

ESTUDO DA DIFUSÃO DE CLORETOS EM CIMENTO E SUA DEGRADAÇÃO EM MEIOS AGRESSIVOS.

Júlio T. 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, foram estudadas a difusão de cloretos e a degradação causada por sulfatos em amostras de cimento, sendo apresentados alguns resultados preliminares obtidos.

1. 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 adotados 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, podendo 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 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, ions 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, associados a certas condições ambientais, atuam sobre a armadura de ferro formando um processo corrosivo [2,3]. A principal consequência é o aumento de volume provocado pela formação de óxido de ferro, ocasionando, portanto, destruição da estrutura. Os sulfatos também agem negativamente sobre o concreto, reagindo diretamente com o cimento e 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 e da degradação do cimento.

Este trabalho tem como objetivo o estudo preliminar de argamassas com várias composições e para as quais foram determinados o coeficiente de difusão de cloretos e avaliada a influência do sulfato sobre a resistência mecânica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

Os corpos-de-prova foram preparados com cimento portland comum, 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 (poliestireno) e prismáticos (PVC).

Os moldes cilíndricos ($\varnothing=3,15\text{cm}$ e $h=9,15\text{cm}$) foram utilizados na preparação de corpos-de-prova a serem utilizados no ensaio de difusão. Os moldes foram preenchidos até cerca de 2/3 do seu volume, fechados com tampa de polietileno e vedados com fita teflon. Os moldes permaneceram selados por um período de 28 dias, à temperatura ambiente. Após a cura, as amostras foram desmoldadas e cortadas na região central, com serra metalográfica, obtendo-se discos com espessuras de 0,3 e 0,5cm.

Os moldes prismáticos foram utilizados para a obtenção de corpos-de-prova de $1 \times 1 \times 6\text{cm}^3$, destinados aos ensaios com sulfatos. Após o preenchimento com argamassa, os moldes foram cobertos com pano úmido e embalados em embalagens de polietileno, para evitar perda de água durante o processo de endurecimento. Após 24 horas, as amostras foram desmoldadas e transferidas para uma câmara úmida, permanecendo por um período de 28 dias, à temperatura ambiente.

2.2. MÉTODOS

A difusão de cloretos foi avaliada através do método descrito por Page et al. [2]. Utilizou-se células de difusão, 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 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. Periodicamente, as soluções foram removidas para a determinação da concentração de cloretos. Todas as células foram mantidas à temperatura de 22°C

As soluções do compartimento 2 foram 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 1cm³ de ácido nítrico concentrado (para dissolver o carbonato de cálcio formado) e aquecidas a 100°C, até a redução a cerca de 1/4 do seu volume inicial. Após o resfriamento, as amostras foram neutralizadas por titulação com solução de hidróxido de sódio 2M e alaranjado de metila como indicador, e a elas adicionadas 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 na presença do íon cromato.

Os cloretos que atravessam a amostra e passam para o compartimento B, ocasionam um fluxo (J) dado pela expressão:

$$J = \frac{V}{A} \frac{dC_2}{dt} = \frac{D}{L} (C_1 - C_2) \left(\frac{\text{moles}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right) \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão do cloreto (cm² s⁻¹), V o volume da solução no compartimento B (cm³), A a área do disco (cm²), L a espessura do disco (cm) e C₁ e C₂ as concentrações das soluções (moles cm⁻³) nos compartimentos 1 e 2, respectivamente.

A integração da equação 1 entre o instante inicial, t₀, e t, fornece:

$$\ln \left(1 + \frac{C_2}{C_1 - C_2} \right) = \frac{DA}{VL} (t - t_0) \quad (2)$$

Fazendo-se C₁ - C₂ = C* e, como C₂ << C₁, obtem-se:

$$\frac{C_2}{C^*} = \frac{DA(t - t_0)}{VL} \quad (3)$$

Assim, D pode ser calculado pela inclinação da reta de C²/C* versus t.

