-	-	+	12,4 ± 0,2
3	-	+	-	13,2 ± 1,0
4	-	+	+	10,1 ± 0,4
	Branco (+)			24,3 ± 1,4
5	+	-	-	18,0 ± 5,8
6	+	-	+	12,9 ± 3,5
7	+	+	-	14,7 ± 0,7
8	+	+	+	16,1 ± 0,5

Fonte: Os autores

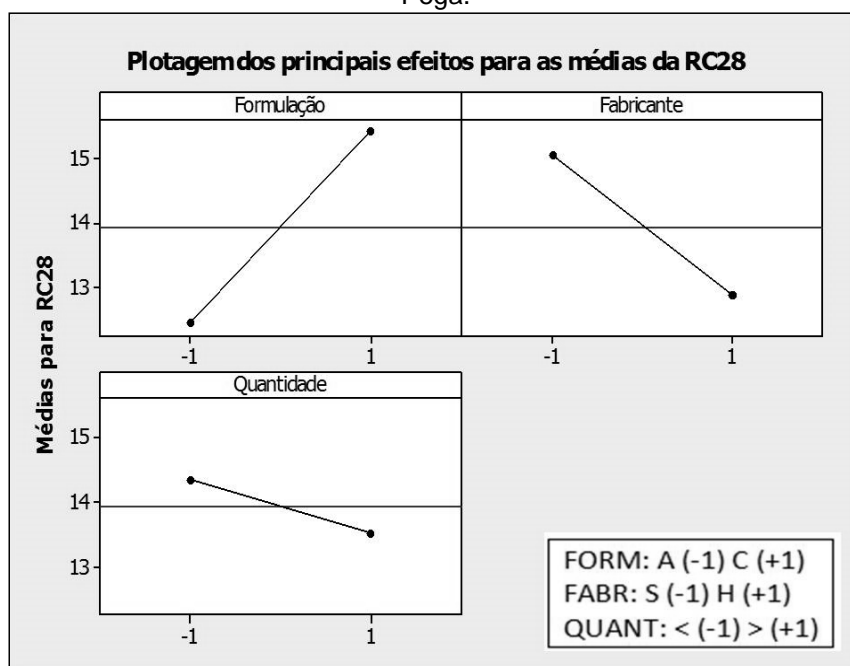
Nas Figuras 2 e 3 é representado o estudo para a análise dos efeitos dos fatores na resistência à compressão quando o retardador de pega é usado nas misturas. Conclui-se que, com um intervalo de confiança de 95%, tanto a formulação quanto o fabricante têm efeito significativo sobre a resistência à compressão com 28 dias de idade. O mesmo acontece com as interações entre fabricante e quantidade de aditivo e entre os três fatores.

Figura 2 – Análise dos efeitos das variáveis (fatores) e suas interações, sobre a resistência à compressão aos 28 dias com Retardador de Pega.



Fonte: Os autores

Figura 3 – Efeito de cada variável (fator) na Resistência à compressão aos 28 dias, com Retardador de Pega.



Fonte: Os autores

A utilização do retardador de pega do Fabricante S e a Formulação B, que contém maior quantidade de cimento (Testes 5 a 8) apresentaram efeito positivo na resistência a compressão com 28 dias de idade. Notou-se que os produtos com a adição de menor quantidade de retardador de pega apresentaram resistência à compressão superior àqueles com maior quantidade, porém este efeito dentro do intervalo de confiança de 95% não foi significativo. O maior valor foi encontrado para a combinação dos fatores: Formulação B, menor quantidade de retardador de pega e Fabricante S, e o menor foi com a Formulação A, maior quantidade de retardador de pega e Fabricante H.

Para a resistência à compressão aos 28 dias o efeito da adição de RP é negativo quando se compara com o "branco", tanto para a Formulação A quanto para a formulação B.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão nos produtos com aceleradores de pega.

Tabela 3. Resultado da Resistência à compressão com 28 dias de idade com Aceleradores de Pega

Teste	Variável			Resistência à Compressão 28 dias (MPa)
	Formulação	Quantidade	Fabricante	Média
Branco (-)				14,7 ± 3,1
1	-	-	-	17,2 ± 1,9
2	-	-	+	14,6 ± 2,8
3	-	+	-	17,8 ± 1,6
4	-	+	+	15,6 ± 1,8
Branco (+)				24,3 ± 1,4
5	+	-	-	19,1 ± 2,1
6	+	-	+	20,5 ± 4,2
7	+	+	-	25,5 ± 1,5
8	+	+	+	15,9 ± 5,1

