

Aplicação da química de radiação à questões tecnológicas do cimento relacionadas ao desenvolvimento de repositórios de rejeitos radioativos do modelo borehole

^aUrbani, G. L.; ^bFranco, M. K. K. D.; ^bYokaichiya, F.; ^bVicente, R.

^agustavourbani@icloud.com

^aUniversidade Federal do ABC, ^bInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Resumo

Resíduos radioativos são usualmente descartados em repositórios do tipo borehole ou de superfície. Por questões de segurança, devem ser depositados em tambores e cobertos por cimento na sua destinação final. A radiação gama proveniente dos resíduos radioativos interage com a água livre da pasta de cimento e causa o fenômeno da radiólise. Essa interação que decompõe a água da pasta de cimento é estudada pela academia científica e ainda não é um consenso se a mesma afeta a resistência do concreto ou não. Para um melhor entendimento dessa questão, nesse estudo um modelo teórico simples é sugerido para quantificar a porcentagem da água que sofre radiólise e se essa perda é suficiente para afetar a resistência da barreira de cimento. O resultado indica que a quantidade de água perdida neste processo não é suficiente para diminuir a resistência do concreto. O modelo proposto foi aplicado para verificar os resultados experimentais, utilizando as condições iniciais expostas na literatura existente, com o propósito comparação e discussão sobre o fenômeno da radiólise.

Palavras-chave: Cimento; modelo; radiólise; resíduo radioativo.

Introdução

Materiais cimentícios são componentes comuns na engenharia de barreira para isolamento de resíduos radioativos no seu repositório final. Entender os efeitos da radiação no longo prazo é uma questão importante no que tange a segurança. Diferente da engenharia civil, o longo prazo nesse cenário pode significar milhares de anos (Ferreira, 2016). A radiação pode decompor as moléculas de água presente na pasta de cimento através do fenômeno da radiólise, e em sinergia com outros fatores pode afetar negativamente a composição do cimento e sua microestrutura, e por fim prejudicar seu tempo de vida útil. Bouniol & Bjergbakke (2008) apontam que a radiólise ocorre na ordem de 10^{-7} s após o contato da radiação com a água, decompondo-a nos produtos primários H_2 , OH^- , H_2O_2 , que são uniformemente distribuídos na solução. Os autores também pontuam que a água da massa de cimento hidratada, que foi decomposta pela radiação, pode afetar tanto diretamente a estrutura do material como indiretamente, pois os produtos da decomposição citados anteriormente são espécies químicas reativas.

Procurando entender se a radiólise afeta a resistência mecânica do cimento, diferentes autores buscaram empiricamente responder essa questão e encontraram diferentes respostas. Sommers (1969), Soo & Milian (2001), Kitsutaka (2010), Vodák *et al.*, (2005), Bar-Nes (2008) apresentaram

artigos com resultados de que há um decréscimo na resistência do cimento, enquanto Mobasher (2015), Kontani *et al.*, (2012), Soo & Milian (2001) e Sommers (1969) obtiveram resultados de que a radiólise da água não afeta ou aumenta a resistência da pasta de cimento. Em geral, os experimentos consistiam em manter uma parcela de corpos de prova não irradiados para usar como controle e colocar a outra parcela submetida a doses de radiação durante um período controlado. Por fim submeteu-se as amostras a ensaios de compressão axial e comparou-se os resultados obtidos dos corpos de prova de controle e os que foram submetidos a radiação. Além disso, Kontani *et al.*, (2012) também mediu a quantidade de água perdida das amostras irradiadas. Devido à divergência de resultados entre os autores, um modelo teórico para melhorar o entendimento do assunto se fez necessário.

Material e Métodos

Considerando que todas as abordagens nos artigos publicados são quase todas totalmente experimentais, uma abordagem teórica se mostrou uma alternativa para se propor um cálculo do número de moléculas de água que podem ser quebradas pela energia depositada da radiação na pasta de cimento, e que podem ter papel na mudança da composição da pasta de cimento, afetando a estrutura do material e a eventual perda da resistência mecânica.

