

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

CCTN / EEUFMG

**ESTUDO TEÓRICO DO COMPORTAMENTO
QUÍMICO DE ALGUNS RADIONUCLÍDEOS
NO PRODUTO CIMENTADO**

Autora: Eliane Magalhães Pereira da Silva

Orientadora: Maria José de Sousa Ferreira da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre.

Belo Horizonte

Março de 1997

Este trabalho foi realizado com o apoio do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

Aos meus pais,
Mary e Potyguara

AGRADECIMENTOS

A Maria José de Sousa Ferreira da Silva pela orientação, dedicação e incentivo.

A Clédola Cássia Oliveira de Tello pela co-orientação, sugestão do tema e colaboração.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, na pessoa da então Chefe da Supervisão de Rejeitos Sophia Teh Whei Miaw, pelo incentivo e possibilidade de realização deste trabalho.

Ao Forschungszentrum Karlsruhe / Alemanha, na pessoa do Dr. Peter Vejmelka, pela valiosa contribuição que tem dado à área de cimentação do CDTN e em especial pelas bibliografias fornecidas.

A Carlos Antônio de Moraes pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Fábio Silva pela contribuição na confecção das figuras e pela amizade.

A Maria Mabel de Menezes Scotti pela presteza no levantamento bibliográfico e padronização das referências.

RESUMO

Este trabalho visa contribuir para o entendimento da química da cimentação de rejeitos radioativos. Revê-se a utilização de matrizes de cimento Portland para a solidificação de rejeitos líquidos de baixo nível de radiação. Discutem-se também alguns aspectos do desenvolvimento microestrutural e as principais propriedades das pastas de cimento hidratado. Descreve-se o comportamento químico do céσιο, estrôncio e cobalto em lamelas de precipitação e em produtos de rejeito cimentado. Além disso, abordam-se os efeitos de alguns aditivos para melhorar a retenção desses nuclídeos.

ABSTRACT

This work aims to contribute for understanding the chemistry of the waste cementation. It reviews the utilisation of Portland cement matrices for the solidification of low-level liquid wastes. It also discusses some aspects of microstructural development and the main properties of the hydrated cement pastes. It was described the chemical behaviour of cesium, strontium and cobalt in precipitation sludge and in cement-based waste forms. In addition the effects of some additives for retention improvement of these nuclides are explained.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	01/94
2. DEFINIÇÃO DE TERMOS	05/94
3. GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS.....	08/94
4. CIMENTAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS.....	14/94
5. CIMENTO PORTLAND	18/94
5.1 Fabricação do Cimento Portland	18/94
5.2 Clínquer Portland e seus Compostos Anidros	20/94
5.3 A Química do Cimento.....	25/94
5.3.1 Hidratação do cimento.....	25/94
5.3.2 Desenvolvimento da microestrutura.....	38/94
5.4 Propriedades da Pasta de Cimento Portland Endurecida	53/94
6. COMPORTAMENTO QUÍMICO DO CÉSIO, ESTRÔNCIO E COBALTO.....	57/94
6.1 Rejeitos Líquidos Aquosos e suas Lamas de Precipitação	60/94
6.2 Produto de Rejeito Cimentado.....	63/94
6.2.1 Propriedades dos produtos de rejeito.....	67/94
6.2.2 Efeito da adição de materiais para a retenção dos radionuclídeos.....	69/94
6.2.2.1 Experimentos realizados no CDTN	75/94
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	79/94
BIBLIOGRAFIA.....	89/94

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 Fluxograma Típico de Gerência de Rejeitos	12/94
Figura 4.1 Atividade Liberada por Produtos de Rejeito Cimentado Contendo Rejeito Líquido Alcalino de Médio Nível de Radiação (LMN)	16/94
Figura 5.1 Composição dos Diferentes Tipos de Cimento	21/94
Figura 5.2 Fases Presentes num Clínquer Polido e Atacado	22/94
Figura 5.3 Comparação entre os Compostos do Cimento, do Ponto de Vista da Resistência à Compressão	24/94
Figura 5.4 Curso das Reações de Hidratação da Pasta de Cimento	27/94
Figura 5.5 Evolução de Calor Durante a Pega e Início do Endurecimento de Cimento Portland	28/94
Figura 5.6 Modelo Gel de Hidratação do Cimento	32/94
Figura 5.7 Amostras de Cimento com Água	34/94
Figura 5.8 Seqüência Mostrando o Desenvolvimento de um "Jardim de Sílica" a Partir de um Cristal de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Imerso em Solução de Silicato de Sódio Diluída	35/94
Figura 5.9 Detalhes do Crescimento de Duas Formas Cônicas Alongadas (tubos) de Silicato de Cobalto	36/94
Figura 5.10 Modelo Cristalino de Hidratação do Cimento	37/94
Figura 5.11 Diagrama de Fase Ternário do Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ em 25°C Mostrando Diferentes Fases em Equilíbrio	38/94
Figura 5.12 Desenvolvimento Microestrutural Durante a Hidratação do Cimento Portland	39/94
Figura 5.13 Partículas de Gel CSH Tipo I Crescendo Radialmente ao Redor de Grãos de Cimento	41/94
Figura 5.14 Rede de Gel CSH Tipo II	42/94
Figura 5.15 Gel CSH Tipo III de Textura Fina, Quase Sem Forma (hidratação final) ...	42/94

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 Fluxograma Típico de Gerência de Rejeitos	12/94
Figura 4.1 Atividade Liberada por Produtos de Rejeito Cimentado Contendo Rejeito Líquido Alcalino de Médio Nível de Radiação (LMN)	16/94
Figura 5.1 Composição dos Diferentes Tipos de Cimento	21/94
Figura 5.2 Fases Presentes num Clínquer Polido e Atacado	22/94
Figura 5.3 Comparação entre os Compostos do Cimento, do Ponto de Vista da Resistência à Compressão	24/94
Figura 5.4 Curso das Reações de Hidratação da Pasta de Cimento	27/94
Figura 5.5 Evolução de Calor Durante a Pega e Início do Endurecimento de Cimento Portland	28/94
Figura 5.6 Modelo Gel de Hidratação do Cimento	32/94
Figura 5.7 Amostras de Cimento com Água	34/94
Figura 5.8 Seqüência Mostrando o Desenvolvimento de um "Jardim de Sílica" a Partir de um Cristal de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Imerso em Solução de Silicato de Sódio Diluída	35/94
Figura 5.9 Detalhes do Crescimento de Duas Formas Cônicas Alongadas (tubos) de Silicato de Cobalto	36/94
Figura 5.10 Modelo Cristalino de Hidratação do Cimento	37/94
Figura 5.11 Diagrama de Fase Ternário do Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ em 25°C Mostrando Diferentes Fases em Equilíbrio	38/94
Figura 5.12 Desenvolvimento Microestrutural Durante a Hidratação do Cimento Portland	39/94
Figura 5.13 Partículas de Gel CSH Tipo I Crescendo Radialmente ao Redor de Grãos de Cimento	41/94
Figura 5.14 Rede de Gel CSH Tipo II	42/94
Figura 5.15 Gel CSH Tipo III de Textura Fina, Quase Sem Forma (hidratação final) ...	42/94

Figura 5.16 Um Produto de Hidratação "Interno" de Grão de Cimento Residual Mostrando uma Estrutura Maciça do Tipo IV	42/94
Figura 5.17 Ilustração de Várias Morfologias do Ca(OH)_2	43/94
Figura 5.18 Morfologia das Fases AFt e AFm Desenvolvidas numa Pasta de Cinzas Volantes	44/94
Figura 5.19 Relação entre a Retração por Secagem e os Tipos de Água Presentes em p.c.e	54/94
Figura 5.20 Relação Poros Grandes (P) / Resistência ou Permeabilidade.....	56/94
Figura 6.1 Frações do Ácido Fosfórico Presentes em Cada Espécie, α_i , em Função do pH do Meio.....	61/94
Figura 6.2 Frações do Ácido Sulfúrico Presentes em Cada Espécie, α_i , em Função do pH do Meio.....	61/94
Figura 6.3 Frações do Ácido Carbônico Presentes em Cada Espécie, α_i , em Função do pH do Meio.....	62/94
Figura 6.4 Atividade Liberada de Cs-134 e Sr-90 pela Matriz de CPC puro.....	63/94

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 Principais Radioisótopos Presentes em Rejeitos Radioativos	09/94
Tabela 3.2 Classificação de Rejeitos com Emissores Beta/Gama	10/94
Tabela 3.3 Classificação de Rejeitos com Emissores Alfa.....	11/94
Tabela 4.1 Atividade Liberada com a Variação da Relação a/c a Partir de Produtos de Rejeito Cimentado.....	15/94
Tabela 5.1 Etapas do Processo de Clinquerização.....	19/94
Tabela 5.2 Calor Liberado na Hidratação de Cada um dos Principais Compostos do Cimento Portland	23/94
Tabela 5.3 Características de Hidratação dos Compostos do Cimento Portland.....	27/94
Tabela 5.4 Profundidade de Hidratação com o Tempo, em micra	30/94
Tabela 5.5 Composição de Solução de Poro Típica de Cimento.....	49/94
Tabela 5.6 Teores de Na e K em Solução de Poro de p.c.e. Contendo CPC com e sem Aditivo	50/94
Tabela 6.1 Taxas de Lixiviação Residuais (TDL) Referentes aos Traçadores Césio e Estrôncio.....	76/94
Tabela 6.2 Quantidade Relativa de Césio Liberado nos Testes de Lixiviação com Traçador Ativo, após 300 dias de Ensaio.....	77/94
Tabela 7.1 Comportamento do Césio em Produto de Rejeito Cimentado com e sem Aditivo e em Lamas de Precipitação	85/94
Tabela 7.2 Comportamento do Estrôncio em Produto de Rejeito Cimentado com e sem Aditivo e em Lamas de Precipitação	86/94
Tabela 7.3 Comportamento do Cobalto em Produto de Rejeito Cimentado com e sem Aditivo e em Lamas de Precipitação	87/94

1 INTRODUÇÃO

Rejeito radioativo é definido como qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados em norma [15] e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista [16].

Em todas as atividades ligadas à utilização de radioisótopos em pesquisa, indústria e medicina e da energia nuclear na produção de energia elétrica são gerados rejeitos radioativos. Em função da concentração da atividade e da taxa de exposição devido aos radionuclídeos presentes, os rejeitos são classificados em rejeitos de baixo, médio e alto nível de radiação [16].

A importância de se fazer uma gerência de rejeitos radioativos segura, para a proteção da saúde humana e do meio ambiente, tem sido reconhecida e existe considerável experiência neste campo. A melhor garantia de proteção ambiental é alcançada através de um sistema integrado de gerência, incluindo as etapas de coleta, segregação, tratamento, condicionamento e transporte, seguido de deposição dos rejeitos radioativos com controle institucional, de acordo com as normas estabelecidas, e levando em conta fatores econômicos e sociais.

Muitos materiais e combinações de materiais são considerados como matrizes para a incorporação de rejeitos radioativos com o objetivo de manter o material ativo em uma forma estável física e quimicamente. A escolha da matriz vai depender de diversos fatores, como tipo e forma do rejeito, atividade e radionuclídeos presentes, requisitos do repositório, além de fatores econômicos, de engenharia e de segurança.

A cimentação tem sido muito utilizada para a imobilização de rejeitos de baixo e médio níveis de radiação. Seu princípio básico consiste em fixar numa matriz de cimento os contaminantes presentes nos rejeitos, reduzindo o potencial de migração e dispersão dos radionuclídeos durante as etapas de transporte, armazenamento e deposição.

O cimento Portland - CP, que se apresenta como um pó acinzentado, é um produto químico composto, em sua maior parte, de silicatos e aluminatos de cálcio. As questões relacionadas com a hidratação do cimento são extremamente complexas. As reações químicas e físico-químicas que ocorrem durante a pega de misturas de água com cimento Portland são interrelacionadas e não totalmente entendidas.

A reação de endurecimento em uma pasta de cimento está associada principalmente à hidratação dos seus principais constituintes, silicatos de cálcio, denominados C_3S e C_2S , cujo produto final é um gel, silicato de cálcio hidratado, denominado CSH, de composição e estrutura bastante indefinidas e o hidróxido de cálcio, a portlandita. O gel CSH forma o principal ligante entre os grãos residuais de cimento sem reagir e os outros produtos de hidratação cristalinos, sendo responsável pelo desenvolvimento da resistência à compressão das pastas de cimento endurecidas.

A pasta de cimento surge como um resultado direto da hidratação de cimento Portland com uma quantidade restrita de água. Sua microestrutura depende da natureza do cimento anidro, como também da quantidade de água utilizada (relação a/c) e das condições ambientais de cura.

As pastas de cimento são formadas por três sistemas: um correspondendo às fases sólidas constituídas pelos produtos cristalinos e gel resultantes da hidratação junto com o material ainda não hidratado; outro, correspondendo aos espaços que ficam entre as fases sólidas, totalmente ou parcialmente vazios ou ocupados pela fase líquida da pasta e o terceiro correspondendo à própria fase líquida. O desenvolvimento da microestrutura responde a todos os aspectos do ambiente interno e externo durante a hidratação.

Os rejeitos líquidos aquosos de baixo nível de radiação contêm, além de radionuclídeos, uma variedade de cátions e ânions que podem inibir, retardar ou acelerar as reações de hidratação do cimento, interferindo, assim, na formação da microestrutura do produto de rejeito. No entanto, abaixo de certos limites, os rejeitos inorgânicos não oferecem nenhum obstáculo insuperável na solidificação quando se utilizam ligantes à base de cimento.

Levando-se em consideração as baixas concentrações dos radionuclídeos presentes nos rejeitos, usualmente ao nível de traços, os compostos incorporando efetivamente esses radioelementos no produto de rejeito representam uma fração muito pequena da massa total de matriz. A formação e/ou evolução com o tempo desses compostos não induzirão modificações das propriedades macroscópicas da matriz. Entretanto, as características de lixiviação destes elementos estão diretamente relacionadas à forma química sob a qual eles estão presentes.

As pesquisas na área de cimentação buscam definir formulações específicas para cada fluxo de rejeito, otimizando, assim, a composição dos produtos finais.

No Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) trabalhos de pesquisa e desenvolvimento têm sido realizados na área de cimentação de rejeitos radioativos relacionados, principalmente, à qualificação dos produtos de rejeito cimentado, através do acompanhamento de suas macropropriedades como a resistência à compressão, a lixiviação, o calor de hidratação, entre outras, e à utilização de aditivos nacionais para melhorar a retenção de radionuclídeos pela pasta de cimento, buscando a obtenção de produtos finais mais resistentes e duráveis.

Este trabalho visa contribuir para uma melhor compreensão do processo físico-químico envolvido na cimentação de rejeitos. Discutem-se alguns aspectos do desenvolvimento microestrutural e das principais propriedades das pastas de cimento hidratado. Descreve-se o comportamento químico do céσιο, do estrôncio e do cobalto em lamas de precipitação e em produtos de rejeito cimentado, bem como os efeitos de alguns aditivos na retenção dos nuclídeos por esses produtos.

No desenvolvimento do trabalho utiliza-se como exemplo os rejeitos líquidos aquosos de baixo nível de radiação gerados no CDTN, que são inicialmente tratados por precipitação química. Nesta etapa os radionuclídeos presentes no rejeito são concentrados sob forma insolúvel, reduzindo suficientemente o nível de atividade do sobrenadante, de modo a permitir sua liberação, após filtração. A lama formada é separada por decantação e incorporada em cimento.

Os resultados de pesquisas realizadas no CDTN de incorporação de soluções de rejeito simulando concentrados de evaporador de centrais nucleares PWR (borato) e rejeitos de reprocessamento (nitrato) foram analisados sob o ponto de vista da química dos produtos.

2 DEFINIÇÃO DE TERMOS

Os vários conceitos específicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho são definidos a seguir:

Aditivo. Termo genérico usado para definir os materiais que são adicionados ao cimento e à pasta de cimento para modificar uma ou mais propriedades da mistura e do produto solidificado.

Argamassa. Pasta de viscosidade relativamente baixa constituída de água, cimento e outros sólidos finos.

Argila. Material natural mineral tendo propriedades plásticas e composto de partículas muito finas; usualmente considera-se a fração de argila de um solo a porção que consiste de partículas mais finas do que 2 μm . As argilas minerais são, essencialmente, silicatos de alumínio hidratados ou, ocasionalmente, silicatos de magnésio hidratados, com cátions sódio, cálcio, potássio e magnésio.

Armazenamento. Confinamento dos rejeitos radioativos por um período definido de tempo.

Bentonita. Argila composta principalmente de minerais do grupo da montmorilonita, caracterizada pela alta adsorção e grande mudança de volume pelo umedecimento e secagem.

Cinzas Volantes. Resíduo finamente dividido resultante da combustão do carvão pulverizado ou moído.

Concreto. Mistura, em proporções prefixadas, de um aglutinante (cimento) com água e um agregado constituído de areia e pedra, que forme uma massa compacta e de consistência mais ou menos plástica, e que endureça com o tempo.

Condicionamento. Operações que transformam o rejeito em uma forma apropriada para o transporte e/ou armazenamento e/ou deposição. As operações podem incluir conversão do rejeito para outra forma, colocação dos rejeitos em embalagens e fornecimento de embalagem adicional.

Deposição. Colocação de rejeitos radioativos em local aprovado pelas Autoridades Competentes, sem a intenção de removê-los.

Embalado. Compreende a embalagem e o respectivo produto de rejeito.

Escória Granulada de Alto-Forno. Subproduto resultante do tratamento de minério de ferro em alto-forno, que, para ser usado na fabricação de cimentos, deve ser granulado por resfriamento brusco e possuir uma composição química adequada.

Gerência de Rejeitos Radioativos. Conjunto de atividades administrativas e técnicas relacionadas com coleta, segregação, manuseio, tratamento, acondicionamento, transporte, armazenamento, controle e deposição de rejeitos radioativos.

Imobilização. Processo de tratamento que consiste em envolver o rejeito radioativo em uma matriz sólida de modo a minimizar o potencial de migração ou dispersão de radionuclídeos pelos processos naturais, durante o armazenamento, transporte e deposição.

Pasta de Cimento (p.c.). Mistura constituída de cimento, água e aditivo, se necessário.

Pasta de Cimento Endurecida (p.c.e.). Pasta de cimento após hidratação.

Pozolanas. Material que possui propriedades pozolânicas. Pode ser natural (terras diatomáceas, rochas opalinas, cinzas vulcânicas, pomicitas e outros), calcinado (determinados tipos de argila e xistos argilosos) e artificial (óxido de silício precipitado e cinzas volantes).

Produto de Rejeito. Pasta de cimento endurecida contendo rejeito radioativo.

Propriedade Hidráulica. Propriedade de um material pulverulento dar pega e endurecer em presença de água, formando compostos praticamente estáveis.

Propriedade Pozolânica. Propriedade de um material, quando pulverizado, fixar hidróxido de cálcio à temperatura ambiente e em presença de água, formando compostos com propriedades hidráulicas.

Rejeito Radioativo. Qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na norma CNEN-NE-6.02 - Licenciamento de Instalações Radiativas, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista.

Relação Água/Cimento (a/c). Razão entre a quantidade de água adicionada e de cimento em uma pasta de cimento.

Repositório. Depósito destinado a receber, em observância aos critérios estabelecidos pela CNEN, os rejeitos radioativos provenientes de armazenamentos iniciais, depósitos intermediários e depósitos provisórios. O mesmo que depósito final.

Segregação. Separação dos rejeitos, de acordo com suas características físicas, químicas, biológicas e radiológicas, de modo a facilitar a gerência.

Solidificação. Transformação do rejeito radioativo líquido ou de lamas radioativas para uma forma sólida, de modo a minimizar o potencial de migração ou dispersão de radionuclídeos pelos processos naturais, durante o armazenamento, transporte e deposição.