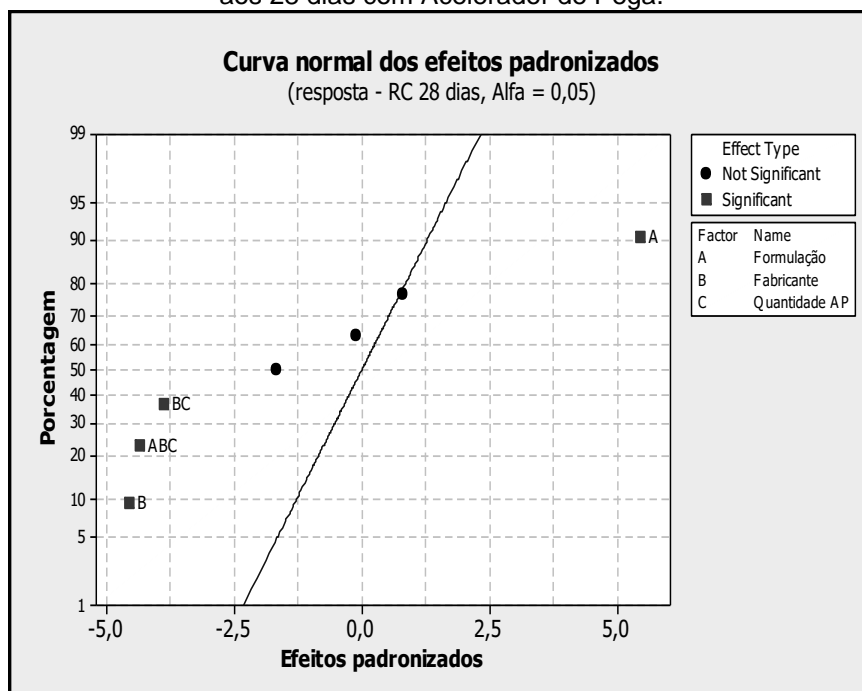
Fonte: Os autores

Nas Figuras 4 e 5 é representado o estudo para a análise dos efeitos dos fatores na resistência à compressão quando o acelerador de pega é usado nas misturas. Conclui-se, a formulação, o fabricante e as interações entre o fabricante e a quantidade de acelerador de pega, além da interação dos três fatores têm efeito significativo sobre a resistência à compressão com 28 dias de idade.

A utilização do Acelerador de Pega do Fabricante S e a formulação B, que contém maior quantidade de cimento, (Testes 5 a 8) apresentaram efeito positivo na resistência a compressão com 28 dias de idade. O maior valor foi encontrado para a combinação dos fatores: Formulação B, maior quantidade de Acelerador de Pega e Fabricante S, e o menor foi com a Formulação A, menor quantidade de Acelerador de Pega e Fabricante H.

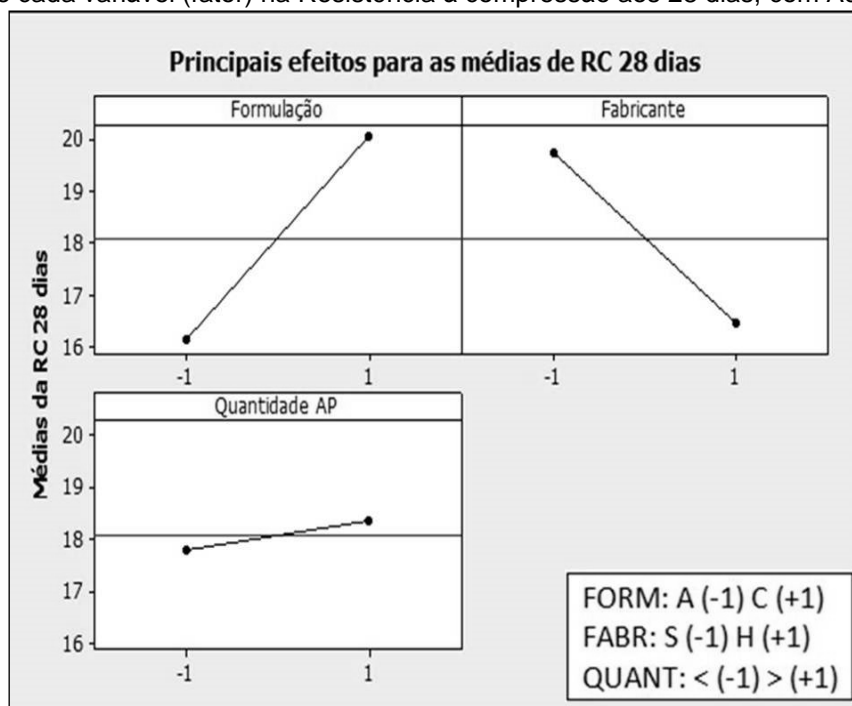
Para a resistência à compressão aos 28 dias o efeito da adição de Acelerador de Pega é positivo para a formulação A, com menos cimento e maior carga de rejeito, quando se compara com o "branco". Na formulação B somente o valor da resistência à compressão do Fabricante S e com quantidade maior obteve resultado acima do Branco.