Essa abordagem utiliza um modelo simplificado da radiólise, que considera somente: a energia absorvida, a proporção de água/cimento na pasta, a energia de ligação entre o átomo de hidrogênio e oxigênio da molécula de água ou a energia média perdida pela radiação para criar pares de radicais químicos, enquanto viaja através da matéria. Essas premissas foram baseadas na abordagem apresentada por Ferreira (2016) em sua tese para descrever como a radiólise impacta na massa de cimento. O primeiro método é apresentado na seção 2.1 e o segundo na seção 2.2.

Em ambos os modelos é assumido que: a) 100% da energia absorvida é usada para quebrar as ligações covalentes H-OH da molécula da água; b) não há uma recombinação imediata das ligações quebradas para recriar a molécula de água. Vale ressaltar que o tempo de exposição não é abordado neste modelo.

A primeira hipótese é uma simplificação razoável considerando que a água é parte da estrutura hidratada do cimento e suas ligações são mais fáceis de serem quebradas do que as demais, resultando em um dano maior por unidade de energia depositada. A segunda também é uma hipótese conservadora dado que maximiza qualquer efeito esperado devido a não reparação das moléculas de água durante a irradiação. Entretanto, quando a dose de radiação absorvida no cimento excede a energia de ligação de todas as moléculas de água presentes, isso é, quando a água sofre radiólise completa, as únicas possibilidades para explicar são que: parte da energia depositada

no material foi gasta quebrando ligação de outras moléculas ou a energia foi gasta quebrando as moléculas de água que foram recombinadas.

Energia de ligação das moléculas de água

A energia média necessária para quebrar a ligação H-OH na água é $497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Uma amostra de cimento hidratado irradiada com uma dose total absorvida de 1 MGy, energia utilizada exclusivamente para quebrar as ligações H-OH, tem o número de moléculas dissociadas de água (n) definidas por $[n = E_R/E_B]$ onde E_R é a energia depositada por radiação, equivalente a uma dose absorvida de 1 MGy, ou seja, $1 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ de pasta de cimento, e E_B é a energia necessária para quebrar a ligação H-OH de 1 mol de água (Lehninger, 2015).

Portanto, o número de moles dissociados de água em um quilograma de pasta de cimento, quando a radiação ionizante deposita 1 MJ de energia, que é usado para quebrar as ligações da molécula de água, é $n = 1 \times 10^6 \text{ (J}\cdot\text{kg}^{-1}) \div 497 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \cong 2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de pasta de cimento. O número de moles de água (N) por 1 kg de pasta de cimento é definido por $N = m_w/M_w$, onde m_w é a massa de água e M_w é a massa molar de água ($0,18 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Uma pasta de cimento típica pode ter uma relação água/cimento de 0,35 e, portanto, neste caso, a massa de água na pasta de cimento pode ser calculada por: $m_w + m_c = 1 \text{ kg} \frac{m_w}{m_c} = 0,35 \rightarrow m_w \cong 270 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $N = 14,4 \text{ mol (água)/kg}$ (pasta de cimento).

Assim, 1 MGy de energia absorvida dissocia $\cong 2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \div 14,4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \cong 0,14$ ou 14% das moléculas de água, por radiólise. De acordo com Kontani *et al.*, (2012) a radiólise decompõe a água não ligada quimicamente contida na pasta de cimento. Tem-se também os resultados de Prochoń e Piotrowski (2016), que indicam que a água quimicamente não ligada compõe cerca de 22% da água total no concreto, independentemente das proporções água/cimento utilizada no processo de produção. Com isso, as doses de radiação de magnitude de $1 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ de energia absorvida, dissocia aproximadamente, 1/5 da água quimicamente não ligada da pasta de cimento, e, portanto, não são esperadas mudanças significativas na estrutura da mesma.

