

ESTUDO DA DIFUSÃO DE CLORETOS EM CIMENTO

Júlio Takehiro Marumo e Luis Filipe C.P. de Lima
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN-CNEN/SP, C.P.11049, São Paulo - Brasil

RESUMO

A durabilidade dos materiais empregados na construção de repositórios de rejeitos radioativos envolve diversos parâmetros que devem ser conhecidos para prever, com certo grau de segurança, a deterioração ao longo do tempo. Neste trabalho estudou-se a difusão de cloretos em amostras de cimento e os dados experimentais obtidos foram estatisticamente tratados, seguindo dois modelos de difusão.

Palavras-chaves: difusão; cimento; cloreto.

ABSTRACT

Durability of engineered barriers in repository environments is related to several parameters which must be identified and studied in order to predict their service life. Penetration of chloride is particularly important. This paper describes and discusses some results obtained from experiments of chloride diffusion in cement samples.

Key words: diffusion; cement; chloride.

INTRODUÇÃO

O gerenciamento de rejeitos radioativos é um tema que vem causando muita apreensão e chamando a atenção dos cientistas, governos e público em geral, principalmente no que tange às técnicas de deposição. É uma tarefa árdua pois as soluções de engenharia, ou seja, os materiais escolhidos ou aqueles que vierem a ser adotados para a contenção desses rejeitos, devem proteger o ecossistema dos danos causados pela radiação por períodos de tempo muito longos, que podem alcançar milhares de anos. É necessário, assim, um estudo sistemático dos parâmetros inerentes à durabilidade dos materiais a serem empregados, para que se possa prever, com suficiente grau de confiança, a sua deterioração ao longo do tempo.

Sabe-se que a durabilidade dos materiais usados na contenção de rejeitos radioativos depende de diversos fatores inerentes ao próprio material e a fatores ambientais, somando-se a estes os efeitos da radiação. Os agentes químicos, entretanto, são os mais expressivos no que diz respeito ao desgaste rápido de um material em contato com a biosfera.

O concreto é um material largamente empregado como barreira de engenharia em repositórios de rejeitos radioativos. Trata-se de um material poroso cuja estrutura pode ser comprometida pela atuação de agentes agressivos e, assim, aumentar a probabilidade de transferência dos radionuclídeos para o meio ambiente. Os cloretos e os sulfatos, íons presentes na natureza ou na própria matéria-prima, são dois agentes importantes que devem ser considerados, atuando deletereamente sobre o concreto, de maneira isolada ou combinados⁽¹⁾. Os cloretos, sob determinadas condições ambientais, atuam sobre a armadura de ferro favorecendo um processo corrosivo^(2,3). A principal

conseqüência é o aumento de volume provocado pela formação de óxido de ferro, ocasionando, portanto, a destruição da estrutura. Os sulfatos reagem diretamente com o cimento formando um produto expansivo, a etringita⁽⁴⁾. Desta forma, alguns dados relativos à vida útil de um repositório de rejeitos podem ser obtidos por meio do estudo da difusão destas espécies e da conseqüente degradação do cimento.

Este trabalho tem como objetivo o estudo preliminar de argamassas com várias composições e para os quais foram determinados os coeficientes de difusão de cloretos e avaliada a influência do sulfato sobre a difusão do cloreto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e métodos de obtenção das amostras. Os corpos-de-prova foram preparados com cimento portland comum (ELDORADO CP II-E-32), areia e água destilada, utilizando-se relação areia/cimento igual a 2 e relações água/cimento (A/C) de 0,4, 0,5 e 0,6. Após mistura completa dos componentes, a argamassa foi transferida para moldes cilíndricos de poliestireno ($\varnothing=3,15\text{cm}$ e $h=9,15\text{cm}$). No total foram realizados sete ensaios (5 somente com cloretos e 2 com cloretos e sulfatos), nos quais foram empregados cinco métodos diferentes de preparação das amostras:

1º método: a argamassa foi transferida para o molde em duas camadas, preenchendo cerca de 75% do seu volume. Cada camada foi levemente compactada introduzindo-se uma espátula odontológica na mistura e aplicando-se cerca de 10 golpes distribuídos aleatoriamente. Os moldes foram fechados com tampa de polietileno e vedados com parafilm. As amostras permaneceram em cura selada por 28 dias a 22°C (ensaio 1).