Tratamento. Qualquer operação visando modificar as características do rejeito radioativo, como por exemplo: redução de volume, mudança de composição, remoção de radionuclídeos e outros.

Zeólitas. Denominação comum dada aos aluminossilicatos hidratados de um ou mais metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, mais comumente o sódio e o cálcio.

3 GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS

Todas as atividades humanas produzem resíduos com aproveitamento ulterior não previsto. A utilização de radioisótopos em pesquisa, indústria e medicina e da energia nuclear na produção de energia elétrica não fogem a esta regra fundamental.

As características perigosas inerentes aos resíduos não aproveitáveis gerados em atividades ligadas à área nuclear, denominados rejeitos radioativos, exigem a adoção de uma série de medidas que evitem riscos inaceitáveis aos seres vivos e ao meio ambiente. Essas medidas baseiam-se no princípio indubitável de que todo elemento radioativo tem a propriedade de transformar-se em elemento estável, não radioativo, após um determinado período de tempo. Assim, a solução, que permite respeitar os objetivos de segurança, consiste em gerenciar os rejeitos radioativos até que os radionuclídeos neles contidos atinjam limites de concentração que possibilitem a liberação segura para a biosfera.

Considerando que, com raras exceções, todos os materiais naturais e artificiais contêm radionuclídeos, incluindo os seres vivos, a asserção que qualquer resíduo que possua elementos radioativos incorporados deva ser caracterizado como rejeito radioativo é imprópria. É necessário, portanto, estabelecer limites mínimos que qualifiquem um resíduo como rejeito radioativo. A determinação destes limites é fundamentada na avaliação das conseqüências que adviriam da liberação de resíduos para a biosfera e leva em conta as propriedades dos mesmos, dos radioisótopos presentes, bem como as características do meio ambiente.

Define-se como rejeito radioativo qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma "Licenciamento de Instalações Radiativas" (CNEN-NE-6.02) [15], e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista (CNEN-NE-6.05) [16].

Os rejeitos radioativos são gerados durante a operação dos reatores nucleares de potência, pelas instalações do ciclo do combustível (mineração e beneficiamento do minério, conversão, enriquecimento, fabricação de elementos combustíveis e reprocessamento) e por aqueles que utilizam radioisótopos na medicina, indústria e pesquisa. Ressalta-se que os elementos combustíveis irradiados (ECI) dos reatores

nucleares só serão considerados rejeito radioativo após uma definição, em nível nacional, da política de fechamento do ciclo do combustível nuclear. Alguns países proíbem o reprocessamento do ECI, outros o utilizam. No Brasil, ainda não foi tomada uma decisão clara de reprocessar ou não os elementos combustíveis irradiados. Os ECIs da Usina Nuclear de Angra I encontram-se armazenados numa piscina do prédio do reator.

Na Tabela 3.1 são apresentados sucintamente os principais radionuclídeos presentes nos rejeitos radioativos, com exceção dos rejeitos de reprocessamento e o elemento combustível irradiado.

Tabela 3.1: Principais Radioisótopos Presentes em Rejeitos Radioativos [10]

ORIGEM	RADIOISÓTOPO	MEIA-VIDA
REATOR	Co-60	5,26 a
	Cs-137	30,17 a
	Fe-55	2,7 a
	H-3	12,323 a
	I-129	$1,6 \times 10^7$ a
	Kr-85	10,72 a
	Sr-90	28,1 a
	Xe-133	5,25 d
CICLO DO COMBUSTÍVEL (EXCETO REPROCESSAMENTO)	Ra-226	1600 a
	Rn-222	3,825 d
	Th-230	$7,7 \times 10^4$ a
	U-235	$7,038 \times 10^8$ a
	U-238	$4,47 \times 10^4$ a
INDÚSTRIA, MEDICINA E PESQUISA	Am-241	433 a
	C-14	5730 a
	Co-60	5,26 a
	Cs-137	30,17 a
	Ga-67	78,3 h
	H-3	12,323 a
	I-125	59,7 d
	I-131	8,04 d
	Ir-192	74 d
	Po-210	138,38 d
	Ra-226	1600 a
	Ra-228	5,75 a
	Sr-90	28,1 a
	Tc-99m(Mo-99)	6h (66h)
	Th-230	$7,7 \times 10^4$ a
Th-232	$1,4 \times 10^{10}$ a	
Tl-201	75,3 h	

Certas características dos rejeitos independem de suas propriedades radioativas, como o estado físico (sólido, líquido ou gasoso), a composição química, as propriedades físicas e químicas. No entanto, os parâmetros mais relevantes para a classificação de

rejeitos estão relacionados à radioatividade, ou seja, ao tipo de desintegração dos radionuclídeos (alfa, beta, gama e/ou nêutrons), à radiotoxicidade (toxidez atribuída a um radionuclídeo), à meia-vida (tempo necessário para o decaimento de metade dos átomos da amostra), à atividade (desintegração por unidade de tempo), entre outros.

Os rejeitos radioativos podem, portanto, ser classificados de diversas maneiras, levando-se em consideração uma ou mais das características anteriormente citadas. Existe ainda um consenso de que a meia-vida dos radioisótopos contidos nos rejeitos deve ser sempre levada em consideração para fins de classificação dos mesmos visando a deposição.

Segundo a norma nacional CNEN-NE-6.05 [16], os rejeitos são classificados em categorias de acordo com o estado físico, natureza da radiação, concentração e taxa de exposição, conforme mostrado nas Tabelas 3.2 e 3.3. A classificação dos rejeitos em categorias dependentes do tipo de radiação e da concentração de material radioativo existentes ajuda no estabelecimento de uma linguagem comum entre os que operam sistemas de tratamento de rejeito.

Tabela 3.2: Classificação de Rejeitos com Emissores Beta/Gama [16]

REJEITOS LÍQUIDOS	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m ³)	(Ci/m ³)
Baixo Nível de Radiação(LBN)	$c \leq 3,7 \times 10^{10}$	$c \leq 1$
Médio Nível de Radiação(LMN)	$3,7 \times 10^{10} < c \leq 3,7 \times 10^{13}$	$1 < c \leq 10^3$
Alto Nível de Radiação (LAN)	$c > 3,7 \times 10^{13}$	$c > 10^3$
REJEITOS SÓLIDOS	TAXA DE EXPOSIÇÃO (X)	NA SUPERFÍCIE
	(μ C/kg.h)	(R/h)
Baixo Nível de Radiação(SBN)	$X \leq 50$	$X \leq 0,2$
Médio Nível de Radiação(SMN)	$50 < X \leq 500$	$0,2 < X \leq 2$
Alto Nível de Radiação (SAN)	$X > 500$	$X > 2$
REJEITOS GASOSOS	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m ³)	(Ci/m ³)
Baixo Nível de Radiação(GBN)	$c \leq 3,7$	$c \leq 10^{-10}$
Médio Nível de Radiação(GMN)	$3,7 < c \leq 3,7 \times 10^4$	$10^{-10} < c \leq 10^{-6}$
Alto Nível de Radiação (GAN)	$c > 3,7 \times 10^4$	$c > 10^{-6}$

Tabela 3.3: Classificação de Rejeitos com Emissores Alfa [16]

REJEITOS LÍQUIDOS	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m ³)	(Ci/m ³)
Alfa de Baixo Nível de Radiação(L α BN)	$3,7 \times 10^8 < c \leq 3,7 \times 10^{10}$	$10^{-2} < c \leq 1$
Alfa de Médio Nível de Radiação(L α MN)	$3,7 \times 10^{10} < c \leq 3,7 \times 10^{13}$	$1 < c \leq 10^3$
Alfa de Alto Nível de Radiação (L α AN)	$c > 3,7 \times 10^{13}$	$c > 10^3$
REJEITOS SÓLIDOS	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m ³)	(Ci/m ³)
Alfa de Baixo Nível de Radiação(S α BN)	$3,7 \times 10^8 < c \leq 3,7 \times 10^{11}$	$10^{-2} < c \leq 10$
Alfa de Médio Nível de Radiação(S α MN)	$3,7 \times 10^{11} < c \leq 3,7 \times 10^{13}$	$10 < c \leq 10^3$
Alfa de Alto Nível de Radiação (S α AN)	$c > 3,7 \times 10^{13}$	$c > 10^3$

Visando minimizar ou mesmo eliminar os efeitos danosos e reduzir os custos que possam advir de rejeitos radioativos, tanto no presente como em épocas futuras, torna-se necessária a implementação de um conjunto de atividades técnicas e administrativas, abrangendo desde a coleta até a deposição dos mesmos. O fluxograma de um sistema típico de gerência de rejeitos radioativos é mostrado na Figura 3.1.

Tanto as medidas administrativas como as operações técnicas são intimamente interligadas e para um efetivo gerenciamento é necessário que os procedimentos envolvidos sejam compatíveis e que haja uma interação eficaz e um comprometimento entre os órgãos geradores e os responsáveis pelo tratamento e pelo controle do rejeito tratado.

Um dos problemas relacionados a rejeitos de baixo e médio níveis de radiação é devido, principalmente, aos seus volumes. O custo global de gerência desses rejeitos é altamente sensível aos custos de cada componente envolvido no seu processamento, armazenamento e deposição. É, portanto, fundamental que a produção de rejeito seja minimizada.

A prática de repositórios sub-superficiais, "shallow land burial", é a opção mais popular para deposição de rejeitos de baixo e médio níveis de radiação contendo radionuclídeos com meia-vida curta ($t_{1/2} < 30$ anos). Isto deve-se à sua simplicidade e também por ser, aparentemente, a mais barata. Entretanto, em virtude de sua proximidade à superfície do solo, é a mais vulnerável à intrusão humana. Para a deposição de rejeitos nessas instalações é necessário não apenas a fixação de limites superiores para os

inventários de radionuclídeos, como também o estabelecimento de requisitos específicos quanto a integridade a longo prazo. É provável que os produtos de rejeito entrem, eventualmente, em contato com a água subterrânea e, portanto, é essencial que esses produtos tenham boa resistência ao ataque aquoso.

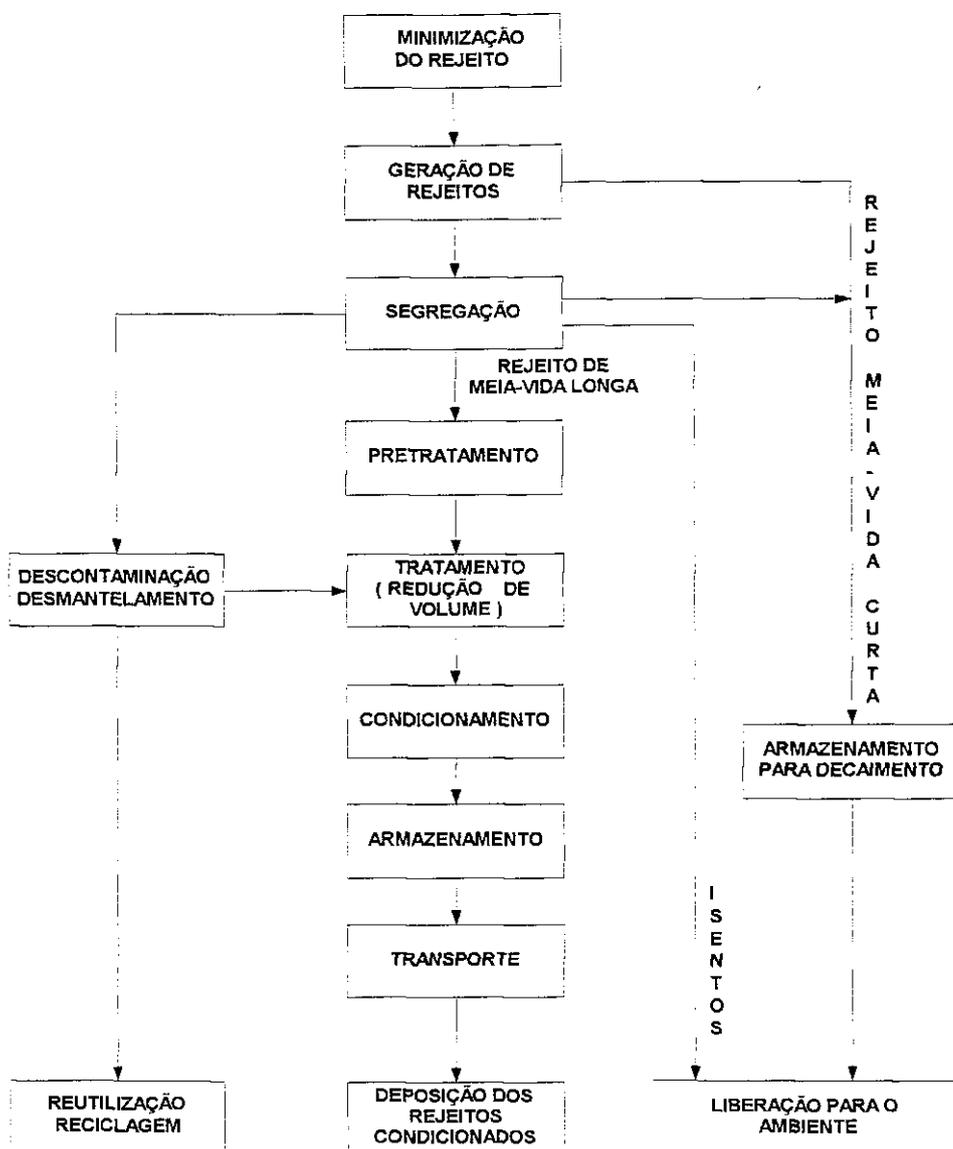


Figura 3.1: Fluxograma Típico de Gerência de Rejeitos [62]

A necessidade de segurança a longo prazo vem acarretando estudos mais detalhados quanto a garantia e controle da qualidade, principalmente na etapa de condicionamento dos rejeitos, que compreende a imobilização e a embalagem.

A imobilização de rejeito engloba as tecnologias pelas quais o rejeito é fixado ou encapsulado em uma matriz, tendo como produto final um sólido com baixa permeabilidade e alta resistência química e mecânica, minimizando os riscos de contaminação [50].

A solidificação, processo de imobilização, visa melhorar as características físicas do rejeito, facilitar o seu manuseio, diminuir a área superficial através da qual possa haver a transferência ou perda de poluentes, limitar a solubilidade de qualquer constituinte no rejeito e alterar a forma química de poluentes para formas não tóxicas, através da adição de aglomerantes e processos físicos [59].

Diversos materiais mostram-se úteis como matrizes de solidificação e sua utilização depende do tipo de rejeito a ser imobilizado. Entre eles citam-se o cimento, o betume e os polímeros.

A cimentação tem sido muito utilizada para a imobilização de rejeitos de baixo e médio níveis de radiação e consiste em fixar numa matriz de cimento os contaminantes presentes nos rejeitos. Comparada com outras técnicas de solidificação, a cimentação é relativamente simples e barata. No entanto, as características do produto de rejeito dependem muito da composição do rejeito e do tipo de cimento usado. Diferentes tipos de cimento são utilizados para diferentes tipos de rejeito e a compatibilidade entre eles deve ser sempre cuidadosamente avaliada.

Os rejeitos a serem cimentados devem ser bem caracterizados quanto a presença de cátions e ânions, proporcionando um entendimento prévio dos possíveis efeitos de envenenamento das reações de hidratação do cimento, isto é, efeito retardador ou acelerador do tempo de pega. Assim uma boa caracterização permitirá definir com maior segurança a formulação do tratamento, incluindo a utilização de aditivos capazes de neutralizar tais efeitos.

4 CIMENTAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS

O objetivo da cimentação é obter um produto sólido com propriedades físicas, químicas e radiológicas estáveis. Este processo reduz o potencial de migração e de dispersão dos radionuclídeos durante as etapas de transporte, armazenamento e deposição, protegendo assim o homem e o meio ambiente dos perigos da contaminação e de exposição.

O cimento é um material largamente utilizado devido, principalmente, à extensiva experiência nas operações em engenharia civil, por ser um material facilmente acessível e de baixo custo e pela relativa simplicidade do processo, que é realizado à temperatura ambiente. Outras vantagens são a compatibilidade do cimento com a água, a alta densidade (efeito de blindagem) e a resistência mecânica do produto cimentado [50].

Os produtos de rejeito cimentado, geralmente, têm boas propriedades mecânicas embora o produto de rejeito seja intrinsecamente poroso [66]. A resistência à compressão, que é a medida da resistência às pressões uniformemente aplicadas ao produto até a sua deformação ou quebra, é uma das características mecânicas mais importantes. Ela está relacionada com o grau de compactação e com a rigidez do produto. Os produtos menos porosos, mais homogêneos e com fissuras e trincas mínimas apresentam maior resistência à compressão. Os produtos de rejeito devem ser também resistentes a impactos que possam ocorrer, principalmente, durante o manuseio e o transporte. Por isto, ensaios são realizados para verificar a liberação de constituintes do produto durante o impacto, incluindo análise do tamanho e da quantidade dos finos, pois estes apresentam riscos de inalação e podem ser espalhados rapidamente em grandes áreas.

Os produtos de rejeito devem atender aos requisitos mínimos de segurança estabelecidos em normas. Com relação às características mecânicas do produto, os valores mínimos são definidos de modo a que o mesmo resista a tensões a longo prazo durante o seu manuseio, estocagem, transporte e deposição, em condições normais e de acidente. Na Alemanha, para fins de estocagem, o produto de rejeito de baixa atividade deve apresentar uma resistência mínima de 2,5 MPa [58]. No Laboratório de Savannah River, nos Estados Unidos, ela foi definida como 1 MPa, a partir de estudos de deposição. No Brasil, os parâmetros de aceitação, com vistas à deposição, ainda não estão estabelecidos. Os

trabalhos realizados no CDTN de incorporação de rejeito simulado, contendo nitrato, em matriz de cimento Portland, indicam valores da ordem de 14 MPa, para a resistência mecânica, atendendo ao valor mínimo estabelecido para a avaliação do produto de 10 MPa. Valores variando de 125 a 270 kPa e de 422 a 850 kPa foram encontrados para a resistência à compressão de rejeito borato e de rejeito sulfato, respectivamente, quando incorporados em cimento Portland [34]. Essas faixas de valores são dependentes das condições de cura e do teor de rejeito incorporado.

O produto de rejeito cimentado, por ser poroso, tem a desvantagem de, quando em contato com a água, permitir a liberação dos íons solúveis, que não estejam ligados quimicamente à matriz, como é o caso do cézio. A porosidade, que condiciona várias propriedades do produto como a permeabilidade, está relacionada com a relação água/cimento (*a/c*) e aumenta com a quantidade de água adicionada à pasta de cimento. Os ensaios realizados com rejeito alcalino de médio nível de radiação (LMN) incorporados em matriz de cimento Portland comum (CPC) puro mostram que diminuindo a relação *a/c* há um decréscimo na liberação de atividade pelo produto de rejeito, conforme mostrado na Tabela 4.1 [66].

Tabela 4.1: Atividade Liberada com a Variação da Relação *a/c* a Partir de Produtos de Rejeito Cimentado [66]

TIPO DE REJEITO	RELAÇÃO <i>a/c</i>	DIFUSIVIDADE ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-10}$)
LMN Alcalino	0,330	3,56
	0,400	5,98
	0,660	12,22

Uma proposição para melhorar a capacidade de retenção das matrizes de cimento com relação aos radionuclídeos solúveis é a incorporação de materiais que, devido às suas propriedades de sorção, podem retardar a liberação desses radionuclídeos [31, 32, 49, 51, 54, 58]. Como exemplo, cita-se a vermiculita, um mineral argiloso, que apresenta uma boa capacidade de retenção irreversível para o cézio. A Figura 4.1 mostra que há uma considerável diminuição na liberação de atividade por produtos de rejeito cimentado,

quando este mineral é incorporado como aditivo, durante os ensaios de lixiviação realizados por um período de 120 dias [66].