Energia perdida para criar um par de íons

Enquanto a radiação ionizante viaja através da matéria, a energia é transferida aos elétrons que causam a ruptura de ligações químicas, e cada ruptura dá o lugar a um par de íons. Assumindo novamente que apenas as moléculas de água são decompostas e que essas ligações quebradas não são recombinadas, ambas as suposições conservadoras, que maximizam os efeitos esperados na pasta de cimento, e assumindo que a perda de energia média de uma baixa radiação de transferência de energia linear passando através da água líquida para provocar ionização é de 38 eV (Pimblott e

Mozumder, 1991), segue-se que o número de pares de íons (n) formados quando se deposita 1 MGy de dose de radiação na pasta de cimento é (Equação 1):

$$n = \frac{D}{E_L} = 1,6 \times 10^{23} \times \frac{\text{pares}}{\text{kg}} \quad (1)$$

Onde: D é a dose absorvida e E_L é a perda de energia por par de íons formados na interação da radiação com a matéria. Considerando que a massa de água em um quilograma de pasta de cimento com uma relação água/cimento igual à 0,35 é de 0,26 kg, como mostrado na seção 2.1, o número total de moléculas de água na pasta irradiada é obtido de $N = m_w/M_w \cdot N_A$, onde m_w é a massa de água, M_w é a massa molar de água e N_A é o número de Avogadro. Assim, o número de moléculas de água em 1 kg de pasta de cimento é $8,7 \times 10^{24}$ e a fração de moléculas de água que formam pares de íons, quando 1 MGy de energia é absorvida na pasta de cimento, é de 2%.

Resultados e Discussão

Os modelos apresentados na metodologia preveem que a dose absorvida, sejam altas ou baixas, afetam proporcionalmente a resistência mecânica da pasta, desde que toda a água quimicamente não ligada seja perdida por radiólise e as moléculas de água que constroem a estrutura do cimento hidratado começam a ser consumidas. No entanto, os resultados publicados discordam desta conclusão, assim como eles estão em desacordo um com o outro.

A comparação dos resultados acima com os resultados publicados mostra que outros fatores como aumento de temperatura e pressão, penetração da água e ataque de íons (Ferreira, 2016), que não a radiólise, podem estar desempenhando um papel nos valores de redução da força mecânica. A tabela 1 é um resumo dos resultados das publicações citadas e um confronto com os resultados dos modelos exibidos no item anterior.

Tabela 1. Efeitos reportados e esperados da fração de moléculas de água quebradas por radiólise.

Autor Citado	Dose Absorvida (MGy)	água/cimento proporção	Alterações relatadas na resistência mecânica	Fração esperada de moléculas de água quebradas por radiólise (%)	
				Modelo 1	Modelo 2
1.Sommers (1969)	100	0,35	Nenhum	211	1413
2.Kontani <i>et al.</i> , (2012)	26,4	0,3	Nenhum	48	323
3.Soo & Milian (2001)	10	0.35	Nenhum	21	141
4.Mobasher (2015)	4,77	0.35	Aumenta	10	67
5.Sommers (1969)	1000	0,26	Diminui	2114	14129
6.Kitsutaka (2010)	13	0,5	Diminui	14	96
7.Vodák <i>et al.</i> , (2005)	0.5	0,26	Diminui	1	7
8.Bar-Nes (2008)	10	0,3	Diminui	18	122
9.Soo & Milian (2001)	0,1	0,26	Diminui	0.2	1.4

De acordo com os 4 primeiros estudos dos 9 apresentados na Tabela 1, têm-se que a radiólise não possui papel na diminuição da resistência mecânica. Por outro lado, os outros artigos registram perda de força mecânica em amostras de pasta de cimento irradiadas com doses da magnitude de 1 MGy, e assim atribuem as alterações no material irradiado à radiólise.

Com o modelo aplicado, frações acima de 100% implicam que todas as moléculas de água são quebradas e pelo menos parte delas devem recombinar e quebrar novamente para dar conta da energia depositada. Uma suposição é que a energia de radiação é consumida para quebrar outras moléculas que prontamente se recombinem, gerando calor no processo que é perdido por convecção, transmissão ou radiação, sem produzir efeitos na estrutura.