Figura 4. Análise dos efeitos das variáveis (fatores) e suas interações, sobre a resistência à compressão aos 28 dias com Acelerador de Pega.



Fonte: Os autores

Figura 5. Efeito de cada variável (fator) na Resistência à compressão aos 28 dias, com Acelerador de Pega.



Fonte: Os autores

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão nos produtos com superfluidificante.

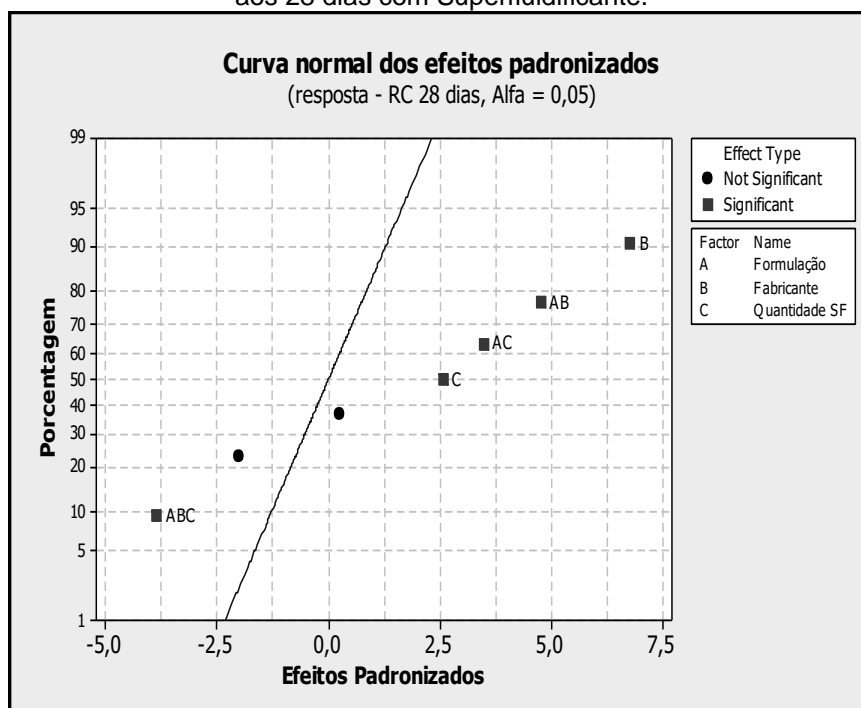
Tabela 4. Resultado da Resistência à compressão com 28 dias de idade com Superfluidificantes.

Teste	Variável			Resistência à Compressão 28 dias (MPa)
	Formulação	Quantidade	Fabricante	
				Média
Branco (-)				14,7 ± 3,1
1	-	-	-	14,8 ± 0,2
2	-	-	+	14,6 ± 1,8
3	-	+	-	13,0 ± 1,4
4	-	+	+	15,5 ± 0,5
Branco (+)				24,3 ± 1,4
5	+	-	-	7,7 ± 2,9
6	+	-	+	18,4 ± 2,0
7	+	+	-	14,8 ± 4,3
8	+	+	+	18,2 ± 0,6

Fonte: Os autores

Verifica-se através das Figuras 6 e 7 que, tanto o fabricante quanto a quantidade de superfluidificante têm efeito significativo sobre a resistência à compressão com 28 dias de idade. O mesmo acontece com as interações de segunda ordem entre a Formulação e o Fabricante e entre a Formulação e a quantidade de superfluidificante e também na interação entre os três fatores.

Figura 6. Análise dos efeitos das variáveis (fatores) e suas interações, sobre a resistência à compressão aos 28 dias com Superfluidificante.