2º método: a argamassa foi transferida para o molde em três camadas de alturas aproximadamente iguais, preenchendo-o por completo. Cada camada foi compactada com vibrador elétrico, na frequência mínima por 15s, exceto a última que foi compactada manualmente para evitar perda de material. Os moldes foram, então, fechados com uma placa de vidro e massa de calafetação e, em seguida, foram submetidos a um movimento giratório, para homogeneização, em torno de um eixo horizontal por um período de 24 horas, a uma frequência de 12 rpm. Após esse período, as amostras permaneceram nos moldes por 28 dias, a uma temperatura de 22°C (ensaio 2).

3º método: semelhante ao anterior diferindo no tempo de compactação (3s) e no método de cura. Após a homogeneização de 24 horas, as amostras foram desmoldadas, transferidas para recipientes de polietileno e cobertas com areia saturada com água (cura úmida). Os recipientes foram selados e permaneceram nesse estado por 28 dias (22°C) (ensaio 3).

4º método: semelhante ao anterior, diferindo apenas na compactação, realizada manualmente, por meio de golpes leves na parede do molde (ensaios 4 e 5).

5º método: semelhante ao primeiro, diferindo no tipo de cura. Neste caso empregou-se a cura úmida. (ensaios 6 e 7).

Após o período de cura, as amostras foram, então, cortadas na região central, com cortadeira metalográfica de precisão, obtendo-se discos com espessuras de aproximadamente 0,3 e 0,5cm. Após o corte, as superfícies dos discos foram lixadas para corrigir as imperfeições.

Métodos de análise dos dados. A difusão de cloretos foi realizada utilizando-se o método descrito por Page et al. (2). As células de difusão são compostas por dois compartimentos de aproximadamente 100 cm³ de capacidade entre os quais foram colocadas as amostras de cimento. Em um dos compartimentos, que permaneceu fechado até o término do ensaio (compartimento 1), foi colocada uma solução 1M de cloreto de sódio preparada com solução saturada de hidróxido de cálcio. O outro compartimento (compartimento 2) foi preenchido sempre com solução saturada de hidróxido de cálcio. Todas as células foram mantidas à temperatura de 22°C. A influência do sulfato na difusão de cloreto foi estudada em dois ensaios, colocando-se uma solução contendo 58,5g/L (1M) de cloreto de sódio e 71g/L (0,5M) de sulfato de sódio preparada com solução saturada de hidróxido de cálcio.

Para a determinação da concentração de cloretos, as soluções do compartimento 2 foram periodicamente removidas por sucção e, imediatamente transferidas para erlenmeyers de 50 cm³ de capacidade, com o auxílio de uma bomba de vácuo. As amostras foram, então, pesadas, tratadas com 1 cm³ de ácido nítrico concentrado e aquecidas a 100°C, até redução a cerca de ¼ do seu volume inicial. Após o resfriamento, foram neutralizadas por titulação com hidróxido de sódio 2M e alaranjado de metila como indicador, e a elas adicionada solução aquosa contendo 17,69mg de cloreto. A concentração de cloretos foi determinada pelo método de Mohr (5), sendo a amostra titulada com

solução de nitrato de prata 0,05M na presença do íon cromato.