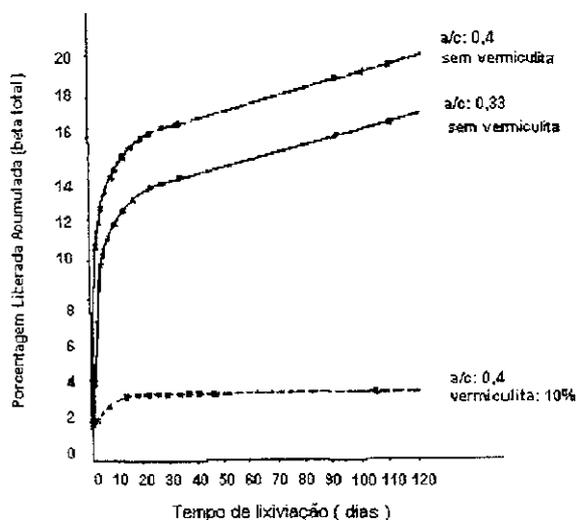


Figura 4.1: Atividade Liberada por Produtos de Rejeito Cimentado Contendo Rejeito Líquido Alcalino de Médio Nível de Radiação (LMN) [66]

Os vários processos de cimentação são classificados conforme a mistura seja feita diretamente dentro da embalagem ou não. Além disto, as instalações de cimentação podem ser móveis, ou seja, podem ser transportadas para os locais onde os rejeitos são gerados.

No processo de cimentação dentro da embalagem, em geral tambores de 200 litros, os rejeitos, o cimento e os aditivos (se necessários) são misturados dentro da própria embalagem. A mistura pode ser feita com a ajuda de pás e agitadores, mas existe, ainda, a alternativa de misturar os materiais por tombamento ou rolamento do tambor tampado. As principais vantagens deste processo são a fácil manutenção e a eliminação de rejeitos secundários. A eficiência destas instalações é limitada pelas dimensões da embalagem e pelo tempo necessário para cada mistura [58].

No processo de cimentação fora da embalagem o rejeito, o cimento e os aditivos são misturados em um recipiente e a mistura é transferida para as embalagens. Após cada utilização, é feita a limpeza da instalação e os rejeitos gerados nesta operação são estocados para tratamento e imobilização. Este processo pode ser contínuo ou em batelada. Suas principais vantagens são uma maior capacidade de produção e a

possibilidade de preparar produtos de diferentes tamanhos para diferentes embalagens. A principal desvantagem está relacionada aos problemas de manutenção.

Os sistemas móveis são concebidos para otimizar os custos de manutenção e de treinamento de pessoal envolvidos na operação das usinas de cimentação. Normalmente, os rejeitos gerados nas instalações podem ser cimentados em poucas semanas, portanto, os sistemas ficam grande parte do tempo ociosos. A prática de se transportar rejeitos líquidos não tratados até as usinas de cimentação é desaconselhada, devido aos riscos desta operação, sendo mais seguro levar a instalação até a origem dos rejeitos. Uma instalação do tipo móvel prevê trabalhos com e sem blindagem e possui filtros de alta eficiência (HEPA) para a limpeza dos gases.

5 CIMENTO PORTLAND

5.1 Fabricação do Cimento Portland

O cimento Portland, que se apresenta como um pó acinzentado, é um produto químico composto, em sua maior parte, de silicatos e aluminatos de cálcio. Depende para sua fabricação, principalmente, dos produtos minerais calcário, argila e gesso [9].

O calcário é um carbonato de cálcio, CaCO_3 , que se apresenta na natureza com impurezas como o óxido de magnésio. O carbonato de cálcio puro ou calcita, sob a ação do calor, decompõe-se produzindo cerca de 560 kg de cal (CaO) por tonelada de calcário, que é verdadeiramente a matéria-prima que entra na fabricação do cimento.

A argila empregada na fabricação de cimento é essencialmente constituída de um silicato de alumínio hidratado, geralmente contendo ferro e outros minerais, em menores porcentagens. A argila fornece os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 necessários à fabricação do cimento.

O gesso, sulfato de cálcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsita), é um produto de adição final do processo de fabricação de cimento Portland, com o fim de regular o tempo de pega.

A fabricação do cimento Portland envolve as seguintes operações [9]:

- . preparo e dosagem da mistura crua
- . homogeneização
- . clinquerização
- . esfriamento
- . adições finais e moagem
- . ensacamento.

Calcário e argila, em proporções predeterminadas, são enviados ao “moinho de cru” (moinhos de bola, de barras, de rolos) onde se processa o início da mistura íntima das matérias-primas e, ao mesmo tempo, a sua pulverização, de modo a reduzir o diâmetro das

partículas a 0,050 mm, em média. A moagem, conforme se trate de via úmida ou seca, é feita com ou sem presença de água.

A determinação da porcentagem de cada matéria-prima na mistura crua depende essencialmente da composição química das matérias-primas e da composição que se deseja obter para o cimento Portland, quando terminado o processo de fabricação.

A matéria-prima, devidamente dosada e reduzida a pó muito fino após a moagem, deve ter a sua homogeneidade assegurada da melhor forma possível. No processo de fabricação por via úmida, a matéria-prima é moída com água e sai dos moinhos sob a forma de uma pasta contendo geralmente de 30 a 40% de água, sendo bombeada para grandes tanques cilíndricos, onde se processa durante várias horas, a operação de homogeneização.

No processo por via seca a matéria-prima sai do moinho já misturada, pulverizada e seca. Normalmente, os “moinhos de cru” do sistema por via seca trabalham com temperaturas elevadas (300-400 °C) no seu interior, o que permite secá-la (menos de 1% de umidade). O cru é transportado mecânica ou pneumaticamente para o silo homogeneizador, onde se assegura a homogeneização necessária da mistura e se corrige, eventualmente, a sua composição.

O cru convenientemente pulverizado e intimamente misturado é cozido a 1450-1500 °C e, mediante um processo que se denomina clinquerização, produz-se o clínquer, de acordo com a Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Etapas do Processo de Clinquerização [9]

TEMPERATURA	PROCESSO	REAÇÃO
Até 100 °C	Evaporação da água livre	Endotérmica
500 °C e acima	Desidroxilação dos minerais argilosos	Endotérmica
900 °C e acima	Cristalização dos argilominerais decompostos	Exotérmica
900 °C e acima	Decomposição do carbonato	Endotérmica
900 °C a 1200 °C	Reação do CaO com silico-aluminatos	Exotérmica
1250 °C a 1280 °C	Início de formação da fase vítrea	Endotérmica
Acima de 1280 °C	Formação de “vidro” e dos compostos do cimento (clinquerização)	Provavelmente endotérmica

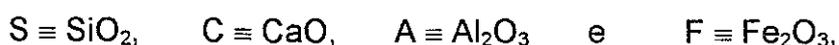
No forno, como resultado do tratamento térmico sofrido, a matéria-prima transforma-se e, finalmente, apresenta-se à saída como uma série de bolas de diâmetro máximo variável entre 1 e 3 cm. As bolas que constituem o clínquer, saem do forno a uma temperatura da ordem de 1200 a 1300 °C, pois há um início de abaixamento de temperatura, na fase final, ainda no interior do forno. O clínquer sai do forno e passa ao equipamento esfriador, que pode ser de vários tipos. Sua finalidade é reduzir a temperatura, mais ou menos rapidamente, pela passagem de uma corrente de ar frio no clínquer. Dependendo da instalação, na saída do esfriador o clínquer apresenta-se com uma temperatura entre 50 e 70 °C, em média. O clínquer, após o esfriamento, é transportado e estocado em depósitos.

O clínquer moído e misturado com uma determinada quantidade de gesso (~3%) forma o cimento Portland comum (CPC) [41]. De acordo com as diferentes proporções de cada uma das fases presentes obter-se-ão os diferentes tipos de cimento. Além do gesso, pode-se também adicionar pozolanas (~30%) naturais ou artificiais, para produzir os cimentos pozolânicos dos baixo calor de hidratação. Outros agregados podem acelerar, retardar ou inibir a pega dos cimentos. Os cimentos aluminosos, com alto teor em aluminato de cálcio (CA), são do tipo chamado refratário.

Para o CPC é permitida a adição de escória granulada de alto-forno num teor de até 10% do peso total do aglomerante, desde que o produto final cumpra as exigências da NBR 5732 [6]. O cimento Portland de alta resistência inicial (ARI), o cimento Portland branco (CB), o cimento Portland de moderada resistência aos sulfatos e moderado calor de hidratação (MRS) e o cimento Portland de alta resistência a sulfatos (ARS) não recebem outros aditivos, a não ser o gesso [9].

5.2 Clínquer Portland e seus Compostos Anidros

A composição do clínquer pode ser expressa pelos seguintes óxidos:



adotando-se a nomenclatura corrente na química do cimento. As proporções em que estão presentes esses diferentes óxidos determinam as características do cimento [41]. Estão presentes na matéria-prima outros componentes como MgO, Na₂O e K₂O. Na Figura 5.1

pode-se observar um diagrama ternário, onde se classificam os diferentes tipos de cimento de acordo com seu conteúdo em C, S e A, que são seus principais componentes.

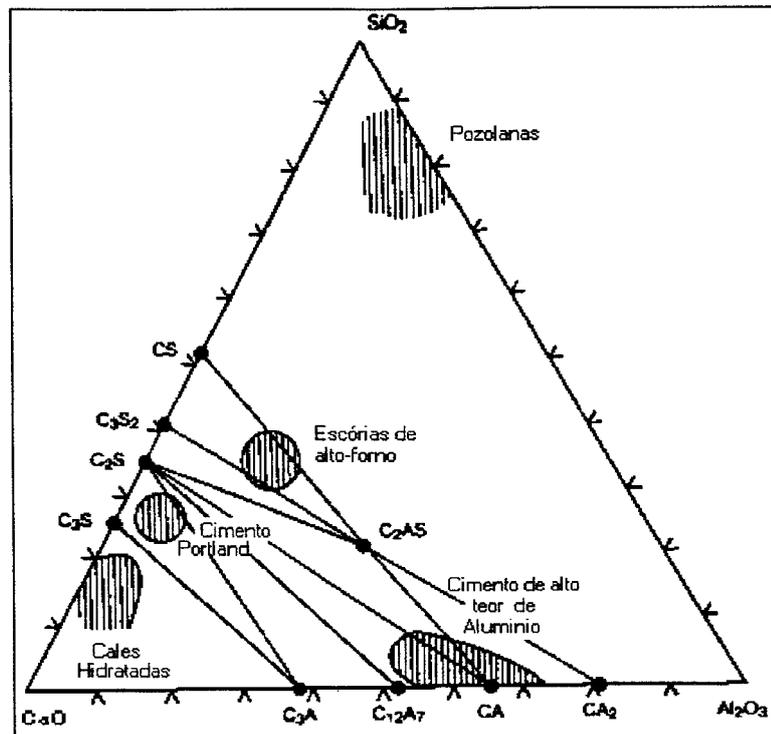


Figura 5.1 Composição dos Diferentes Tipos de Cimento [34]

O clínquer possui diferentes fases, facilmente identificáveis por microscopia ótica, cujos principais componentes são [41]:

Alita	-	silicato tricálcico	-	C_3S
Belita	-	silicato dicálcico	-	C_2S
Felita	-	aluminato tricálcico	-	C_3A
Celita	-	ferro aluminato tetracálcico	-	C_4AF

Entretanto, na realidade, a variedade de componentes é bastante ampla. Esses compostos formam-se no interior do forno quando a temperatura se eleva a ponto de transformar a “mistura crua” num líquido pastoso que, ao se resfriar, dá origem a substâncias cristalinas, como ocorre com os três primeiros produtos anteriormente citados e a um material intersticial amorfo, contendo o C_4AF e outros [9].

A Figura 5.2 mostra como estas fases se apresentam na microscopia ótica. O C_3S apresenta-se em cristais pseudo-hexagonais normalmente de contornos bem definidos [41]. O C_2S apresenta-se sob a forma de cristais arredondados e, às vezes, denteados. O C_3A e

o C_4AF apresentam-se como materiais intersticiais, preenchendo os espaços vazios deixados pelos cristais de C_3S e C_2S . O C_4AF apresenta-se como material intersticial claro. O material intersticial escuro, quando de características cristalinas, identifica o C_3A . O material intersticial claro não cristalino é o “vidro”, material resultante do esfriamento brusco do clínquer e que se forma em lugar de uma cristalização total dos elementos presentes no clínquer.

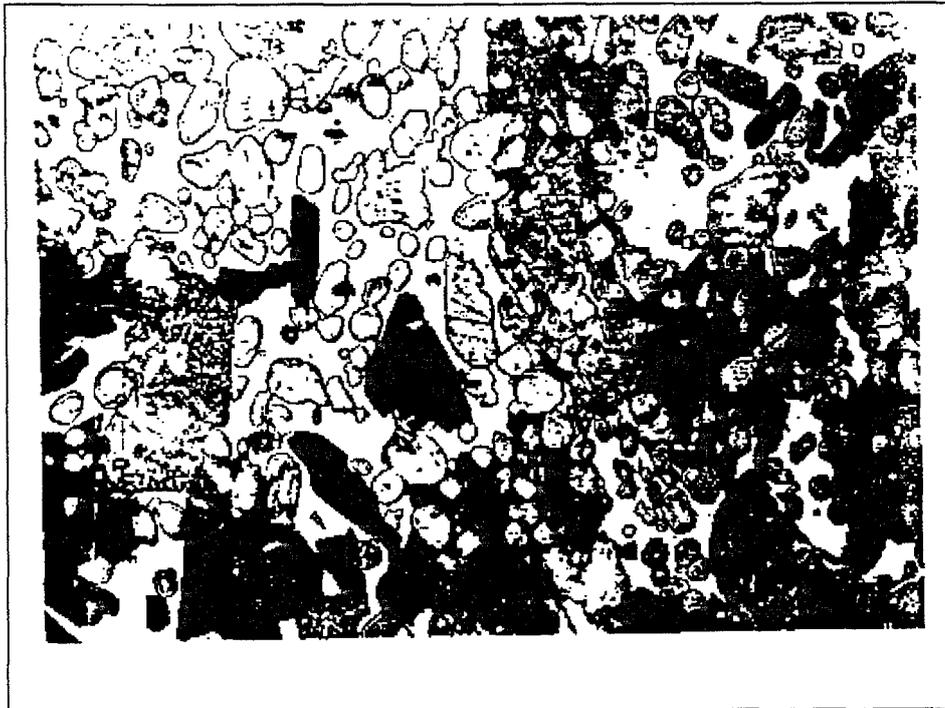


Figura 5.2 Fases Presentes num Clínquer Polido e Atacado [41]

C_3S - polígonos escuros, C_2S - círculos claros, C_4AF - material intersticial claro e C_3A - material intersticial escuro. Aumento de 1 666 vezes.

O “vidro” possuirá, total ou parcialmente, em dissolução o MgO que se cristaliza sob a forma de periclásio, quando o esfriamento for lento. O esfriamento brusco do clínquer destina-se, sobretudo, a impedir a formação de periclásio pois os cristais de periclásio do cimento Portland poderão transformar-se em $Mg(OH)_2$, hidróxido de magnésio ou brucita, quando o concreto que os contenha for empregado em obras sujeitas à presença de umidade.

Todos esses compostos têm a propriedade de reagir em presença da água, por hidrólise, dando origem, então, a compostos hidratados.

As principais propriedades do cimento Portland decorrem da porcentagem dos seus constituintes cristalinos presentes, sendo, portanto, de alto interesse tecnológico o seu conhecimento. Na Tabela 5.2 e na Figura 5.3 é mostrada a contribuição de cada um dos compostos principais do cimento Portland, na liberação do calor de hidratação e no desenvolvimento da resistência mecânica.

Tabela 5.2 Calor Liberado na Hidratação de Cada um dos Principais Compostos do Cimento Portland [22]

COMPOSTO	CALOR LIBERADO NAS IDADES (cal / g)			
	7 dias	28 dias	6 meses	Total
C ₃ S	110	120	120	120
C ₂ S	20	45	60	62
C ₄ AF	40	50	70	100
C ₃ A	185	205	207	207
MgO	-	-	-	203
Cal Livre	-	-	-	279

O C₃S e o C₂S são os constituintes mais importantes do cimento, por serem responsáveis pelas propriedades cimentantes. A resistência à compressão nas primeiras idades deve-se ao C₃S, manifestando-se a contribuição do C₂S à medida que a hidratação prossegue. Cimentos de alta resistência inicial podem ser obtidos pelo aumento do teor de C₃S e, também, através da moagem do clínquer a finuras mais elevadas [22].

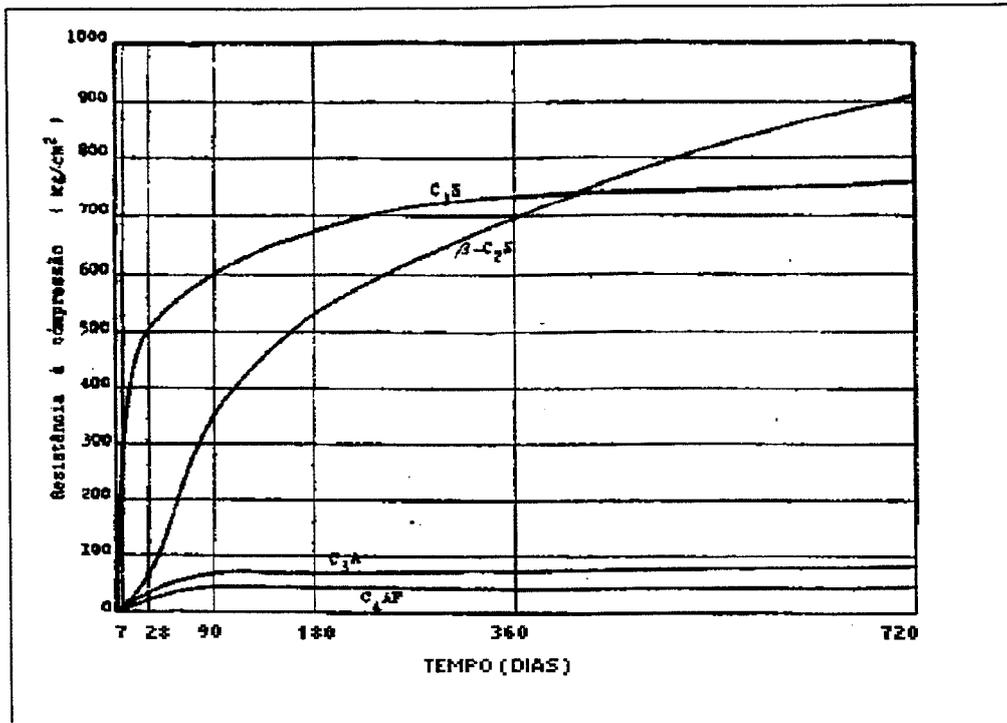


Figura 5.3 Comparação entre os Compostos do Cimento, do Ponto de Vista da Resistência à Compressão [53]

O C_3A é o composto que mais rapidamente se hidrata, liberando a maior quantidade de calor nas primeiras idades, sendo sua contribuição na resistência mecânica muito pequena. A adição de gesso durante a moagem do clínquer tem como objetivo controlar a velocidade de hidratação do C_3A e, conseqüentemente, o controle da velocidade de pega do cimento. Cimentos com baixo calor de hidratação são obtidos controlando-se os teores de C_3S e C_3A .

O C_4AF desenvolve menor calor de hidratação que o C_3A e, praticamente, não contribui para a resistência mecânica do cimento, porém apresenta boa estabilidade química.

Entre os constituintes menores, advindos de impurezas na matéria-prima, alguns são limitados pelas próprias especificações.