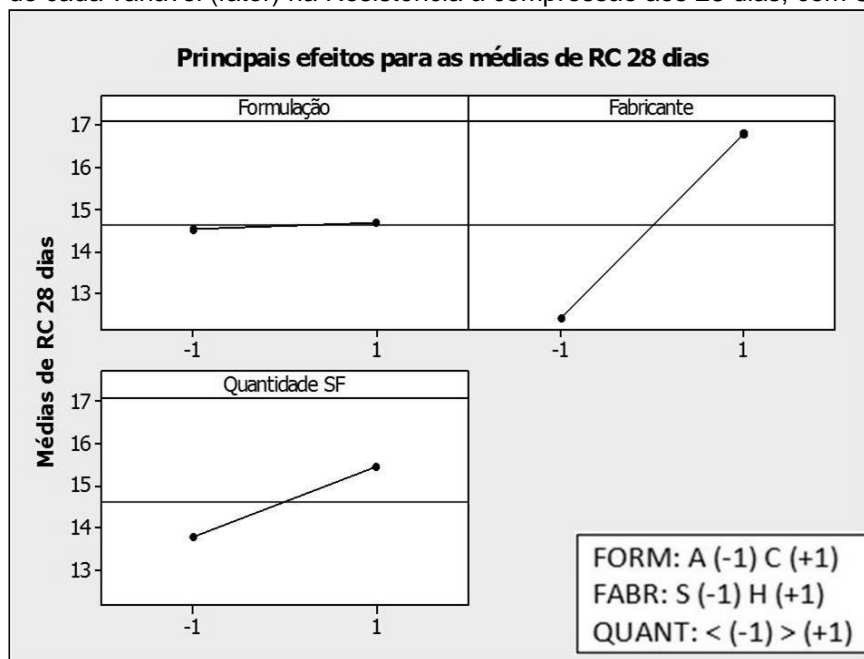
Fonte: Os autores

A utilização do Fabricante H e a maior Quantidade de superfluidificante apresentaram efeito positivo na resistência à compressão com 28 dias de idade. O maior valor foi encontrado para a combinação dos fatores: Formulação B, menor quantidade de superfluidificante e

Fabricante H, e o menor valor foi obtido com a Formulação B, menor quantidade de superfluidificante e Fabricante S.

Para a resistência à compressão aos 28 dias o efeito da adição de superfluidificante é neutro para a Formulação A, pois os resultados se aproximam do "Branco", melhorando somente a trabalhabilidade da pasta. Na formulação B o efeito da adição de superfluidificante é negativo, comparando-se com o "Branco".

Figura 7. Efeito de cada variável (fator) na Resistência à compressão aos 28 dias, com Superfluidificante.



Fonte: Os autores

3 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado, observou-se que, de uma maneira geral, o uso de uma maior quantidade de acelerador de pega, com Fabricante S e a formulação B, que contém maior quantidade de cimento, obteve-se melhores resultados da resistência à compressão com idades de 28 dias.

A solução simulando o concentrado evaporador contém aproximadamente 12,5% de ácido bórico que devido ao íon borato age como retardador de pega, sendo assim a adição de retardadores de pega na mistura teve resultados negativos na resistência a compressão.

O superfluidificante melhorou a trabalhabilidade e homogeneidade da pasta, mas não teve resultados significativos em relação à resistência à compressão com 28 dias de idade.

Na sequência deste trabalho prevê-se acrescentar ensaios de resistência à compressão com 90 dias de idade, viscosidade, tempo de pega e densidade.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cimentação do CDTN – LABCIM. Os ensaios foram executados com o auxílio de Maria Judite Afonso Haucz, Francisco Donizete Cândido e Jaqueline A.A. Calábria e orientado pela dra. Clédola Cássia Oliveira de Tello.

REFERÊNCIAS

ALVES, L. J. L. **Seleção de uma formulação para tratamento de rejeitos de reator do tipo PWR por cimentação**. Dissertação de Mestrado do programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.

BRASIL. MCT. **CTBI para o desenvolvimento Nacional**. Plano de Ação 2007 – 2010. Brasília: MCT, 2007.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **CNEN-NN-6.09: Critérios de aceitação para deposição de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação**. Rio de Janeiro, 2002.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes**. Vienna: AIEA, 1993, pp. 110. (Technical reports series, 350).

TELLO, C. C. O. **Efetividade das bentonitas na retenção de cério em produtos de rejeitos cimentados**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

THE CHEMICAL ENGINEER'S ROLE IN THE SELECTION OF CHEMICAL ADDITIVES USED IN THE CEMENTATION OF RADIOACTIVE WASTE OF PWR REACTORS

Abstract: *In this research it has been studied the effects of chemical admixtures in the cementation process of radioactive wastes. These additives are used to improve the properties of waste cementation process, both of the paste and of the solidified product. However there are a large variety of these materials that are frequently changed or taken out of the market. Then it is essential to know the commercially available materials and their effects. The tests were carried out with a solution simulating the evaporator concentrate waste coming from PWR nuclear reactors. It was cemented using two formulations, A and B, incorporating higher or lower amount of waste, respectively. It was added chemical admixtures from two manufacturers (S and H), which were: accelerators, set retarders and superplasticizers. The experiments were organized by a factorial design 23. The measured parameters were: the viscosity, the setting time, the paste and product density and the compressive strength. The parameter evaluated in this study was the compressive strength at age of 28 days, is considered essential security issues relating to the handling, transport and storage of cemented waste product. The results showed that the addition of accelerators improved the compressive strength of the cemented products.*

Keywords: *Radioactive waste, cementation and chemical admixtures.*