De um modo geral, os experimentos de difusão devem ser realizados até que o estado estacionário seja alcançado. Isto é verificado graficamente pela porção linear dos dados experimentais, cuja inclinação e intersecção com o eixo das abscissas (tempo) fornecem o coeficiente de difusão, D. Lee et al. (6), entretanto, aperfeiçoaram esta técnica e propuseram outra, chamada de Modelo de Difusão de Período Duplo (MDPD). No primeiro caso, utiliza-se uma regressão linear simples e, no segundo, aplica-se o método de Marquardt para minimização do χ^2 . Neste trabalho, os resultados foram tratados da seguinte maneira: empregou-se, primeiramente, o método descrito por Lee et al. e, nos casos em que isto não foi possível, aplicou-se a regressão linear simples.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os valores dos coeficientes de difusão calculados por regressão linear e/ou pelo modelo de período duplo. D1, D2, D3 e Di* são os coeficientes de difusão calculados por regressão. Di é o coeficiente de difusão calculado pelo MDPD.

Tabela I: Coeficientes de difusão obtidos a partir dos resultados dos ensaios.

ENSAIO	D x 10 ³ (cm ² /d)	RELAÇÃO A/C					
		0,4		0,5		0,6	
		L* (mm)		L* (mm)		L* (mm)	
		3	5	3	5	3	5
1	D1	4,86	2,85	6,96	4,75	7,74	7,70
	D2			5,40		6,50	6,70
	Di	4,81					
2	D1	3,67		4,21	4,19	4,66	4,14
	D2	2,74		2,68	3,49	3,85	
	D3	1,71		2,09	2,63	3,06	
	Di		2,14	4,46	3,99	4,65	3,99
	Di'		1,41		2,73	2,98	
3	D1	2,12	1,16	3,41	3,47	8,98	6,93
	D2	1,41		2,07	2,68	6,10	4,85
	D3			1,23		3,98	3,12
4	D1	2,11		4,86	3,30	2,72	3,44
	Di		1,90			2,61	
5**	D1	0,69	1,92	1,12	1,53	2,51	4,77
	D2	0,52		0,90		1,02	2,78
	D3			0,74			
6	D1	1,50		3,33	2,31	3,30	4,77
	D2			2,49		2,43	
	D3					1,72	
	Di	1,56	1,51		2,40		
7**	D1	0,81	0,62	1,09	1,13	5,15	4,67
	D2	0,48		0,67	0,75	2,83	2,90
	D3					1,72	1,97

(*) Espessura da amostra

(**) Difusão de cloretos na presença de sulfatos.

Observação: As amostras empregadas nos ensaios 4 e 5 foram retiradas de um mesmo corpo-de-prova, bem como as utilizadas nos ensaios 6 e 7.

Para ilustrar a análise dos dados, foram selecionadas duas das quarenta e duas curvas experimentais obtidas. Estas curvas, correspondentes aos ensaios 1 ($A/C=0,4$; 3mm) e 2 ($A/C=0,6$; 3mm), estão apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Para a análise dos dados referentes à curva da Fig.1 foi possível aplicar os dois métodos, já para os da curva da Fig.2, somente o de regressão linear permitiu um melhor ajuste.

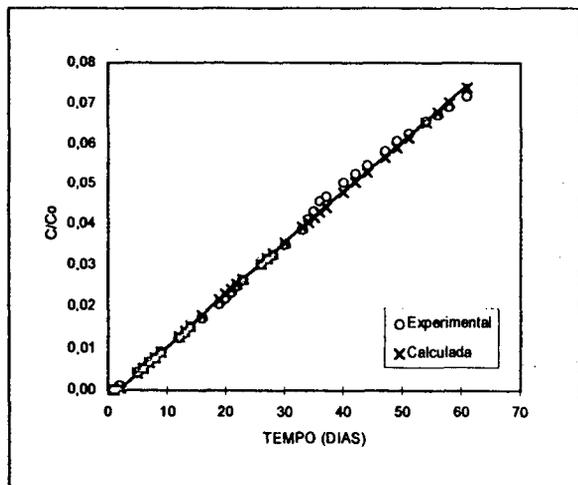


Figura 1: Comparação das concentrações relativas calculadas pelo MDPD com as medidas, para a difusão do cloreto em amostras de cimento com $A/C=0,4$ e espessura de 3mm (Ensaio 1).