O MgO , apenas na forma cristalina, denominada periclásio, irá hidratar-se lentamente após o endurecimento do cimento, resultando num produto expansivo com conseqüente aumento de pressão interna e formação de fissuras. Assim, acima de certos teores o óxido

pode se tornar expansivo, comprometendo a estabilidade de volume das pastas, argamassas e concretos.

A cal livre poderá estar presente no cimento devido a problemas na fabricação do clínquer (quantificação inadequada dos componentes ou temperatura de clínquerização não atingida). Sua hidratação leva a um produto expansivo que pode provocar fissuras.

Os álcalis Na_2O e K_2O , quando solubilizados na água, podem reagir com determinados agregados, provocando produtos expansivos. É a chamada reação “álcali-agregado”, cujos efeitos nocivos podem ser prevenidos pelo uso de cimento com adição de materiais pozzolânicos ou escória granulada de alto forno.

5.3 A Química do Cimento

O cimento Portland é basicamente uma mistura de silicato de cálcio contendo predominantemente silicatos tricálcico e dicálcico (C_3S e C_2S). Além destes, estão presentes também menores proporções de aluminato tricálcico (C_3A) e de ferro aluminato tetracálcico (C_4AF). Um clínquer Portland típico contém, em peso, 50% de C_3S , 25% de C_2S , 10% de C_3A , 10% de C_4AF e 5% de outros óxidos. Esses compostos anidros reagem com a água, dando origem a compostos hidratados de duas categorias: compostos cristalinos hidratados e gel [20].

5.3.1 Hidratação do cimento

As questões relacionadas com a hidratação do cimento Portland são extremamente complexas. As reações químicas que ocorrem durante a pega, hidratação e envelhecimento de misturas de água com cimento Portland, além de complexas, são interrelacionadas e não totalmente entendidas [9].

Resumidamente, pode-se dizer que um grão de cimento, com $50\mu\text{m}$ de diâmetro médio, ao entrar em contato com a água, começa a apresentar em sua superfície, no fim de algum tempo, sinais de atividade físico-química pelo aparecimento de cristais, que vão crescendo lentamente, e pela formação de uma substância gelatinosa envolvente, ou seja, o

gel. Inicialmente o gel possui uma porcentagem muito elevada de água e é designado por **gel instável**. O processo de desenvolvimento dos cristais faz-se utilizando a água do gel instável, que, à medida que vai perdendo água, transforma-se em **gel estável** e torna-se responsável, em grande parte, pelas propriedades mecânicas de resistência das pastas hidratadas.

A reação de endurecimento em uma pasta de cimento está associada, principalmente, à hidratação dos dois compostos de silicato, C_3S e C_2S . As taxas de reação desses silicatos diferem apreciavelmente, mas o produto final em ambos os casos é um gel, silicato de cálcio hidratado coloidal, CSH, de composição e estrutura bastante indefinidas. Em uma p.c.e. este gel, numa forma bastante amorfa e finamente dividida, ocupa cerca de 70% do volume do material hidratado, formando o principal agente ligante entre os grãos residuais de cimento sem reagir e os outros produtos de hidratação cristalinos. O principal constituinte cristalino dos produtos de hidratação é o hidróxido de cálcio (portlandita), sendo o restante constituído de vários complexos de hidratos de alumínio e de outras substâncias de menor importância.

Dos dois silicatos, o C_3S está associado com a reação de endurecimento ocorrendo durante o primeiro estágio de hidratação, dentro dos primeiros dias e semanas. O C_2S reagindo mais lentamente é, provavelmente, responsável pelo desenvolvimento contínuo da resistência, num período mais longo, o que pode se estender por meses ou até mesmo anos. A contribuição dos compostos de aluminato para a resistência é incerta, mas, provavelmente, é relativamente pequena.

Em uma pasta de cimento, sob condições normais, a reação de hidratação geralmente não se completa. Mesmo após vários anos uma microestrutura típica mostrará grãos residuais de cimento não reagidos incrustados numa matriz composta de silicato de cálcio hidratado. A reação entre o cimento e a água é exotérmica e, sob condições típicas, a temperatura de uma pasta pode se elevar por dezenas de graus. A contribuição de cada componente para a taxa global de evolução de calor é função do calor de hidratação, da taxa de hidratação e da fração do composto no cimento. As características dos compostos do cimento são sumariadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Características de Hidratação dos Compostos do Cimento Portland [34]

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Calor de Hidratação (cal/g)	120	62	207	100
Taxa de Hidratação (fração no 1º dia)	0,4	0,05	0,8	0,9
Aumento de Temperatura	médio	baixo	alto	médio
Taxa Desenvol. Resistência Compressão	média	lenta	rápida	rápida
Resistência Inicial (28 dias) (MPa)	47	5	3	2
Resistência Final (360 dias) (MPa)	72	71	8	5

O processo de hidratação envolve o processo de hidratação, propriamente dito, e o de hidrólise, formando freqüentemente produtos de hidratação metaestáveis (Figura 5.4).

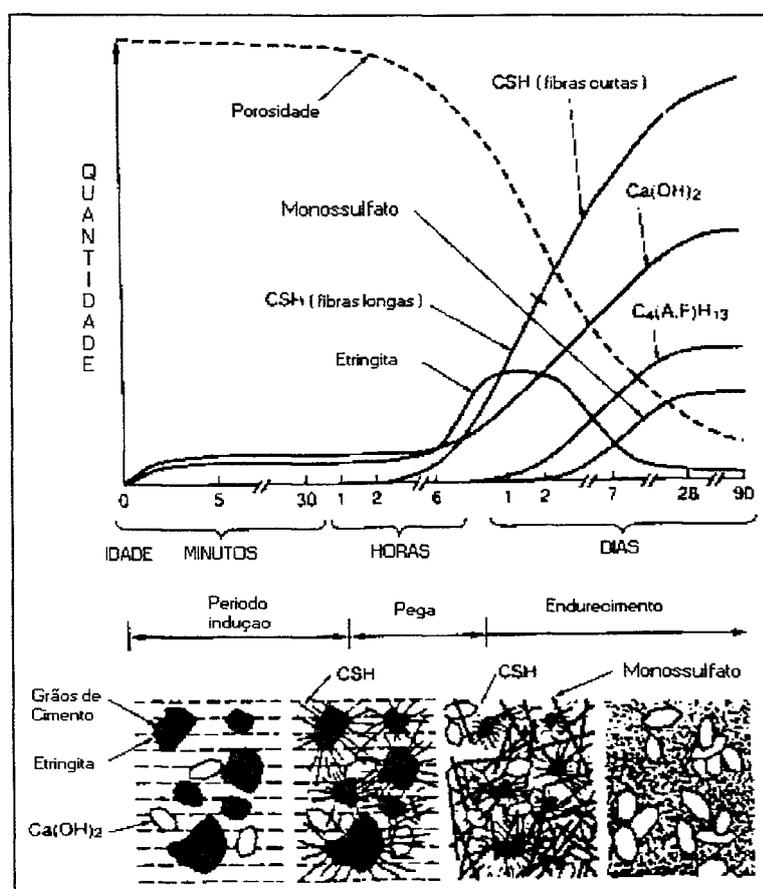


Figura 5.4 Curso das Reações de Hidratação da Pasta de Cimento [40]
CSH: Silicato de Cálcio Hidratado

O calor desenvolvido está diretamente relacionado ao grau de hidratação dos vários constituintes do cimento. Por causa da natureza física da reação, a taxa de evolução do

calor diminui gradualmente e exponencialmente em longos intervalos de tempo. Sob condições normais, entretanto, aproximadamente 50% do calor total disponível (100 a 150 cal/g) é liberado nos primeiros três dias após a mistura e cerca de 30% é liberado no primeiro dia [20].

Na Figura 5.5 é mostrada a evolução de calor durante a pega e o início da cura de cimentos Portland. Um pico abrupto, refletindo processos altamente exotérmicos, alcança um máximo em 10 minutos de mistura devido, principalmente, à hidratação da cal livre e à dissolução de outras impurezas presentes, em pequenas quantidades, no cimento Portland comercial. Após o primeiro pico a taxa de reação cai rapidamente a um valor baixo, onde permanece por uma ou duas horas. Este é o período de indução. Acredita-se que a hidratação é inibida quando os grãos de cimento tornam-se revestidos com o produto gelatinoso inicial.

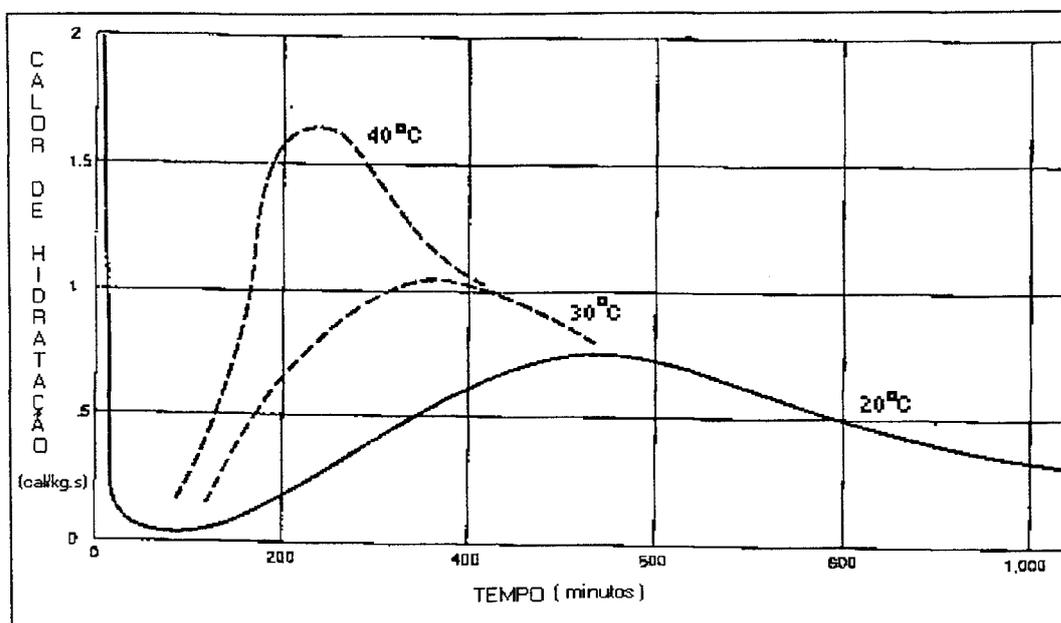


Figura 5.5 Evolução de Calor Durante a Pega e Início do Endurecimento de Cimento Portland [20].

- Logo após o contato da água com o cimento, são desenvolvidos processos com rápida geração de calor (representados pela forma abrupta do 1º pico), incluindo a hidratação da cal livre e a dissolução de impurezas no cimento.
- O período que segue representa o período de "indução". Este período provavelmente resulta da inibição da hidratação pela camada de gel inicialmente formada ao redor dos grãos de cimento.
- As camadas de gel eventualmente tornam-se ineficazes, porque a taxa de reação logo sobe para um 2º pico. Numa temperatura de hidratação de 20°C a taxa de reação é representada pela curva inferior. As curvas pontilhadas acima desta mostram o efeito sobre a forma do 2º pico pelo aumento da temperatura de hidratação para 30°C e 40°C, resp..

Mais tarde o revestimento, aparentemente, deixa de ser efetivo e a taxa de reação começa a aumentar novamente e alcança um segundo pico (mas muito menor) em 8 a 10

horas. Depois disso ela diminui gradativamente por um período mais longo. A forma do pico é determinada, grandemente, pela hidratação do principal constituinte do cimento, o silicato tricálcico. A curva tem uma forma que é característica de muitas transformações de fase ocorrendo por processo de nucleação e crescimento. A extensão da reação é aumentada pela temperatura e está diretamente relacionada à área superficial do pó de cimento, isto é, a quão finamente o pó de cimento foi moído. Variações na relação água/cimento (a/c) na faixa de 30 a 50% não afetam significativamente o modelo de hidratação.

Embora as curvas de evolução de calor dêem informações sobre a extensão e a taxa de hidratação, elas dizem pouco sobre a estrutura do material e não estão necessariamente relacionadas, numa maneira simples, ao desenvolvimento da resistência [20]. Sob condições normais, o período de pega ocupa, aproximadamente, o intervalo de tempo entre o estágio de indução e o segundo pico, sendo que a reação de endurecimento segue depois disso. Os processos de pega e de endurecimento são dependentes do desenvolvimento detalhado da microestrutura da pasta.

Os cristais que se formam durante a reação da água com cimento Portland apresentam-se em formas alongadas, prismáticas ou em agulhas de monossilicatos de cálcio hidratados e de aluminatos hidratados [9].

Esses cristais aciculares acabam entrelaçando-se à medida que avança o processo de hidratação, criando a estrutura que vai assegurar a resistência típica das pastas, argamassas e concretos. Os espaços vazios são preenchidos, principalmente, pelo gel, hidróxido de cálcio e água.

Inicialmente o aluminato entra em atividade e, logo a seguir, o C_3S ; esses dois compostos para se hidratarem retiram a água de que necessitam do **gel instável** e a formação de cristais hidratados se inicia.

À medida que o tempo passa, o gel vai cedendo cada vez mais água até transformar-se no **gel estável**, com uma estrutura sub-cristalina que impede a saída de novas quantidades de água.

Para se ter uma idéia da atividade dos vários compostos ao se hidratarem, é interessante observar a Tabela 5.4 relativa à profundidade alcançada pela hidratação com o tempo.

Tabela 5.4 Profundidade de Hidratação com o Tempo, em micra [9]

TEMPO	C ₃ A	C ₃ S	C ₂ S
3 horas	4,35	1,68	-
1 dia	-	2,25	0,28
3 dias	5,68	-	-
7 dias	-	4,32	0,62
28 dias	5,68	4,44	0,83
5 meses	-	-	3,5

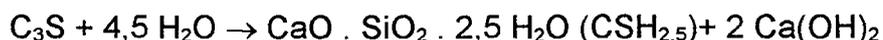
A inspeção desta tabela evidencia que a resistência do cimento Portland até os 3 dias é assegurada pela hidratação dos aluminatos e silicatos tricálcicos; até os 7 dias é garantida, praticamente, pelo aumento da hidratação do C₃S; até os 28 dias, continua a hidratação do C₃S responsável pelo aumento de resistência, com pequena contribuição do C₂S. Acima de 28 dias, o aumento de resistência passa a ser devida à hidratação do C₂S.

Algumas das principais reações de hidratação dos compostos do cimento são indicadas abaixo [9, 22, 34]:

. o C₃A é o primeiro a reagir, da seguinte forma:

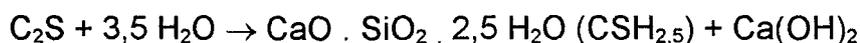


. o C₃S reage a seguir:



dando origem ao silicato monocálcico hidratado;

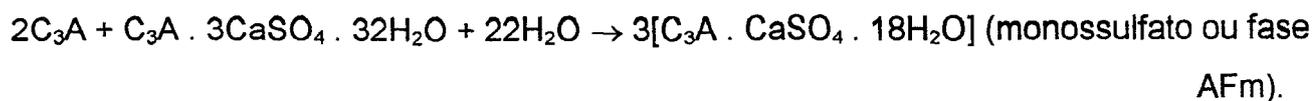
. o C₂S reage muito mais tarde, do seguinte modo:



. a reação entre C₃A, água e gesso produz um trissulfato aluminato de cálcio:



Porém, se uma parte do C_3A permanece sem reagir, depois que todo o sulfato de cálcio foi consumido, o C_3A remanescente e a etringita produzida podem reagir rapidamente e formar uma fase de monossulfato, AFm:



Os silicatos de cálcio anidros dão, pois, origem a silicatos monocálcicos hidratados e ao hidróxido de cálcio, que se cristaliza em escamas hexagonais, dando origem à portlandita [9].

O silicato de cálcio hidratado apresenta-se com semelhança ao mineral natural denominado tobermorita e, como se parece com um gel, é denominado “gel de tobermorita”.

A composição do silicato hidratado depende da concentração em cal da solução em que ele está em contato. Em presença de uma solução saturada de cal, o silicato de cálcio hidratado passa a ser $1,7 CaO \cdot SiO_2$ (aq).

Assim, a hidratação do clínquer seco conduz à formação, principalmente, de 20-25% de CH, 60-70% de CSH e 5-15% de outras fases sólidas. O principal produto de hidratação, CSH, tem uma composição variável e sua morfologia é dependente da razão Ca/Si, das condições de pega e da relação a/c. A hidratação e a subsequente pega da pasta de cimento ocorrem através de uma série de reações químicas competitivas. Estas reações são exotérmicas e as entalpias negativas de hidratação do cimento influenciam, grandemente, a taxa de hidratação, a microestrutura e a morfologia da pasta endurecida. Os mecanismos destas reações são bastante complexos e ainda não são totalmente entendidos. Por estas razões, as tentativas mais práticas para modelar a hidratação têm sido aquelas com um grande conteúdo empírico [57]. Assim, a aquisição de dados experimentais é, provavelmente, o pré-requisito mais importante para avanços no modelamento da cinética de hidratação. Dois modelos foram propostos para explicar os fenômenos observados associados com a hidratação e subsequente pega: o modelo gel ou osmótico e o modelo cristalino [68].

O Modelo Gel. De acordo com este modelo, uma membrana de gel CSH é formada sobre a superfície das partículas de cimento durante a hidratação (Figura 5.6). Esta membrana, formada em torno dos grãos de cimento, permite o escoamento de moléculas de água para o interior e a migração para fora de, principalmente, íons cálcio e íons silicato devido à diferença de potencial osmótico em ambos os lados da membrana. Como resultado, o excesso de portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] acumulado no lado fluido da membrana precipita-se. Ao mesmo tempo, o excesso de íons silicato, situado no lado do grão da membrana, produz um diferencial de pressão osmótica na membrana. Este diferencial de pressão provoca o rompimento periódico da membrana, que se refaz por expulsão para fora de solução de silicato concentrada [68].

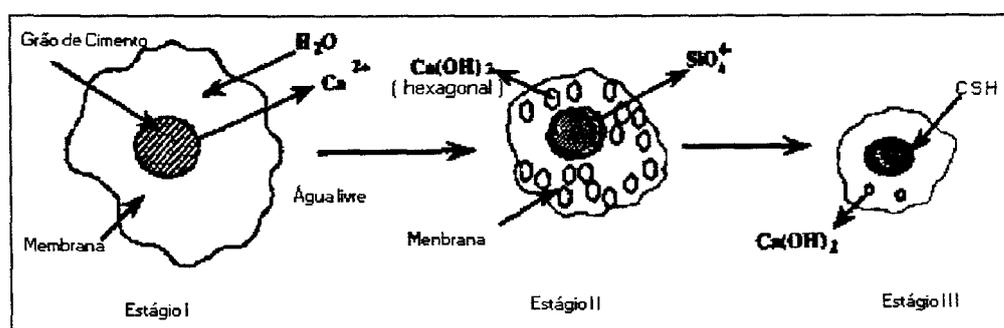


Figura 5.6 Modelo Gel de Hidratação do Cimento [68]

Este modelo foi demonstrado ser útil para explicar o retardo da pega de cimento na presença de rejeitos contendo metais pesados. O efeito de retardo observado é devido à formação de hidróxidos gelatinosos insolúveis de cátions metálicos com as cargas negativas num meio alcalino [68].

Segundo Double e Hellawell [21], estudos realizados através de microscopia por varredura eletrônica em amostras de cimento simulado, que foram secas por vários períodos após a adição de água em misturas de silicato tricálcico e dicálcico (cimento Portland), mostram que existem dois estágios na reação, envolvendo:

1. a formação de uma camada de hidrato gelatinoso (convencionalmente referido como gel de silicato de cálcio hidratado) sobre os cristais anidros e
2. subsequente crescimento desta camada de material acicular fino, cujo entrelaçamento supõe-se provocar o endurecimento do cimento e o desenvolvimento da alta resistência à compressão.