O método de Koch e Steinegger [6], com algumas modificações, foi usado para avaliar o ataque do cimento pelos sulfatos, por ser mais prático, mais rápido e pouco dispendioso. O nosso método pode ser dividido em duas partes. Na primeira, as amostras desmoldadas são submetidas a uma cura úmida ou submersa, durante três semanas. A etapa subsequente consiste na submersão em solução de sulfatos por períodos de duas a oito semanas, seguida dos diversos ensaios mecânicos de flexão. A resistência aos sulfatos é avaliada pelo consumo de SO₄⁻² na solução e/ou pelo índice de resistência química (R_t) verificada após intervalos de imersão. R_t é dado pela expressão:

$$R_t = \frac{R \text{ dos prismas na sol. agressiva}}{R \text{ dos prismas na água}} \quad (4)$$

onde R é a resistência à flexo-tração.

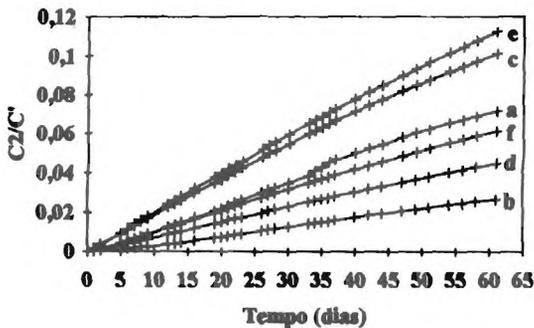
Neste trabalho foram empregadas soluções de sulfato de sódio com concentrações que variaram de 0,005 a 0,5M. Após a imersão, as amostras de cimento foram rompidas numa máquina INSTRON. Foram utilizadas três amostras para cada período de imersão nas soluções de sulfato e cinco amostras imersas em água destilada.

A absorção do íon sulfato também foi observada durante os períodos de imersão. A concentração de sulfatos foi determinada pelo método turbidimétrico [7], utilizando-se um espectrofotômetro MICRONAL mod. B342 II.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RESULTADOS

A Figura 1 mostra os resultados obtidos com as amostras de cimento, nos ensaios de difusão.



a-0,4; 0,295cm b-0,4; 0,468cm c-0,5; 0,288cm
d-0,5; 0,485cm e-0,6; 0,295cm f-0,6; 0,525cm

Figura 1. Difusão de cloretos em argamassas com diferentes formulações e espessuras.

A Tabela 1 apresenta os valores dos coeficientes de difusão, calculados a partir da equação 3.

Tabela 1. Coeficientes de difusão (D) do cloreto nas amostras de cimento.

A/C	L (cm)	V (cm ³)	Dx10 ⁸ (cm ² /s)
0,4	0,295	97,86	4,75
0,4	0,468	98,45	2,64
0,5	0,288	97,68	7,61
0,5	0,485	97,17	5,21
0,6	0,295	98,80	8,36
0,6	0,525	98,75	7,86

A Figura 2 mostra os valores dos índices de resistência química obtidos com as amostras prismáticas, após os períodos de imersão nas soluções 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 e 0,5M de sulfato de sódio.

A maior absorção de sulfatos ocorreu para as concentrações mais elevadas e, de maneira geral, a absorção foi mais acentuada nas duas primeiras semanas.