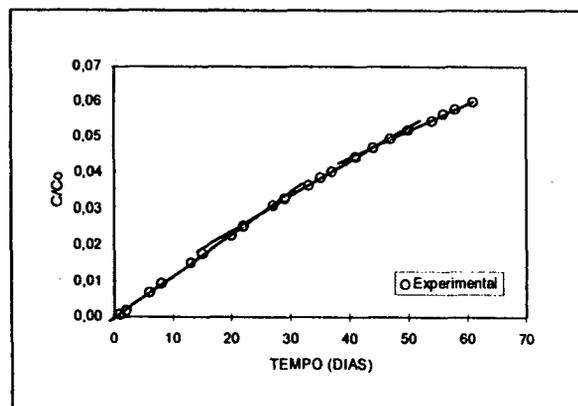


Figura 2: Ajuste das concentrações relativas pelo método de regressão linear com as medidas, para a difusão do cloreto em amostras de cimento com $A/C=0,6$ e espessura de 3mm (Ensaio 2).

A primeira constatação ao avaliar os dados da Tabela I é que foi possível utilizar o MDPD somente em 25% dos resultados. É importante notar que as curvas referentes aos ensaios na presença de sulfatos não puderam ser analisadas por este método.

Para analisar os dados da Tabela I, inicialmente de forma qualitativa, levou-se em consideração a variação de D em função do tempo, da relação A/C , da espessura da amostra e da presença de sulfato. Considerando os ensaios sem sulfato durante o período observado, em 17 experiências (57%), incluindo todas as do ensaio 4, ele se manteve constante, diminuindo uma ou duas vezes nas 13 restantes. O fato de ter havido mudanças no D em cerca de 60% dos ensaios e, sabendo-se que a microestrutura evolui continuamente, significa que a alteração na microestrutura nem sempre afeta a difusão.

Os resultados apresentados na Tabela I mostram um aumento de D em função da relação A/C nos ensaios 1(3 e 5mm), 2(3 e 5mm), 3(3 e 5mm), 4(5mm), 5(3mm), 6(5mm) e 7(3 e 5mm). No ensaio 6/3mm, o aumento é verificado somente entre as amostras de $A/C=0,4$ e $0,5$. Pode-se afirmar, então, que 70% dos casos confirmaram essa tendência. O resultado concorda plenamente com a literatura e este comportamento é normalmente associado à porosidade (permeabilidade), que aumenta com a relação A/C ^(7,8).

Quanto à influência da espessura, observou-se uma diminuição de D com o aumento da espessura em 12 das 15 experiências realizadas sem sulfato, ou seja, 80%. Lehtikoinen et al.⁽⁹⁾ estudaram o efeito da espessura em experimentos de difusão e obtiveram resultados semelhantes.

Por último, para avaliar a influência do sulfato deve-se comparar os ensaios 4/5 e 6/7. A diferença entre os corpos-de-prova do 1º grupo (ensaios 4 e 5) e do 2º (6 e 7) reside no fato de que somente o primeiro foi homogeneizado após a compactação. Nota-se que a presença de sulfato tem uma influência marcante no D . Das 12 experiências, 7 (60%) apresentaram diminuição de D . Se nos restringirmos às relações $A/C=0,4$ e $0,5$, este percentual aumenta para cerca de 90%, excetuando-se apenas o ensaio 5 ($A/C=0,4$; 5mm). Já nas amostras com $A/C=0,6$, ou não houve variação ou foi constatado um aumento de D . É importante notar que na maioria dos casos em que houve diminuição de D , esta foi superior a 50%, chegando a atingir quase 80% (ensaios 4/5, $A/C=0,5$; 3mm). Quanto à variação de D com o tempo, a presença de sulfato fez aumentar em 60% o número de experiências com esta variação. A diminuição importante de D para as amostras com sulfato em relação às sem sulfato (0,4 e 0,5) poderia ser associada à redução da taxa de ingresso do cloreto devido à presença de sulfato⁽¹⁾. No entanto, isto não se verificou para as amostras com $A/C=0,6$, o que indica que deve haver uma relação com a porosidade. Em relação ao aumento (60%) do número de ensaios com variação de D em função do tempo, é conhecido o fato de que pode haver formação de etringita nos poros⁽⁴⁾, dificultando a difusão do cloreto.