Este quadro é compatível com os resultados de estudos calorimétricos que mostram que as taxas de evolução de calor por períodos acima de 10^2 - 10^3 horas podem ser interpretadas como resultantes de uma reação de fase controlada por difusão continuando por nucleação e crescimento. A Figura 5.7 confirma a natureza em dois estágios da reação, mas também fornece maiores detalhes do produto acicular, sugerindo (Figura 5.7c) que ele não seja um material cristalino sólido mas de forma irregular e alongada. O produto não é cristalino num sentido convencional e não produz padrão de difração coerente. As forças motrizes que podem levar a tal crescimento, após um período de incubação inicial, não são bem conhecidas.

A formação de espaços vazios ou formas alongadas não é, entretanto, um fenômeno particular da hidratação do cimento, sendo característico de vários compostos que ocorrem em chamados "jardins de sílica". A Figura 5.8 mostra micrografias óticas, no tempo, de um sal solúvel em água, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, que foi colocado em contato com solução de silicato de sódio e, embora as taxas de formação e escala sejam de 10^2 ou 10^3 vezes maiores do que aquelas ilustradas na Figura 5.7 para o cimento Portland, uma estreita analogia não pode deixar de ser considerada.

Detalhes do crescimento (Figura 5.9) mostram como a solução salina reage com a solução de silicato desenvolvendo formas cônicas alongadas (tubos) até que um impedimento por viscosidade e queda de pressão limitem o escoamento e conduzam a estreitamento ou fechamento dos tubos. Estes tubos de silicato, de seção variável, são extraordinariamente maciços, mas quebradiços quando secos, não produzindo padrões coerentes de difração por Raios X. Este tipo de reação ocorre com sais solúveis em água de quaisquer cátions metálicos, exceto aqueles do Grupo 1A da Tabela Periódica e pode ser possível sempre que o produto de reação inicial for um material insolúvel mas semi-permeável.

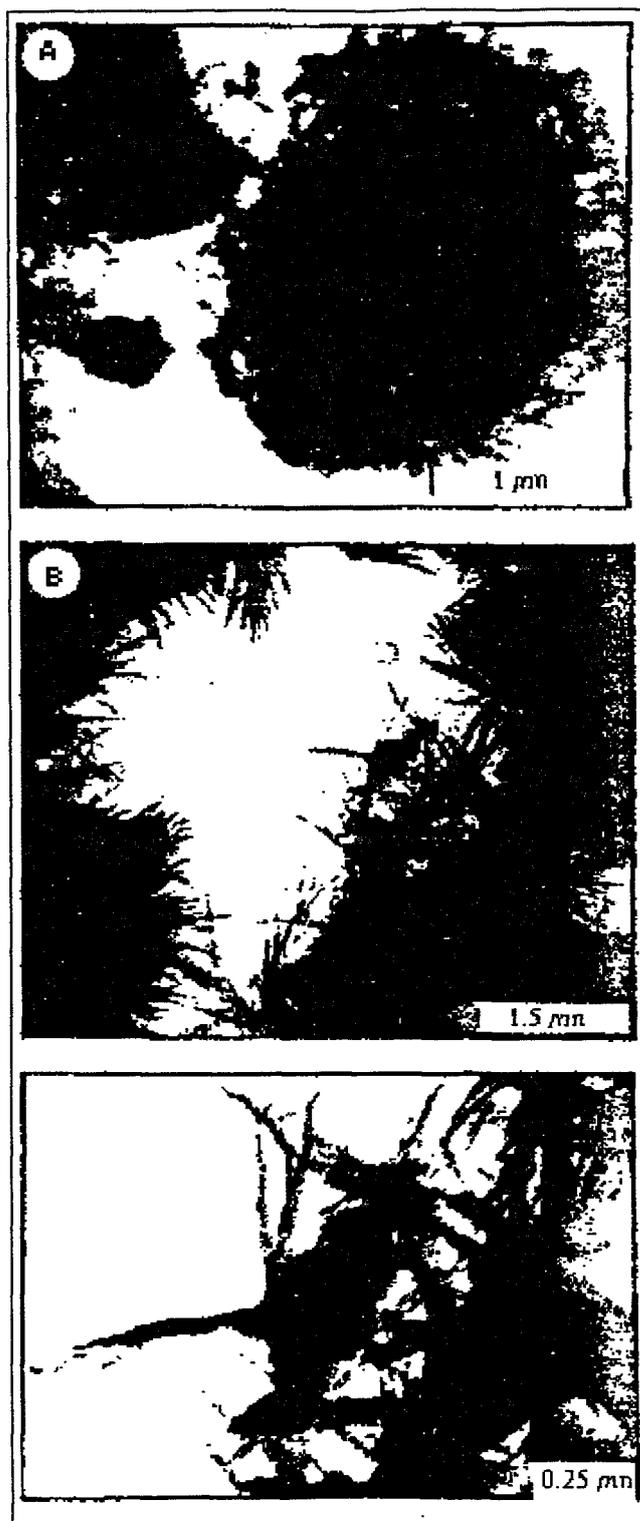


Figura 5.7 Amostras de Cimento com Água [21]

A, após 3 horas, mostrando a camada de gel inicial ao redor de um grão de cimento e pequenos cristais angulares de Portlandita (esquerda). B, após 1 dia, mostrando o desenvolvimento acicular de CSH-gel ao redor de grãos de cimento, ilustrado em detalhe em C. Microscopia eletrônica.

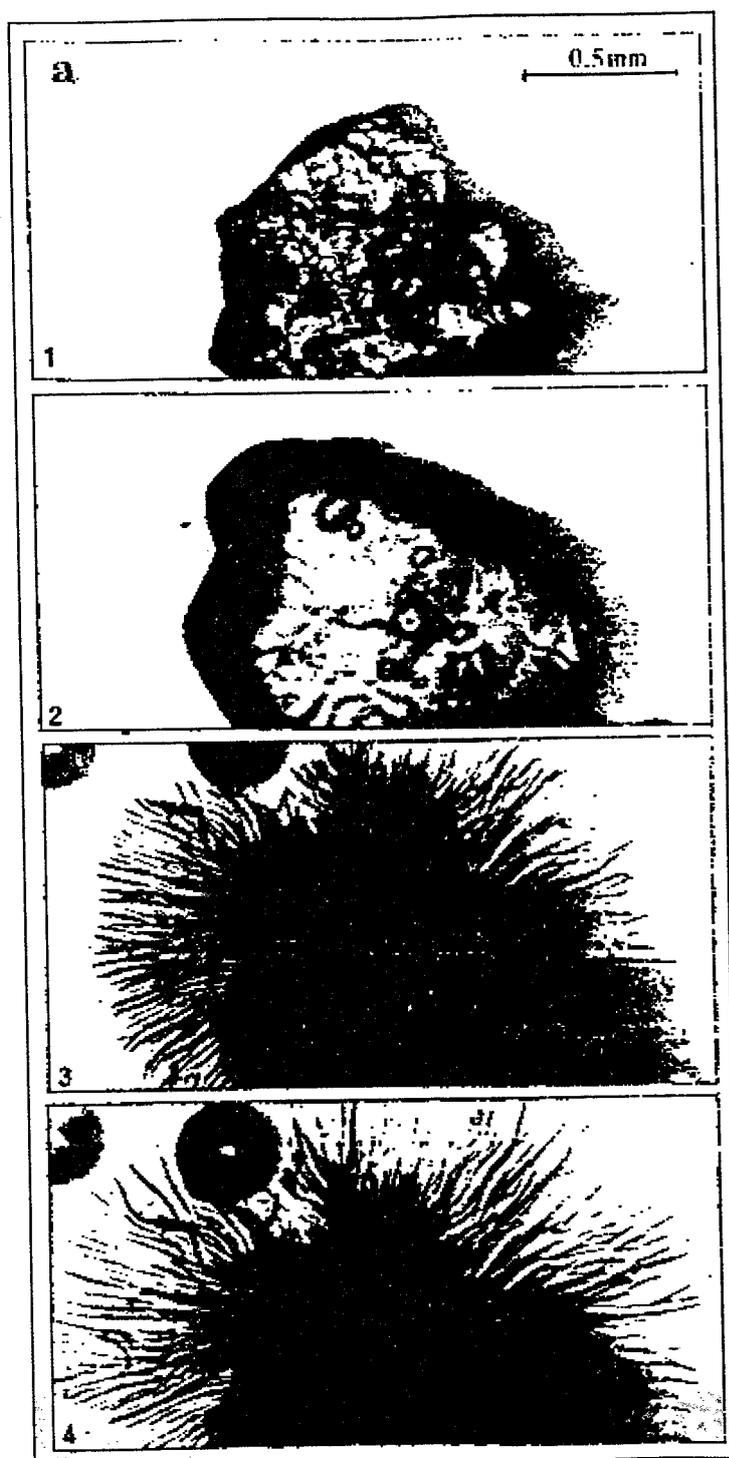


Figura 5.8 Seqüência Mostrando o Desenvolvimento de um “Jardim de Sílica” a Partir de um Cristal de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Imeroso em Solução de Silicato de Sódio Diluída [21]

O intervalo de tempo (1-4) é de aproximadamente 30s. Micrografia ótica.

O caráter de dois estágios para a reação de hidratação do cimento é explicado em termos de um modelo para o qual a osmose dá a força motriz para o crescimento secundário, a espécie em difusão seria a água e a camada inicial um gel de silicato coloidal.

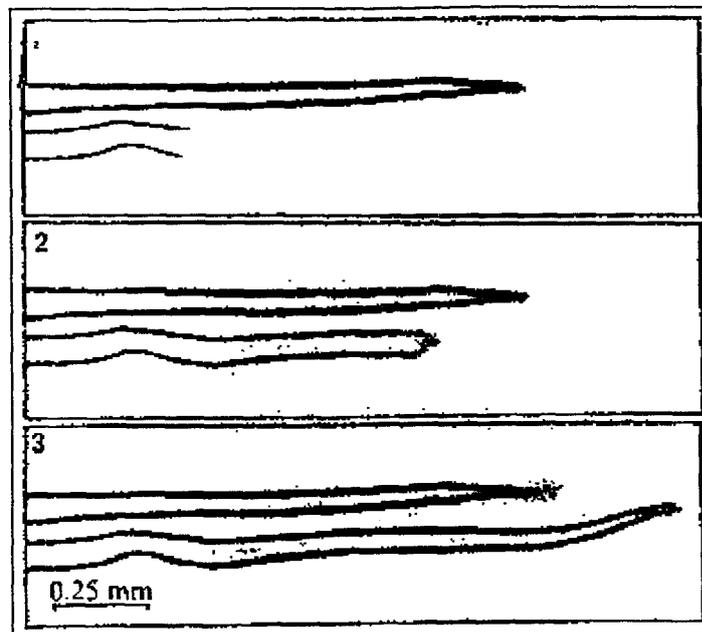


Figura 5.9: Detalhes do Crescimento de Duas Formas Cônicas Alongadas (tubos) de Silicato de Cobalto [21]

Seqüência do Crescimento em um período de 10s ilustra, em detalhes, a ponta do cone de reação e o efeito de estreitamento terminal. Micrografia ótica.

É importante enfatizar que membranas de silicato são na verdade semi-permeáveis à água e que os comprimentos e diâmetros dos tubos em qualquer sistema (por exemplo, CaCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , com silicato de sódio) diminuem com a taxa de reação, tal que a extrapolação para o crescimento mais lento e a formação de hidratos de cimento mais fino é possível.

Porém, segundo Taylor [57], em estudos feitos em relações a/c usuais, não foram observados crescimentos tubulares radiais a partir dos grãos de cimento, formados por um mecanismo de "jardim de sílica", e, portanto, esse mecanismo não parece ser uma característica significativa da hidratação de cimentos comuns.

Modelo Cristalino. O modelo cristalino (Figura 5.10) supõe que durante a mistura de cimento com água, minerais de silicato de cálcio dissociam-se em íons cálcio e silicato. Os íons silicato concentram-se como uma camada fina sobre a superfície dos grãos de cimento para impedir a interação da superfície do cimento com a água. Isto retarda a liberação de cálcio e de íons silicato a partir do cimento para a água. A hidratação inicial é seguida por nucleação e crescimento de cristais hexagonais de hidróxido de cálcio que preenchem os espaços vazios e as cavidades entre os grãos de cimento. Enquanto isso, partículas de CSH precipitam-se sobre a camada rica em silicato, nos grãos de cimento, e, gradualmente, formam agulhas ou espículas. Eventualmente, as agulhas a partir de diferentes grãos de cimento entrelaçam-se para formar lâminas de tobermorita [68].

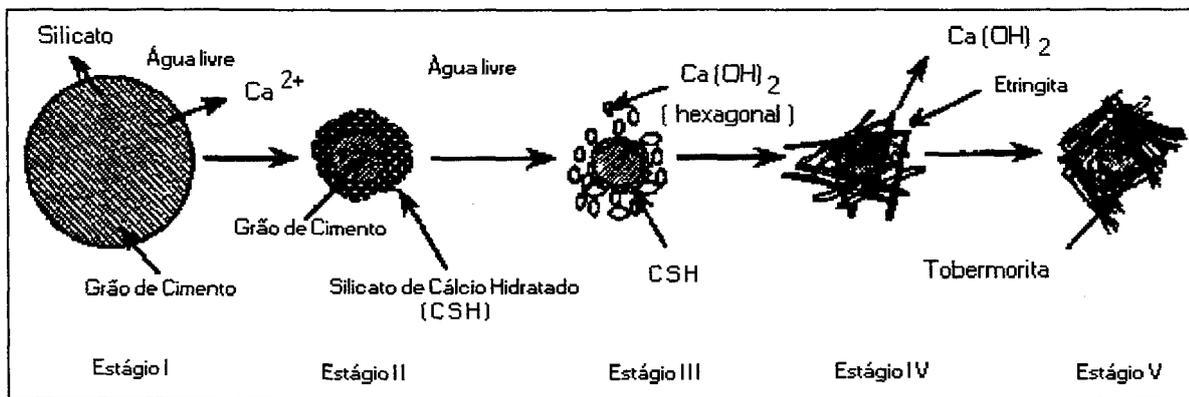


Figura 5.10 Modelo Cristalino de Hidratação do Cimento [68]

Um diagrama de fase ternário (Figura 5.11) mostrando os principais produtos de hidratação do cimento ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) foi construído por Atkinson et al. [68]. Este diagrama mostra que composições baseadas em Ca e em Si podem ser divididas em várias regiões, nas quais uma fase aquosa está em equilíbrio metaestável com uma fase sólida específica em um sistema de hidratação do cimento. A fase aquosa, em equilíbrio com as fases sólidas, tem composição definida a uma dada temperatura e pressão. A área sombreada representa a região da fase do CSH e indica que a sua composição é fortemente dependente da razão Ca/Si.

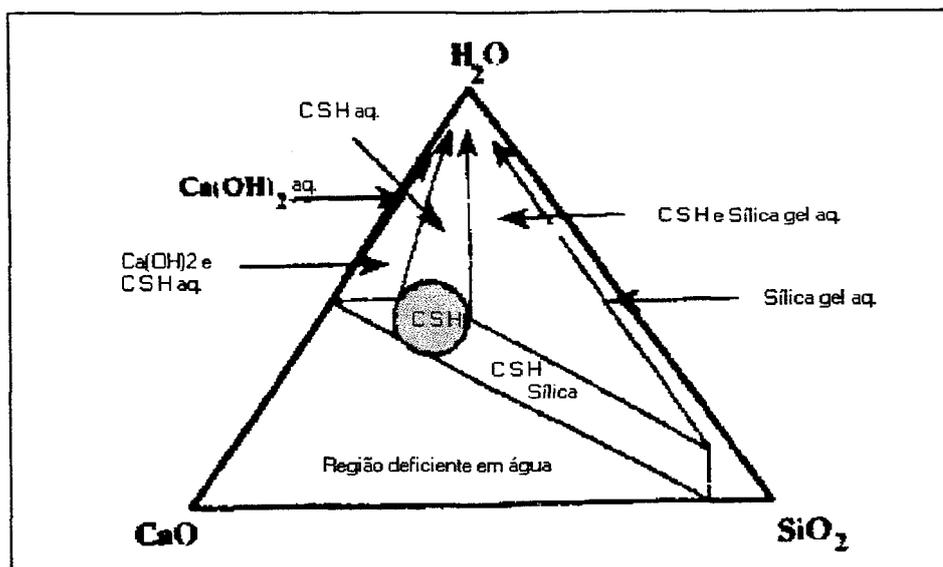


Figura 5.11 Diagrama de Fase Ternário do Sistema CaO-SiO₂-H₂O em 25°C Mostrando Diferentes Fases em Equilíbrio [68]

5.3.2 Desenvolvimento da microestrutura

A pasta de cimento surge como o resultado direto da hidratação de cimento Portland com uma quantidade restrita de água [18]. Assim, sua microestrutura depende, entre outras, da natureza do cimento anidro, i.e., de sua composição química e das características físicas, principalmente, de sua superfície específica, da distribuição do tamanho de partículas e da forma e condição da superfície das partículas [13]. Depende ainda, grandemente, da quantidade de água utilizada (relação a/c) e é função do tempo de hidratação. À medida que os processos de hidratação prosseguem, em períodos de meses ou anos, variações lentas concomitantes na microestrutura podem ocorrer, a partir da deposição dos últimos produtos de hidratação. Variações também acontecem por dissolução e reprecipitação de certos componentes já existentes, independentemente de hidratação adicional.

Portanto, uma dada pasta de cimento ou concreto hidratado, sob condições específicas, gera não uma única microestrutura, mas uma série sucessiva de microestruturas em estágios progressivos de desenvolvimento.

O processo de hidratação do cimento pode ser agrupado em três períodos de desenvolvimento da microestrutura, inicial, intermediário e final [57]. A Figura 5.12 mostra o desenvolvimento microestrutural durante a hidratação do cimento Portland a 20 °C.