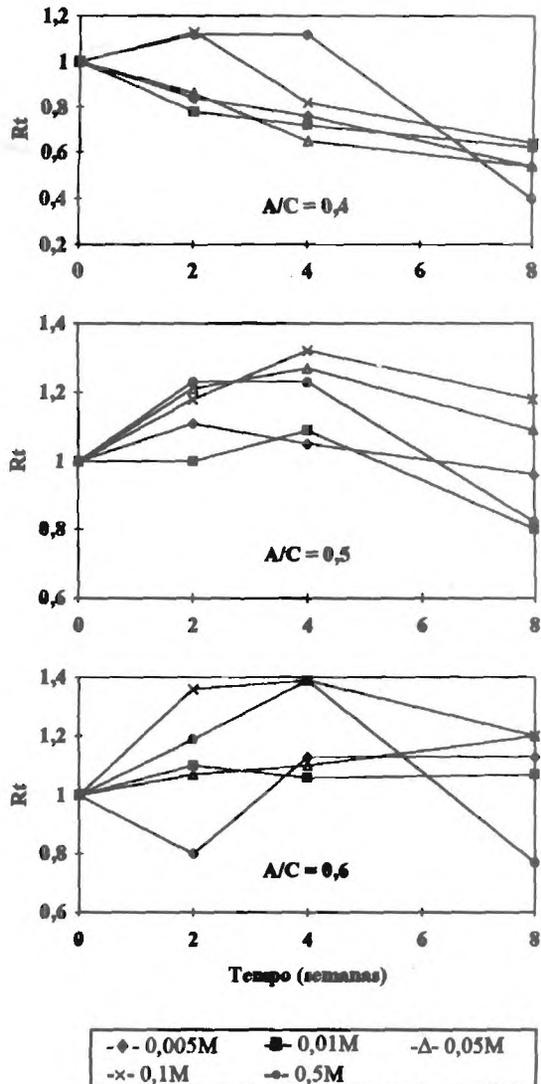


Figura 2. Variação da resistência química em função do tempo, dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfato de sódio, para três relações A/C.

3.2. DISCUSSÃO

3.2.1. DIFUSÃO DE CLORETOS

As curvas apresentadas na Figura 1 mostraram uma variação monotônica da concentração de cloretos

que se difundiram através das amostras durante o intervalo de tempo considerado. Apesar disto, apenas as duas de menor inclinação apresentaram um comportamento linear, enquanto que as demais, a partir de certo ponto, mostraram uma diminuição da inclinação. Isto evidencia uma diminuição no coeficiente de difusão e, portanto, uma maior dificuldade de difusão do cloreto. Pode-se constatar ainda, a partir da Tabela 1, que os coeficientes de difusão aumentaram, tanto com a relação A/C, como com a diminuição da espessura. O primeiro resultado concorda com a literatura e este comportamento é normalmente associado à porosidade, que aumenta com a relação A/C [2]. No segundo caso, a presença de C₃A no cimento possibilita a reação com o cloreto, que deixaria de participar do processo difusivo, diminuindo assim o coeficiente de difusão, das amostras mais espessas.

3.2.2. ATAQUE POR SULFATOS.

A resistência química dos corpos-de-prova submetidos ao ataque por sulfato de sódio, apresentou comportamento distinto em função da razão A/C e, também, para uma mesma razão, em função da concentração de sulfato, Figura 2. Apesar disto, as curvas correspondentes às concentrações inferiores, para uma dada relação A/C, apresentaram comportamentos similares. Uma exceção foi o valor da resistência química para duas semanas de imersão na curva correspondente a 0,005M e A/C = 0,6. As maiores variações da resistência foram observadas nas amostras que absorveram maiores quantidades de sulfato.

A relação A/C que propiciou a maior diminuição na resistência química após as oito semanas foi a de 0,4.

4. CONCLUSÕES

- Os resultados de difusão de cloreto no cimento utilizado confirmam os dados da literatura: aumento do coeficiente de difusão com a relação A/C e, com a diminuição da espessura.

- A penetração de sulfato no cimento altera a resistência química, cuja variação é mais acentuada para as amostras menos porosas.

5. REFERÊNCIAS

[1] FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J.; PHILIPSE, K.E., Durable Concrete for a Waste Repository Measurement of Ionic Ingress. Proc. 13^o

Symposium 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] KOCH, A.; STEINEGGER, H., Ein Schnellprüfverfahren für Zement auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. Zement Kalk Gips, 13(7): 317-324, Jul. 1960.

[7] COMPANHIA de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Determinação de Sulfatos em Águas. Método de Ensaio L.S. 191, Out. 1988.

SUMMARY

This paper describes results obtained from preliminary studies of chloride diffusion and sulphate attack, both in cement samples. This investigation will contribute to the evaluation of the durability of engineered barriers applied to radioactive waste repositories.