Entre as amostras que não foram homogeneizadas (1 e 6) foi verificada uma diminuição nos valores de D para aquelas que permaneceram sob

cura úmida (areia) por 28 dias. De fato, as reações de hidratação podem proceder satisfatoriamente apenas sob condições de saturação; o que não ocorreu no ensaio 1. Segundo Metha⁽⁷⁾, as reações praticamente cessam quando a pressão de vapor d'água nos capilares cai abaixo de 80% da umidade de saturação. Isto, conseqüentemente, afeta a resistência/porosidade das amostras. Isto também foi observado no ensaio 4 quando comparado ao 1.

A homogeneização aumentou o processo difusivo, como pode ser observado, comparando-se os ensaios 4 e 6. No entanto, ao se comparar os ensaios 1 e 4, verifica-se que os coeficientes são maiores no primeiro, ou seja, nas amostras que não foram postas em cura úmida. Isto demonstra que o fator mais importante para a alteração de D é o processo de cura. Este comportamento também foi observado entre as amostras que foram compactadas por vibração (2 e 3), nas relações A/C=0,4 e 0,5 (3mm). Para as amostras com relação A/C=0,6 houve um aumento de D naquelas submetidas ao maior tempo de vibração (15s).

CONCLUSÕES

Das experiências de difusão do cloreto em amostras de cimento com 2 espessuras e diversas relações A/C, pode-se concluir que:

- i) Em cerca de 60% das experiências o D se manteve constante, diminuindo nas outras experiências.
- ii) Houve aumento de D com um aumento da relação A/C em 70% dos casos avaliados.
- iii) Em 80% das experiências houve diminuição de D com o aumento da espessura.
- iv) A cura tem uma influência na difusão, sendo que a cura úmida diminui o D.
- v) A presença de sulfato influencia de forma importante a difusão do cloreto, primeiramente, diminuindo o valor de D e, em segundo lugar, fazendo com que ele passe a diminuir ao longo do tempo, cerca de 60% em ambos os casos.

REFERÊNCIAS

- (1) FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J.; PHILIPSE, K.E. Durable concrete for a waste repository measurement of ionic ingress. In: Proc. of 13^o SYPOSIUM SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT, Boston, p.129-142, 1989.
- (2) PAGE, C.L.; SHORT, N.R.; EL TARRAS Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. Cement and Concrete Research, v.11, p.395-406, 1981.
- (3) LAMBERT, P.; PAGE, C.L.; SHORT, N.R. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes containing pure cement mineral. British Ceramic Proceedings, n.35, p.267-276, 1984.
- (4) DJANIKIAN, G.J. Cimentos resistentes a sulfatos. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, USP, 1980.
- (5) VOGEL, A.I. Análise Inorgânica Quantitativa. 4^a ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1981.
- (6) LEE, C.H.; TENG, S.P. A dual period diffusion model for measuring diffusion parameters. Waste Management, v.13, p.15-24, 1993.

(7) METHA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concrete: Structure, properties and materials. 2nd ed, New Jersey, ed. Prentice Hall, 1993.

(8) NEVILLE, A.M. Properties of concrete. 2nd ed. New York, Pitman Publishing, 1973.

(9) LEHIKONEN, J.; UUSHEIMO, K.; VALKIAINEN, M. The effect of thickness in the through-diffusion experiment. Espoo, Technical Research Centre of Finland. VTT Tiedotteita, Meddelanden, Research Notes 1556, ISBN 951-38-4490-0, 1994.