É razoável supor que os efeitos observados provavelmente resultam da ação de outros fatores, como por exemplo, a perda de água por evaporação. Neste caso, ainda é importante entender o que acontece com as amostras irradiadas em que a energia absorvida seria suficiente para transformar toda a água em gases de hidrogênio e oxigênio via radiólise. Esta questão seria resolvida por um exame cuidadoso da estequiometria de gases radiolíticos e as frações de água em cada estado na pasta, como água quimicamente ligada, água adsorvida nos poros e água livre nos poros.

Considerações Finais

Por fim, esses modelos, embora muito simplificados e conservadores, visando o pior cenário, sugerem que a maioria dos resultados de perdas mensuráveis de resistência mecânica em pastas de cimento irradiada são atribuídas a outros fatores ambientais, em sinergia ou não com a radiólise da água. O artigo também aponta para a importância da continuação dos estudos deste fenômeno, como por exemplo, realizar uma análise precisa da estequiometria de gases radiolíticos e das frações de água em cada estado na pasta – água quimicamente ligada, água adsorvida nos poros e água livre nos poros – para um bom entendimento da influência da radiólise na pasta de cimento, a fim de se obter uma proteção ao meio ambiente e as futuras gerações.

Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq/CNEN pelo auxílio financeiro para realização deste projeto.

Referências Bibliográficas

BAR-NES, G., KATZ, A., PELED, Y. & ZEIRI, Y. (2008). The combined effect of radiation and carbonation on the immobilization of Sr and Cs ions in cementitious pastes. *Materials and Structures*, 41, 1563-1570. DOI: 10.1617/s11527-007-9348-4.



- BOUNIOL, P. & BJERGBAKKE, E. (2008). A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. *Journal of Nuclear Materials*, 372, 1-15. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.10.004.
- FERREIRA, E. G. A. (2017). Descriptive modeling of the behavior of Portland cement in the environment of a repository for radioactive waste. 219 p. Thesis. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP.
- KITSUTAKA, Y., & MATSUZAWA, K. (2010). The effect of gamma radiation on the fracture properties of concrete. *Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures – Recent Advances in Fracture Mechanics of Concrete*, 7, 01-09.
- KONTANI, O., ICHIKAWA, Y., ISHIZAWA, A., TAKIZAWA, M., & SATO, O. (2012). Irradiation Effects on Concrete Structures. *International Symposium on the Ageing Management & Maintenance of Nuclear Power Plants*, 4, 173-182. DOI: 10.1002/9781118536254.ch27.
- LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., & COX, M. M. (2013). *Lehninger principles of biochemistry*. New York, NY: W.H. Freeman.
- MOBASHER, N., BERNAL, S., KINOSHITA, H., SHARRAD, C., & PROVIS, J. (2015). Gamma irradiation resistance of an early age slag-based cement matrix for nuclear waste encapsulation. *Journal of Materials Research*. 30. 1593-1571. DOI: 10.1557/jmr.2014.404
- PROCHOŃ, P., & PIOTROWSKI, T. (2016). Bound water content measurement in cement pastes by stoichiometric and gravimetric analyses. *Journal of Building Chemistry*, 1, 18-25. DOI: 10.17461/j.buildchem.2016.103
- PIMBLOBB, S.M., & MOZUMDER, A. (1991). Structure of electron tracks in water – 2. Distribution of primary ionizations and excitations in water radiolysis. *Journal of Physics and Chemistry Of Solids*, 95, 7291-7300. DOI: 10.1021/j100172a036
- SOMMERS, J.F. (1969). Gamma Radiation Damage of Structural Concrete Immersed in Water. *Health physics*, 16, 503-8. DOI: 10.1097/00004032-196904000-00011.
- SOO, P., & MILIAN, L. M. (2001). The Effect of Gamma Radiation on the Strength of Portland Cement Mortars. *Journal of Materials Science Letters*, n. 14, p. 1345-1348. DOI: 10.1023/A:1010971122496
- VODÁK, F., TRTÍK, K., SOPKO, V., KAPIČKOVÁ, O., & DEMO, P. (2005). Effect of γ -irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures. *Cement and Concrete Research*, 35, 1447-1451. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.10.01