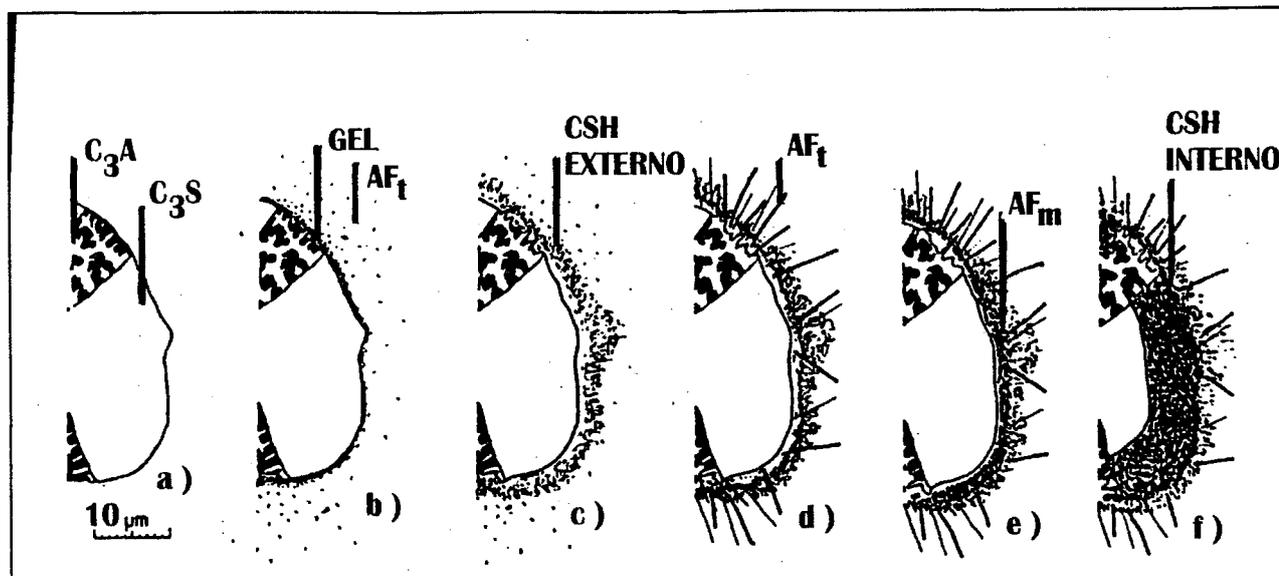


Figura 5.12 Desenvolvimento Microestrutural Durante a Hidratação do Cimento Portland [57]

- Seção não hidratada do grão (a fase intersticial está ligeiramente exagerada);
- ~10 min. Parte do C_3A reage com sulfato de cálcio em solução; gel amorfo rico em aluminato forma-se sobre a superfície do grão e hastas curtas de AF_t nucleam na extremidade do gel e na solução;
- ~10 h. Reação do C_3S para produzir CSH "mais externo" sobre a estrutura de hastas AF_t , deixando cerca de 1 μm entre a superfície do grão e a camada hidratada;
- ~18 h. Hidratação secundária do C_3A produzindo hastas longas de AF_t . Início da produção do CSH "mais interno" dentro da camada hidratada a partir da hidratação contínua do C_3S ;
- 1-3 dias. C_3A reage com AF_t dentro da camada formando hábitos hexagonais de AF_m . A formação contínua de produto CSH "mais interno" reduz a separação entre o grão e a camada hidratada;
- ~14 dias. Formação de CSH "mais interno" suficiente para preencher o espaço entre o grão e a camada hidratada. O CSH "mais externo" torna-se mais fibroso.

O período inicial, de até 3 horas após o contato da água com o cimento, compreende os períodos de pré-indução e de indução e corresponde, basicamente, à hidratação do C_3A .

O período intermediário, de 3 horas a 20-30 horas, compreende os períodos de aceleração e início da desaceleração. Durante este período, cerca de 30% do cimento reage. Corresponde à hidratação dos silicatos e é caracterizado pela rápida formação de CSH e CH.

O período final, período de reação cada vez mais lenta ou período de desaceleração, começa em 20-30 horas após o contato entre a água e o cimento. Neste período, o CSH

forma-se por vários mecanismos distintos. O CH continua a formar-se no espaço preenchido pela água. Nesse período, a fase AFm (monossulfato) também forma-se, como resultado da reação da água com a fase de aluminato ou ferrato e, se presente, da decomposição da fase AFt (trissulfato) (Figura 5.12e).

Diamond [18] explica o desenvolvimento da estrutura dos produtos de hidratação da seguinte maneira: estágios iniciais de hidratação nos quais o foco de atividade é confinado às superfícies reais e às superfícies próximas da água de mistura que circunda os grãos de cimento individuais; um estágio posterior, no qual os produtos de hidratação projetam-se para o interior ou são depositados nos espaços cheios de solução entre os grãos de cimento, encontram-se e iniciam a formação de uma estrutura coerente que, então, estabiliza os arranjos grão a grão, resultando na pega; e finalmente o restante dos processos de hidratação, durante os quais a estrutura é preenchida com produtos de hidratação adicionais gerados no interior dos contornos originais dos grãos de cimento. Os dois primeiros estágios ocorrem durante as primeiras horas de hidratação, com o terceiro estágio correspondendo à maior parte do período de hidratação ativa.

As características do primeiro estágio são talvez pouco influenciadas pela relação a/c , mas a morfologia produzida no segundo e no terceiro estágios é, em grande extensão, dominada por este parâmetro [18].

Em pastas de cimento são formados, principalmente, três sistemas diferentes: um correspondendo às fases sólidas constituídas pelos produtos cristalinos e gel resultantes da hidratação junto com o material ainda não completamente hidratado; outro correspondendo aos espaços que ficam entre as fases sólidas, totalmente ou parcialmente vazios ou ocupados pela fase líquida da pasta; e o terceiro correspondendo à própria fase líquida. Os três sistemas desenvolvem-se à medida que a hidratação prossegue. A estrutura e propriedades da pasta, bem como o desempenho de argamassas e concretos, dependem grandemente das características finais da pasta, como um resultado da natureza e do desenvolvimento dos sistemas sólido, líquido e de vazios [13].

O desenvolvimento dos três sistemas são mutuamente afetados, i.e., variações ocorrendo em qualquer um deles são diretamente relacionadas a variações nos outros dois.

Uma manifestação do desenvolvimento paralelo e interconectado destes sistemas é o aspecto controverso a respeito do aumento da densidade do CSH com o grau de hidratação (tempo). A natureza e o desenvolvimento dos sistemas dependem, principalmente, do tipo de cimento utilizado.

Sistema ou Fase Sólida. Os cimentos Portland ao hidratarem-se sob condições ordinárias dão origem a várias formas morfológicas de gel de silicato de cálcio hidratado; ao hidróxido de cálcio; à etringita ou às fases AFt semelhantes à etringita; ao monossulfato aluminato de cálcio hidratado ou às fases AFm relacionadas; e, ocasionalmente, a pequenas quantidades de outras fases, notadamente “hydrogarnets” (designação comum aos minerais do grupo das granadas, silicatos, cristalizados no sistema monométrico). Estas fases, combinadas com os resíduos de componentes anidros do clínquer e com os espaços de poro entre (e possivelmente dentro) as partículas sólidas, compreendem os elementos microestruturais formadores da pasta de cimento.

Diamond [18] propôs uma classificação das partículas de gel CSH em quatro tipos morfológicos observáveis em pastas de cimento Portland:

Tipo I: acicular ou em forma laminar,

Tipo II: reticulado ou em forma de favo,

Tipo III: pequenos discos ou esferas e

Tipo IV: produto “interno” maciço CSH.

Nas Figuras 5.13 a 5.16 são mostradas ilustrações dos vários tipos morfológicos de CSH.



Figura 5.13 Partículas de Gel CSH Tipo I Crescendo Radialmente ao Redor de Grãos de Cimento [18]



Figura 5.14 Rede de Gel CSH Tipo II [18]

Atenção para o tamanho micrométrico do mesh e para o vazio da camada de hidratação (hidratação inicial)

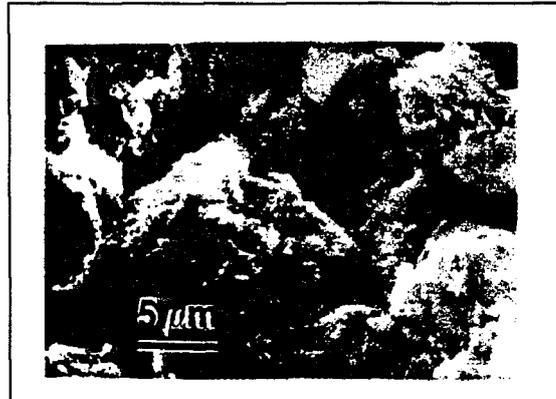


Figura 5.15 Gel CSH Tipo III de Textura Fina, Quase sem Forma (hidratação final)[18]



Figura 5.16 Um Produto de Hidratação “Interno” de Grão de Cimento Residual Mostrando uma Estrutura Maciça do Tipo IV [18]

A microestrutura desenvolvida numa pasta de cimento Portland varia com a quantidade relativa de espaços cheios de água, nos quais os processos de hidratação ocorrem, e com os componentes químicos que podem se dissolver na água. Os quatro tipos morfológicos de gel CSH descritos não são, certamente, as únicas morfologias que podem ser produzidas.

O gel de CSH não é o único componente em pasta de cimento com uma morfologia variável. Uma considerável variação na morfologia do hidróxido de cálcio está também presente, embora ela não tenha sido dividida formalmente em classes. Alguns tipos de morfologia do hidróxido de cálcio são mostrados na Figura 5.17.

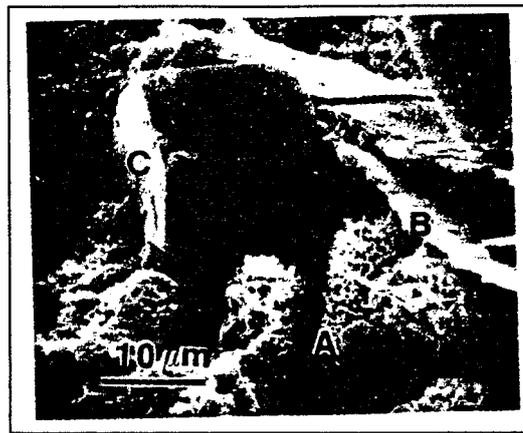


Figura 5.17 Ilustração de Várias Morfologias do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [18]

A - filme fino; B - cristais hexagonais em lâminas finas; C - cristais hexagonais bem formados.

Uma microestrutura de pasta "maturada" é caracterizada pela interligação íntima de depósitos em camadas de hidróxido de cálcio e de gel CSH do Tipo III; muitos exemplos de camadas de cristais $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crescendo ao redor e encapsulando bolsas de gel (e outros componentes da pasta) foram observados.

Os cristais do tipo etringita (AFt) são normalmente grãos alongados, algumas vezes apresentando seção transversal aproximadamente circular. Partículas ocas ou parcialmente ocas foram observadas. Os cristais do tipo monossulfato (AFm) exibem invariavelmente formas hexagonais delgadas, encontradas em aglomerados locais de relativamente poucas partículas, com um contato do tipo extremidade-face característico entre placas adjacentes. Na Figura 5.18 são mostradas indicações destas fases.



Figura 5.18 Morfologia das Fases AFt e AFm Desenvolvidas numa Pasta de Cinzas Volantes [18]

Partículas arredondadas - partículas de cinzas volantes; Formas alongadas prismáticas - etringita (AFt); Formas finas alongadas, semelhantes a ripas "A" - fase AFm

A etringita é muito mais importante como um elemento microestrutural em cimentos expandidos do que em sistemas de cimento Portland convencionais.

Todas estas unidades microestruturais existem e são características de pastas de cimento em concreto que tenha sido hidratado sob condições ambientais.

As estruturas cristalinas das fases AFt e AFm estão sujeitas a significativas substituições atômicas.

A composição química das partículas de gel CSH é variável apresentando razão média de C/S de 1,4 a 1,6 em diferentes pastas de cimento maturadas. Quantidades variáveis de alumínio, ferro e íons sulfato são normalmente encontradas. O conteúdo de água detectável nas partículas de produtos de hidratação sólidos é significativo e varia com o tipo de secagem. Os ânions silicato são parcialmente polimerizados na estrutura do gel CSH, apresentando grau de polimerização crescente com a idade. Além destas características, as partículas de gel de CSH possuem uma grande superfície interna.

Recentemente, Diamond e Bonen [19], em um exame da morfologia de p.c.e. baseado em observações de superfícies polidas usando microscópio de varredura eletrônica, suplementado por análises de Raios X de energia dispersiva dos componentes individuais, concluíram que, microestruturalmente, a p.c.e. compreende dois tipos distintos

de unidades estruturais - grãos distintos (“phenograins”) dispersos numa evidentemente massa básica (“groundmass”) altamente porosa. Os grãos podem ser de clínquer superficialmente, parcialmente ou plenamente hidratados, cristais de hidróxido de cálcio ou, em alguns cimentos, partículas de enchimento (filler). Entende-se ser essa massa básica de caráter celular e consistir de CSH na forma estrutural ou amorfa cravada em poros. Um volume considerável de espaço de poro na faixa de tamanho de até $\sim 5\mu\text{m}$ ocorre na massa básica e constitui uma estrutura celular.

Os grãos de cimento parcialmente hidratados mostram grande variação no grau de hidratação de grão para grão na mesma área. O modelo geométrico desenvolvido do material hidratado com relação ao cimento não hidratado residual também varia largamente; apenas algumas vezes foi tomada a forma esperada de uma camada uniforme de CSH circundando um núcleo não hidratado.

O CSH em porções hidratadas de grãos exibe uma textura uniforme e um coeficiente de retroespalhamento efetivo muito inferior a qualquer um dos componentes do cimento a partir do qual ele é derivado, facilitando o reconhecimento. Além disso, numa escala na qual detetores de retroespalhamento permitem que observações sejam feitas (usualmente da ordem de poucos milhares de aumento ou menos) este CSH parece carecer de porosidade visível.

Sistema de Poros. A pasta de cimento Portland endurecida contém vazios de numerosas formas e tamanhos. Como resultado da retração, que ocorre durante o endurecimento da mistura água-cimento, poros de gel são formados devido a secagem da substância gel ou a cristalização [34]. Sistemas de poros capilares são também formados pela evaporação da água, em excesso, não ligada.

O sistema de vazios condiciona a densidade (compactação), porosidade, permeabilidade, penetrabilidade para íons, bem como a capilaridade e as propriedades coloidais (sucção e crescimento capilar, formação de células e membranas osmóticas, entre outras) da pasta de cimento [13].

As características do sistema de vazios - estrutura do poro da pasta - como tamanho e distribuição de tamanho do poro são determinadas pelo próprio desenvolvimento do sistema sólido e são interdependentes [13]. A distribuição de tamanho numa dada amostra depende da relação a/c original e do seu grau de hidratação [48].

Os poros de gel apresentam diâmetros variando de 10 nm a menos que 0,5 nm. Suas percentagens em volume aumentam com a hidratação e alcançam cerca de 20 a 30% da fração da pasta de cimento em uma p.c.e.. Os poros capilares atingem tamanhos de 10 a 15.000 nm, com uma percentagem em volume variando de 0 a 40% e aumentam com a relação a/c na mistura e com o tempo de hidratação [22, 34].

As entropias da água dos poros de gel e de capilaridade são diferentes. Variações na temperatura provocam um movimento da água do gel para o interior dos poros capilares e vice-versa, resultando em outras variações em volume.

Além destes poros, existem poros de ar cujos tamanhos variam de 0,01 a 2 mm. Suas percentagens em volume no cimento hidratado podem ser de 1 a 10% [34].

Os poros de gel do cimento são insignificantes do ponto de vista de lixiviabilidade e corrosão. No entanto, os microcanais, que podem formar um sistema capilar, oferecem um ponto de ataque para a corrosão, desde que eles oferecem passagens para a penetração de águas agressivas para o interior do cimento endurecido. Os poros de ar não são nocivos, se bem distribuídos e suficientemente pequenos. Na realidade, eles podem reduzir a permeabilidade, possibilitando o uso de menores quantidades de água de mistura. Quando o concreto é submerso em água, os poros capilares são preenchidos primeiro. A água pode penetrar nos poros de ar apenas após o ar ter sido deslocado por difusão pelos poros capilares.

Segundo Diamond [18], os espaços cheios de ar na pasta de cimento dos concretos, parcialmente secas, consistem de duas classes distintas de espaço: vazios relativamente grandes, geralmente esféricos com ar retido, usualmente revestido com uma leve camada de hidróxido de cálcio; e poros capilares menores, geometricamente complexos representando o espaço residual entre os grãos de cimento originais. Os poros capilares

ressaturam prontamente; enquanto os vazios contendo ar não. É, portanto, prudente manter uma distinção entre estas duas classes de poros.

Solução de Poro. A fase líquida nos poros é o terceiro componente sujeito ao desenvolvimento paralelo junto com os sistemas sólido e de vazios. A fase líquida é o veículo através do qual processos de dissolução, precipitação e cristalização ocorrem, dependendo das solubilidades, condições de saturação e supersaturação pelos produtos que se encontram em hidratação, bem como por aqueles já hidratados, de acordo com suas presenças e interações mútuas [13].

Os componentes do clínquer que mais rapidamente passam para a solução são, obviamente, os mais solúveis: sulfatos e hidróxidos alcalinos, dando à fase líquida o correspondente valor de pH e das concentrações nos diferentes cátions e ânions. Estas concentrações e valores de pH desenvolvem-se à medida que os processos de hidratação vão ocorrendo.

Os estudos sobre a composição da fase líquida nos poros devem ser feitos sob condições de equilíbrio, o que nem sempre é fácil ou possível. Antes da pega, os estudos da composição da solução na fase contínua são relativamente fáceis de realizar, uma vez que a solução pode ser obtida por técnicas de filtração simples em presença de vácuo ou por modesta aplicação de pressão [23]. Após a pega, entretanto, e particularmente após extensiva hidratação, procedimentos um pouco mais radicais são necessários para recuperar as soluções de poro. Assim, de modo a recuperar quantidades suficientes dessas soluções, um aparelho especialmente projetado deve ser construído especificamente para a extração da solução, "squeezers" (prensa hidráulica potente).

Inicialmente a água do poro na matriz de cimento é uma solução de hidróxidos de sódio e de potássio solúveis (pH 13-14) com algum cálcio, magnésio, alumínio, sílica e sulfato a níveis de ppm. Em um ambiente aquoso os hidróxidos de sódio e de potássio serão dissolvidos e transportados para fora da matriz por difusão. Numa segunda fase, o hidróxido de cálcio (cerca de 1% da matriz) dissolverá e difundirá também para fora do cimento (pH da água do poro de 12,6). O tempo necessário para este processo provavelmente será de milhares de anos. Numa terceira fase, uma degradação dos silicatos

e aluminatos de cálcio ocorrerá, entretanto com uma taxa consideravelmente mais lenta. Durante todo o processo de dissolução e de degradação, o valor do pH nunca será inferior a 10.

As concentrações de íons durante a primeira hora foram determinadas usando um cimento contendo 0,19% Na_2O e 0,42% K_2O em relação $a/s = 2$ [57]. As concentrações de cálcio e sulfato aumentaram rapidamente nos primeiros 2 minutos a valores de pico em torno de 60 mmol/L e então caíram em 20 minutos para 30 mmol/L. Isto poderia ser atribuído à dissolução do gesso e à precipitação da etringita ou de um gel de sulfatoaluminato, ou ainda à dissolução de uma forma mais solúvel de sulfato de cálcio e precipitação de gesso secundário. As concentrações dos íons sódio, potássio e hidróxido também aumentaram rapidamente nos primeiros poucos minutos, tornando-se constantes em 5 mmol/L e 20 mmol/L para sódio e potássio, respectivamente, após 10 minutos. Outras concentrações, incluindo aquelas de sílica e alumina, foram extremamente baixas, mesmo nos primeiros poucos minutos.

As concentrações de Al e Si estão usualmente abaixo de 1 mmol/L [1]. A concentração de carbonato é limitada pelo CaCO_3 , levemente solúvel, a níveis tipicamente abaixo de 10^{-5} mol/L. Também a concentração de cálcio é limitada devido a baixa solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em pH altos e do CaSO_4 e de outras fases de cálcio, em pH abaixo de 12,5 - 13.

Estudos após 1 hora com pastas de alto e baixo teor alcalino em $a/c = 0,6$ foram feitos utilizando um "squeezer". Para um cimento similar em composição ao anterior, a concentração de cálcio permaneceu relativamente constante em 22-24 mmol/L e de sulfato em 35 mmol/L durante o período de 1 a 6 horas, ambos caindo abruptamente durante o período de aceleração seguinte.

Segundo Taylor [57], todas as concentrações resultam do balanço entre os efeitos de dissolução e de precipitação. Durante o período inicial, os íons sódio e potássio são fornecidos principalmente pelos sulfatos alcalinos e C_3A ; o íon sulfato é fornecido pelos gipso, gesso hemihidratado e sulfatos alcalinos; o íon hidroxila pelos C_3A e alita, e o cálcio pelos alita, C_3A e fases de sulfato de cálcio. As fases mais prováveis de serem precipitadas

são o gesso secundário e outros sulfatos, o CSH, a fase AFt e, provavelmente, os produtos iniciais amorfos. Uma explicação plena das variações nas concentrações requer conhecimento das fases presentes em cada estágio e dos produtos de solubilidade, coeficientes de atividade e constantes de estabilidade das espécies complexas.

Análises de solução de poro, proveniente de pastas de cimento, mostrando altas concentrações de álcalis totais, revelam enormes diferenças entre os resultados de estudos de hidratação com cimentos de laboratório e com cimentos reais. O alto teor de álcalis presente nos cimentos comerciais - não comum em cimentos de laboratório - reduz a solubilidade do cálcio, tornando-o praticamente insolúvel [4, 13, 23]. Isto diminui a importância do transporte do cálcio nos mecanismos de hidratação realizados através da fase líquida.

Composições químicas de soluções de poro de dois cimentos contendo diferentes teores de álcalis são mostradas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Composição de Solução de Poro Típica de Cimento [4]

PROPRIEDADES DA FASE AQUOSA	TEMPO DE CURA (dias)	CPC	CIMENTO PORTLAND ALTO TEOR DE ALUMINA
pH	90	13,4	13,8
Na (mol/L)	30	0,058	0,066
K (mol/L)	30	0,222	0,551
Ca (mol/L)	90	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$

Para a caracterização da fase aquosa são significativos os seguintes parâmetros: volume e distribuição, composição química (espécies inorgânicas e orgânicas), pH, Eh e conteúdo de colóides.

Em cimentos comuns, uma relação a/c excedendo 0,22 - 0,24 é necessária para garantir uma hidratação completa.

A presença de agentes de adição modifica substancialmente a microestrutura e a natureza química da solução de poro. De modo a caracterizar os níveis de sódio e potássio presentes em soluções de poro de cimento, uma série de misturas foi analisada em 30 e 90 dias de cura por espectrometria de emissão de chama após fusão com LiBO_2 (Tabela 5.6).

Tabela 5.6: Teores de Na e K em Solução de Poro de p.c.e. contendo CPC com e sem Aditivo [23]

MATRIZ	Na (mol/L)		K (mol/L)	
	30 dias	90 dias	30 dias	90 dias
CPC puro	0,058	0,064	0,222	0,200
CPC + Sílica DEGUSSA	0,058	0,070	0,065	0,063
CPC + Escória	0,076	0,098	0,247	0,219
CPC + Cinzas Volantes:				
BARONY	0,052	0,063	0,209	0,220
EGGBOROUGH	0,063	0,081	0,215	0,207
FIDDLER's FERRY	0,059	0,072	0,217	0,207
IRONBRIDGE	0,066	0,081	0,215	0,207
LONGANNET	0,059	0,075	0,217	0,195
POZOLANA NATURAL	0,076	0,088	0,253	0,246

Comparando as concentrações iônicas de sódio e potássio em amostras com e sem aditivos pode-se ver que a incorporação de sílica ativa tem um efeito significativo na redução do conteúdo de potássio da fase aquosa. Isto substancia o resultado de que SiO_2 de alta área superficial apresenta uma capacidade de sorção para cátions monovalentes, em soluções alcalinas, na ordem de $\text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ relativa ao cimento puro.

Dependendo da umidade relativa do ambiente ao qual uma p.c.e. esteve exposta, podem existir vários tipos de água presentes no sistema [48]. A divisão em categorias dos vazios, baseada em seus tamanhos, é particularmente útil porque ajuda a classificar os tipos de água em p.c.e. de acordo com o grau de dificuldade de sua remoção. Por exemplo, o espaço entre camadas (0,5 a 3 nm) na estrutura cristalina do CSH contém moléculas de água rigidamente ligadas que não podem ser removidas por secagem ordinária. No outro

extremo estão as grandes cavidades, da ordem de 100 nm ou mais, nas quais água pode existir em sua forma normal (parcialmente ligadas por ligações de hidrogênio). Esta água livre pode ser facilmente removida.

Os espaços intercrystalitos vazios da ordem de 3 a 10 nm, que existem dentro dos agrupamentos de sólidos fracamente cristalinos, tal como o CSH, mantêm um tipo de água chamada de água adsorvida, que existe numa forma relativamente mais ordenada do que a água livre. No entanto, ela é menos rigidamente ligada do que a água da intercamada no CSH. O grau de dificuldade com o qual a água adsorvida pode ser removida diminui quando se move para a superfície da fase sólida. Provavelmente, uma situação similar existe para as outras fases fracamente cristalinas na p.c.e.

Embora as variações de volume em p.c.e. possam estar relacionadas aos tipos de água presentes, pesquisadores encontram dificuldades em determinar com exatidão a quantidade de água associada a cada tipo. Isto se deve ao fato de que em experimentos de dessorção-sorção é difícil alcançar o equilíbrio quando a energia de ligação da água adsorvida, mantida em poros intercrystalitos, sobrepõe àquela da água ligada associada à estrutura do CSH. Também, deve ser observado que não é possível separar a contribuição da água adsorvida do CSH daquela das outras fases fracamente cristalinas no sistema.

Considerando-se o alto teor de álcalis na fase líquida, a presença de materiais de mistura adicionados ao cimento, como escórias, pozolanas e cinzas volantes, pode ter importância na distribuição dos álcalis entre as fases sólida e líquida [13].

O andamento das reações entre as diversas adições e o cimento poderia ser acompanhado pela análise da fase líquida, embora muito tempo seja necessário para que se atinja um estado final de equilíbrio, particularmente no caso de adições que reagem muito lentamente.

A similaridade entre a adsorção de potássio e céσιο permite o uso de céσιο radioativo na realização de estudos acelerados da adsorção a longo prazo previsível do potássio pelo CSH. Foi encontrado que géis de tobermorita com alta relação C/S não adsorvem significativamente o céσιο e que a adsorção aumenta rapidamente quando a razão C/S

diminui. Assim, a retenção de céσιο (potássio) pela fase sólida de CSH e a sua diminuição na fase líquida, com relação à razão C/S, mostram, por exemplo, que fumo de sílica reage rapidamente com CH, seguido pelas cinzas volantes com alto teor de sílica.

Desde que a maior parte do teor de álcali presente no cimento é rapidamente liberada para as soluções de poro, a importância dos hidróxidos alcalinos na solução de poro é temporária [65]. A lixiviação do cimento pela água resulta na perda de hidróxidos alcalinos e o pH da solução de poro cai quando reações de portlandita e CSH tornam-se importantes. A presença inicial de álcalis é não-tamponada; uma vez que eles tenham sido lixiviados a partir da solução de poro, não existe nenhum mecanismo para substituí-los. As reações de CSH são tamponadas pela solubilidade das fases no cimento hidratado. Para sistemas abertos pelo transporte de espécies químicas pela água subterrânea, por exemplo, reações irreversíveis ocorrerão na p.c.e. Um exemplo de tal reação é a alteração da portlandita para calcita pelo CO₂ dissolvido na água subterrânea via



Reações, tais como acima, junto com o deslocamento físico da solução de poro por transporte, dominado pelo processo de difusão, resultam numa perda gradual da capacidade de tamponamento. Esta perda pode ser visualizada como uma série de estágios com o pH caindo gradualmente com o tempo.

A química redox da p.c.e. é controlada principalmente pelos aditivos do cimento. Angus e Glasser [4] encontraram que o Eh de cimentos de escória de alto-forno era levemente oxidante (+35 a +82 mV) e insensível à composição para razões CPC/Escória acima de 0,33. Para razões inferiores, valores de Eh tão baixos quanto -330 mV foram observados. Entretanto, a adição de pó de Zn ou de Mg ao CPC não teve nenhum efeito sobre o Eh. Os valores de Eh de águas de poro fornecem informações sobre as possíveis espécies redox de radionuclídeos. Entretanto, o desempenho químico a longo prazo do cimento é também uma função de sua capacidade redutora. A capacidade redutora de escórias de alto-forno é 1,1 mmol/g e compara a valores de 0,1 mmol/g para cimento com alto teor de alumina e de 0,2 mmol/g para pozolanas naturais.

5.4 Propriedades da Pasta de Cimento Portland Endurecida

Em materiais cimentícios a resistência, a retração por secagem, a fluência e a permeabilidade estão entre as propriedades importantes que são influenciadas pela microestrutura da p.c.e. Entretanto, por várias razões não é possível desenvolver relações utilizáveis entre estrutura-propriedade. Os dados a partir de testes de medida quantitativa para as propriedades são, geralmente, afetados pelo tamanho da amostra e pelas condições do teste. Além disso, em sistemas heterogêneos complexos, não só aspectos da estrutura a nível micro dos componentes individuais, mas também suas interações a nível macro é que determinam o comportamento do sistema como um todo [48].

Resistência Mecânica. Em sistemas porosos, pode-se medir a resistência mecânica do material através de uma relação indireta entre a resistência e a porosidade, medida a partir da porosidade total, contanto que os poros sejam mais ou menos de tamanho uniforme. Entretanto, os poros em uma p.c.e. não apresentam tamanho uniforme. Como as forças de atração através dos espaços intercrystalitos nos agrupamentos de CSH e de outros sólidos fracamente cristalinos são mais fortes do que aquelas através de cavidades maiores (capilaridade), parece que o volume de vazios capilares, melhor do que a porosidade total, deve ser limitante da resistência. Isto foi confirmado experimentalmente e foi proposta [48] a seguinte relação exponencial entre a resistência à compressão da p.c.e. (R) e a porosidade capilar (P):

$$R = k (1 - P)^n$$

onde k e n são constantes que dependem da resistência intrínseca da p.c.e. em porosidade capilar igual a zero.

Usando diversos moldes e condições de cura, diferentes valores para k e n foram encontrados, o que é esperado devido às possíveis trocas nas forças de ligação intra e intercrystalitos. Existem inúmeras relações modificadas entre a resistência e a porosidade capilar, mas a idéia básica permanece a mesma.

Retração por Secagem e Fluência. A pasta de cimento saturada não é um material dimensionalmente estável. Devido aos movimentos da umidade, ela sofre substancial

deslocamento quando sujeita a condições de secagem (retração por secagem) ou carga aplicada (fluência). Ambos os esforços são geralmente associados com a remoção de água adsorvida a partir dos poros intercrystalitos (3 a 10 nm). A relação simples entre a perda de água adsorvida e a retração por secagem a partir de p.c. saturada é ilustrada na Figura 5.19.

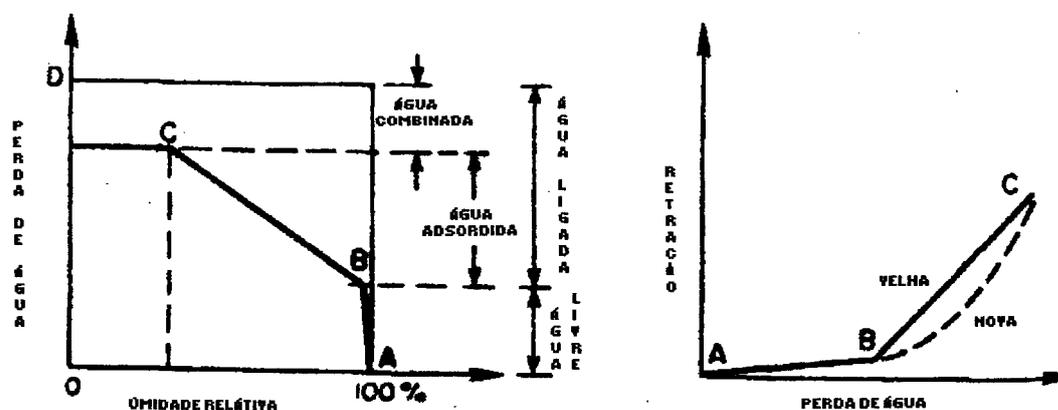


Figura 5.19: Relação entre a Retração por Secagem e os Tipos de Água Presentes em p.c.e. [48]

As causas da retração por secagem e da fluência não são plenamente entendidas. Um mecanismo provável para retração por secagem é que quando confinada para estreitar espaços entre duas superfícies sólidas, a água adsorvida provoca uma pressão de distensão, isto é, moléculas de água orientadas necessitam mais espaço do que moléculas de água livre ocorrendo aleatoriamente, entretanto sua remoção alivia esta pressão, provocando assim a retração do sistema. Outros acreditam que a água mantida em pequenas capilaridades (<50 nm) exerce tensão hidrostática e sua remoção induz compressão da estrutura sólida, assim também contribuindo para a retração do sistema.

Parece haver um consenso de que a água livre em grandes vazios capilares não tem essencialmente nenhum efeito sobre os fenômenos de retração por secagem e de fluência. A retração por secagem e a fluência são afetadas pela tortuosidade do caminho de transporte da água pela rede capilar e pela umidade e variação de temperatura do ambiente.

Os fenômenos físicos e químicos que acontecem associados à fluência são em escala molecular e não existem evidências convincentes de como ocorrem [48].

Penetrabilidade e Difusão Iônica. A penetração de íons tais como Cl^- e SO_4^{2-} em p.c.e. é decisiva para sua resistência aos ataques químicos. A penetrabilidade iônica é diferente da permeabilidade a gases e líquidos através das pastas de cimento, embora esteja relacionada a ela.

A difusão dos íons cloreto na camada superficial da p.c.e., em curto tempo de contato, é afetada pela relação a/c (porosidade, permeabilidade). No entanto, para tempos de exposição maiores, o principal fator que influencia a profundidade de penetração do íon cloreto em p.c.e. é a composição do cimento. De uma maneira geral, tem sido considerado que a difusão de íons cloreto através de pastas é mais largamente afetada pela composição do cimento do que pela relação a/c [13].

Os íons cloreto difundem-se 10 a 100 vezes mais rapidamente do que os íons sulfato. A taxa de difusão do sulfato parece ser dependente do pH da solução e da formação da etringita [22].

Permeabilidade e Durabilidade. A permeabilidade de pastas de cimento endurecidas é um fator decisivo na durabilidade do produto de cimento. O coeficiente de permeabilidade dessas pastas é uma função, não apenas da porosidade, mas também da área superficial dos produtos de hidratação e da energia livre para o escoamento. Além disso, pastas de cimento com altas áreas superficiais específicas podem reter grandes quantidades de água em estado de equilíbrio, de modo que a migração da umidade é menor do que em pastas apresentando porosidade capilar alta [11].

Como os produtos de hidratação de cimento Portland consistem de compostos alcalinos de cálcio, a p.c.e. é sujeita à deterioração química quando exposta a ambientes ácidos [48]. A taxa de deterioração química depende se o ataque químico é confinado à superfície ou se ele também ocorre no interior da material. Em sólidos porosos, este fato é determinado pela permeabilidade, que é controlada pela continuidade do sistema de poro. Além disso, para ataque químico a partir de fluidos agressivos permeando da superfície

para o interior da p.c.e., pode ser observado que muitos outros processos físico-químicos de deterioração, associados ao movimento da água, são controlados pela permeabilidade ou pelo estado de interconexão existente entre a rede de poros.

A permeabilidade, como a resistência mecânica da p.c.e., é mais influenciada pelo volume e tamanho dos poros grandes do que dos poros pequenos. Este fato é ilustrado na Figura 5.20.

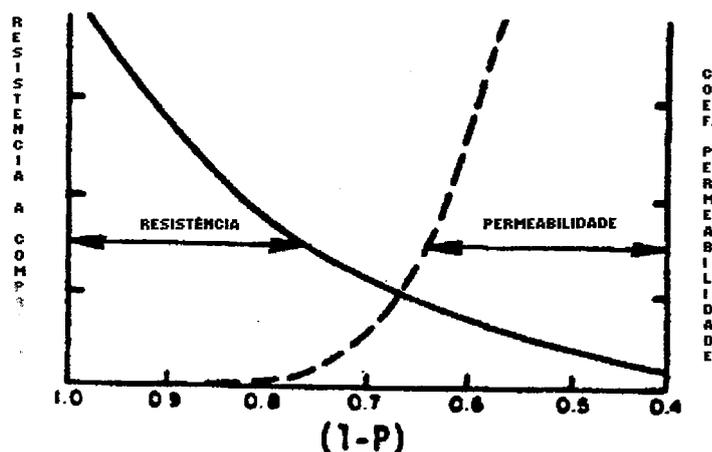


Figura 5.20: Relação Poros Grandes (P) / Resistência ou Permeabilidade [48].

P: fração volumétrica de poros grandes de um tamanho arbitrário

A ocorrência de microfaturas tende a aumentar, consideravelmente, o coeficiente de permeabilidade. Por outro lado, como resultado de ataque por um fluido agressivo sobre a p.c.e., a cristalização de produtos de reação insolúveis no interior dos poros capilares pode provocar bloqueio do poro e assim reduzir a permeabilidade do sistema.

Em função das condições ambientais e da microestrutura da p.c.e., são feitas tentativas para prever o desempenho de sistemas cimentícios submetidos a vários fenômenos afetando adversamente a sua durabilidade. Exemplos destes fenômenos são as reações álcali-sílica, ataque por sulfato, entre outras. Faltam informações confiáveis sobre os mecanismos que conduzem ao colapso dos materiais cimentícios.

6 COMPORTAMENTO QUÍMICO DO CÉSIO, ESTRÔNCIO E COBALTO

Nos reatores nucleares são produzidos radionuclídeos artificiais por fissão e por ativação neutrônica dos produtos de corrosão do material estrutural ou das impurezas presentes no refrigerante. A quase totalidade desses radionuclídeos permanece contida nos elementos combustíveis e nos componentes do reator, de modo que a radioatividade dos rejeitos gerados nas usinas nucleares é relativamente baixa, especialmente se comparada aos rejeitos gerados no reprocessamento do elemento combustível irradiado, ECI [8]. Considerando-se que os ECI serão reprocessados, durante a operação das centrais nucleares não são produzidos rejeitos de alto nível de radiação.

Durante a operação das centrais nucleares, os rejeitos líquidos podem ser produzidos:

- pela contínua contaminação dos circuitos de água do reator;
- durante a estocagem e manuseio dos elementos combustíveis na piscina de armazenamento;
- nas operações de limpeza dos componentes do reator e de pisos contaminados e
- pelas fugas provenientes dos laboratórios e das instalações de lavagem.

alta ou relativa radiotoxicidade

O cézio-137 e o estrôncio-90 são produtos de fissão, apresentam meia-vida relativamente longa e estão entre os nuclídeos mais difíceis de serem imobilizados por matrizes de cimento. O cobalto-60, contido no refrigerante primário dos reatores nucleares, é um dos radionuclídeos produzidos por ativação dos produtos de corrosão. Estes isótopos apresentam radiotoxidez elevada [33] e estão presentes nos rejeitos líquidos de baixo e médio níveis de radiação gerados durante a operação das centrais nucleares.

O cézio apresenta comportamento químico muito semelhante ao do potássio e ao do rubídio, exceto que é mais facilmente oxidado do que quaisquer dos outros metais alcalinos [37]. O cézio apresenta número de coordenação 4 ou 6. No entanto, sua mobilidade iônica relativamente alta em soluções aquosas indica que qualquer água de hidratação, por ventura ligada a ele, é mantida muito livremente. Os íons alcalinos não sofrem hidrólise, nem formam íons complexos em grau apreciável [55].

Os sais de césio são, geralmente, quimicamente similares aos outros sais de metais alcalinos. A solubilidade dos sais de metais alcalinos com ânions simples geralmente aumenta com o peso atômico do íon alcalino a partir do lítio até um máximo com o césio. Em contraste, a solubilidade dos sais de metais alcalinos com ânions complexos geralmente diminui a partir do lítio a um mínimo com o césio. Os sais de césio com ânions simples são usualmente higroscópicos como também muito solúveis, mas os sais fracamente solúveis de césio com ânions complexos raramente são hidratados e usualmente não são higroscópicos [37].

O estrôncio forma compostos semelhantes àqueles dos outros metais alcalino-terrosos com número de oxidação +2. Como regra geral, sais de estrôncio são menos solúveis do que os de bário [40].

Os íons alcalino-terrosos não sofrem hidrólise apreciável em solução aquosa, com exceção do berílio, cujos sais hidrolisam dando soluções ácidas [55]. Muitos compostos dos metais alcalino-terrosos, ao contrário daqueles dos metais alcalinos, não são solúveis em água. Os hidróxidos dos elementos alcalino-terrosos são muito pouco solúveis em água; contudo, a solubilidade aumenta com o tamanho iônico. O hidróxido de estrôncio apresenta solubilidade em água superior a do hidróxido de cálcio e inferior a do hidróxido de bário.

Os carbonatos de metais alcalino-terrosos são todos insolúveis em água e os produtos de solubilidade diminuem com o aumento do tamanho do íon M^{2+} . O carbonato de estrôncio reage prontamente com ácidos e, semelhantemente ao carbonato de cálcio, dissolve-se em ácido carbônico. A mesma ordem de solubilidade aplica-se para os sulfatos. Os sulfatos de estrôncio, bário e cálcio são insolúveis e anidros. Os fosfatos e os oxalatos de estrôncio são também insolúveis em água [17, 64].

Os fosfatos dos alcalino-terrosos são insolúveis em soluções alcalinas, mas dissolvem-se em soluções ácidas. Os fosfatos primários são solúveis, enquanto os secundários e terciários são fracamente solúveis ou insolúveis em água [39, 64].

Os elementos da tríade do ferro (Fe, Co e Ni) são moderadamente reativos [55]. O cobalto apresenta apenas os números de oxidação +2 e +3, sendo que o número de oxidação +3 deve ser estabilizado pela formação de um íon complexo.

Ao contrário do íon Fe(II), o Co(II) não se oxida facilmente e suas soluções conservam-se indefinidamente, mesmo expostas ao ar. As soluções de Co(II), provavelmente, contêm o íon hidratado $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e a adição de base a essas soluções causa a precipitação do hidróxido insolúvel, $\text{Co}(\text{OH})_2$ [55]. Este hidróxido é ligeiramente solúvel em excesso de álcali [64].

O cobalto em sua forma divalente simples é estável e não está sujeito a apreciável hidrólise em soluções aquosas. O cobalto trivalente simples é um potente agente oxidante, que não pode existir em meio aquoso. O cobalto divalente apresenta número de coordenação 4 ou 6 [38].

Os íons Co(III) são instáveis, mas seus complexos são estáveis tanto em solução quanto na forma seca. Os complexos de Co(II) podem ser facilmente oxidados a complexos de Co(III). Por exposição ao ar, o hidróxido de Co(II) pode ser lentamente transformado em hidróxido de Co(III) [64].

O cobalto forma o composto CoHPO_4 ($\text{pKs} = 6,7$) até pH 10, onde começa a dissolver-se para formar o composto $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{pKs} = 34,7$), que é solúvel em ácidos [14, 43].

Os carbonatos dos metais alcalinos formam com o Co(II) um precipitado de composição variável que se dissolve em ácidos diluídos e amônia [38]. Na presença de uma leve pressão de CO_2 , o carbonato neutro é precipitado como um hexaidrato azul-avermelhado ($\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Quando o óxido, o hidróxido ou o carbonato de cobalto é dissolvido em ácido sulfúrico diluído é obtida uma solução aquosa de sulfato de Co(II) heptaidratado. A solubilidade desse sulfato de Co(II) em água é máxima a 100 °C e decresce com o aumento da temperatura, um fenômeno comum entre os sulfatos [38].

6.1 Rejeitos Líquidos Aquosos e suas Lamas de Precipitação

Os rejeitos líquidos radioativos contêm, além de radionuclídeos, uma variedade de cátions e ânions que podem inibir, retardar ou acelerar as reações de hidratação do cimento, interferindo, assim, na formação da microestrutura do produto de rejeito.

Dentro de certos limites, as interações químicas entre o rejeito e o cimento ocorrem sem afetar as reações de hidratação. Essas reações desenvolvem-se numa taxa lenta e, eventualmente, deterioram o produto de rejeito durante a sua estocagem ou deposição [34]. Altas cargas de rejeito podem afetar a química do cimento e a estrutura do produto de rejeito, o que não significa a ocorrência de ruptura (colapso) do produto [61].

Os rejeitos líquidos aquosos gerados no CDTN apresentam composição química bastante variada. Os rejeitos sofrem primeiramente uma redução de volume, através do processo de tratamento químico, seguido de cimentação da lama resultante. Neste trabalho fez-se uma avaliação de algumas lamas de precipitação hipotéticas, contendo sulfatos, fosfatos e carbonatos, contaminadas com céσιο, estrôncio e cobalto. Para os constituintes aniônicos foram levantadas as curvas das espécies presentes, em função do pH.

Na dissociação do ácido fosfórico, as seguintes espécies são passíveis de estar presentes em solução: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . A fração do ácido presente em cada espécie α_i , onde i é o número de prótons ligados à molécula, é a razão da concentração daquela espécie pela concentração analítica do ácido fosfórico, C [12]. Assim, por exemplo, para a espécie H_3PO_4 a fração do ácido fosfórico, α_3 , presente na solução pode ser definida como

$$\alpha_3 = [\text{H}_3\text{PO}_4] / C = \{1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1K_2 / [\text{H}^+]^2 + K_1K_2K_3 / [\text{H}^+]^3\}^{-1},$$

onde: $C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$ e K_1 , K_2 , K_3 são as constantes de dissociação das espécies H_3PO_4 , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , respectivamente. Pode ser demonstrado que para as outras espécies tem-se:

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / C = \alpha_3 K_1 / [\text{H}^+] \\ \alpha_1 &= [\text{HPO}_4^{2-}] / C = \alpha_3 K_1K_2 / [\text{H}^+]^2 \\ \alpha_0 &= [\text{PO}_4^{3-}] / C = \alpha_3 K_1K_2K_3 / [\text{H}^+]^3\end{aligned}$$

Dispondo, na forma de gráfico, os valores de α_3 , α_2 , α_1 e α_0 em função do pH do meio, obtém-se a Figura 6.1 para as espécies prováveis do ácido fosfórico presentes numa solução.

Com o mesmo raciocínio, foram levantadas as curvas das frações do ácido sulfúrico e do ácido carbônico possíveis de estar presentes em cada espécie, α_i , em função do pH do meio, mostradas nas Figuras 6.2 e 6.3, respectivamente.

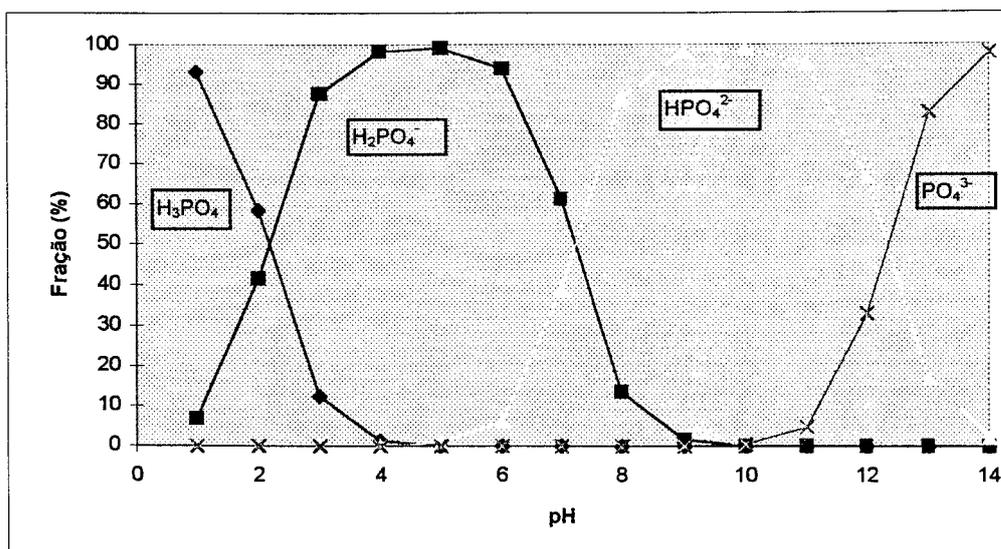


Figura 6.1: Frações do Ácido Fosfórico Presentes em Cada Espécie, α_i , em Função do pH do Meio.

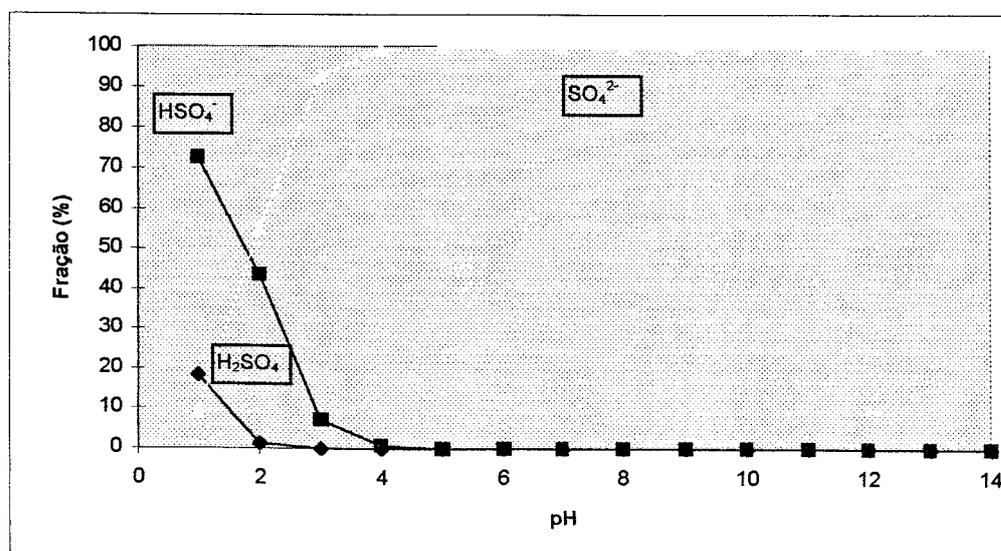


Figura 6.2: Frações do Ácido Sulfúrico Presentes em Cada Espécie, α_i , em Função do pH do Meio.

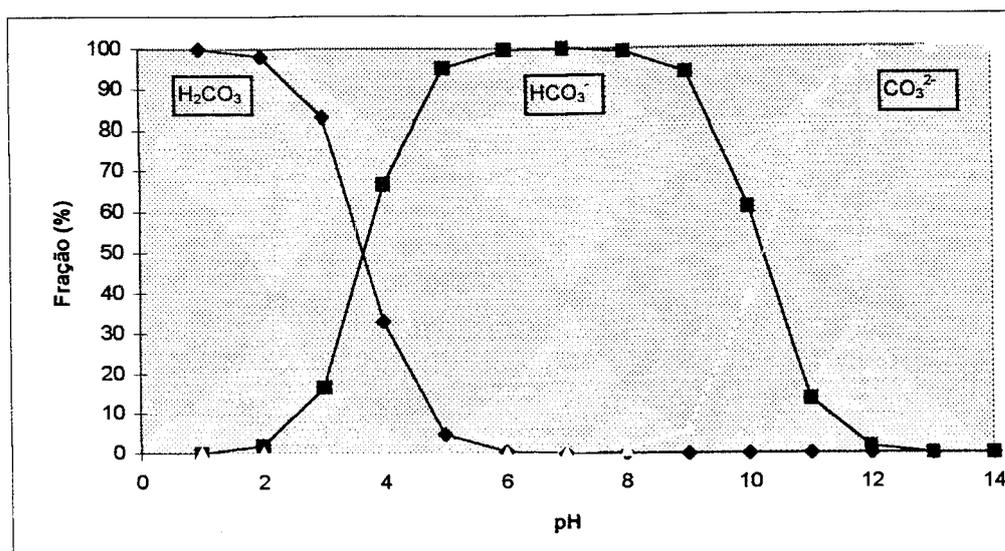


Figura 6.3: Frações do Ácido Carbônico Presentes em Cada Espécie, α_i , em Função do pH do Meio.

As lamas de precipitação geradas no tratamento dos rejeitos líquidos aquosos do CDTN apresentam pH variando de 7,5 a 12. Assim, de acordo com as Figuras 6.1 a 6.3, os seguintes ânions poderão estar presentes nessas lamas: HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , além do OH^- .

Pelo comportamento químico do céσιο, pode-se afirmar que este elemento não se encontra em nenhuma forma precipitada nas lamas resultantes de tratamento químico.

De acordo com os ânions presentes e em função do pH do meio, as formas possíveis de se encontrar o elemento estrôncio nas lamas de precipitação são fosfato, fosfato ácido, carbonato e sulfato de estrôncio. Em situação onde a lama apresenta pH acima de 13, poderá haver a formação de hidróxido de estrôncio.

Com relação ao cobalto, tem-se na faixa de pH entre 7,5 e 10 a presença apenas do composto $CoHPO_4$, em $pH > 10$ a presença de ambos $CoHPO_4$ e $Co_3(PO_4)_2$ e, em pH acima de 13, a tendência de formar mais $Co_3(PO_4)_2$. Nas lamas de precipitação, o cobalto poderá também estar presente na forma de hidróxido, de sulfato e de carbonato de $Co(II)$.

6.2 Produto de Rejeito Cimentado

Os radionuclídeos em estudo podem ser divididos, segundo o seu comportamento químico nos produtos de rejeito cimentado, em:

- nuclídeos que não são hidrolisados e não formam compostos insolúveis em p.c. (de pH ~12), como o céσιο;
- nuclídeos que não são hidrolisados em p.c., mas que formam compostos insolúveis, como o estrôncio e
- nuclídeos que se hidrolisam em p.c. para formar hidróxidos insolúveis, como o cobalto.

Em produtos de rejeito cimentado, o íon céσιο está associado apenas à fase aquosa residual (solução de poro), pois não forma compostos insolúveis com os materiais normalmente encontrados em cimento Portland comum. Glasser et al. [23] verificaram, a partir de estudos de sorção e de resultados experimentais, que a sorção do céσιο em p.c.e. é desprezível e que a sua concentração na solução de poro aumenta com o envelhecimento do produto, pois a água é consumida para a hidratação do cimento.

O desempenho dos produtos de rejeito cimentado foi também avaliado através de ensaios de lixiviação realizados com rejeitos alcalinos de médio nível de radiação (LMN) [66]. O comportamento da lixiviação do céσιο e do estrôncio foi estudado utilizando-se o Cs-134 e o Sr-90, como traçadores, e o cimento Portland comum (CPC), como matriz de imobilização (Figura 6.4).

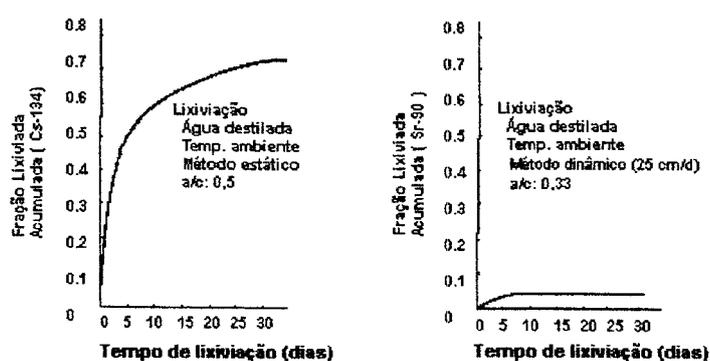


Figura 6.4: Atividade Liberada de Cs-134 e Sr-90 pela Matriz de CPC puro [66]

Embora a relação a/c e os métodos do teste de lixiviação utilizados nos ensaios não tenham sido idênticos, verifica-se claramente uma grande diferença na capacidade de retenção da matriz de CPC para o céσιο e para o estrôncio. No caso do estrôncio foi empregado o teste de lixiviação dinâmico de modo a estudar o comportamento da lixiviação em condições mais rigorosas. O produto de rejeito cimentado tem baixa capacidade intrínseca para reter o céσιο, porém o estrôncio foi efetivamente retido. O mecanismo que controla a retenção do estrôncio envolve além de retenção física, a sua participação na formação da hidrossílica.

Diversas pesquisas foram realizadas visando o estudo da retenção de radionuclídeos em materiais componentes do clínquer Portland, puros e misturados. Segundo Lameille et al. [42], o céσιο permanece em solução durante o período de indução da hidratação do C_3S e os fenômenos de adsorção nas superfícies são desprezíveis. Em seguida, ele se fixa parcialmente nos hidratos (12% em 48 horas) durante a precipitação dos silicatos de cálcio hidratados (CSH) e da portlandita. Esta retenção foi interpretada como sendo devida à formação de composto do tipo Si-O-Cs, por analogia com os compostos que se formam com os outros alcalinos, por exemplo, o sódio.

Durante a hidratação de uma mistura de $C_3S + C_3A$ (80 e 20%), foi constatado que a retenção de céσιο nos hidratos aumenta, alcançando 24% em, aproximadamente, 48 horas. A taxa de fixação de 24% foi atingida nas primeiras horas. Neste caso, a retenção do céσιο deve-se à formação dos aluminatos de cálcio hidratados que se cristalizam mais rapidamente do que o CSH.

No caso da hidratação da mistura ternária, $C_3S + C_3A +$ gesso (76, 19 e 5%), a retenção do céσιο é um pouco mais fraca do que na ausência de gesso (18% em 48 horas). O abaixamento da taxa de retenção, com relação à mistura binária, deve-se ao fato dos íons alumínio em solução reagirem com o gesso. Para testar esta hipótese, foi acrescentado durante a hidratação da mistura com gesso uma solução de cloreto de alumínio 2×10^{-2} mol/L. A fração de céσιο fixada nos hidratos aumentou efetivamente de 18 para 22%.

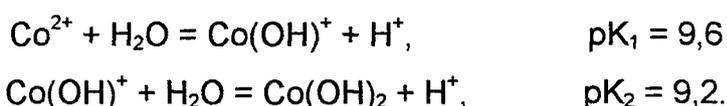
Os coeficientes de partição do céσιο medidos foram [42]:

C_3S	$K_{Cs} = 3,7$
$C_3S + C_3A$	$K_{Cs} = 5,5$
$C_3S + C_3A + \text{gesso}$	$K_{Cs} = 4,2$

O estrôncio é fracamente retido (~5%) após 48 horas de hidratação do C_3S . Esta retenção não parece aumentar pela presença de 20% de C_3A . No entanto, com a adição de gesso à mistura, a retenção aumenta rapidamente para atingir ~16% em 48 horas. Isto pode ser explicado pela formação de sulfatoaluminatos de cálcio (etringita). Uma sonda iônica detectou a presença de estrôncio na camada de hidratos ao redor dos grãos de C_3A . Provavelmente, o estrôncio substitui o cálcio, já que os dois elementos apresentam raios iônicos próximos. Os coeficientes de partição encontrados foram os seguintes [42]:

C_3S	$K_{Sr} = 1,7$
$C_3S + C_3A$	$K_{Sr} = 0,6$
$C_3S + C_3A + \text{gesso}$	$K_{Sr} = 3,4$

O íon cobalto sofre hidrólise à medida que o pH aumenta,



Uma vez que o pH da p.c. não endurecida é cerca de 12 a 13, o cobalto nela incorporado hidrolisa-se e forma macromoléculas por polimerização e/ou agregação de hidróxidos. A mobilidade destas espécies com grande massa molecular torna-se extremamente baixa na matriz da p.c.e., refletindo na baixa lixiviabilidade do Co. O coeficiente de lixiviação do cobalto é inferior ao do céσιο por um fator de 10^3 a 10^5 . A independência aparente da lixiviabilidade do Co com a relação a/c pode ser atribuída à mobilidade extremamente baixa do cobalto no produto de rejeito [46].

Matsuzuru et al. [46] comentam que quando a hidratação do cimento prossegue durante a cura, o estado e a condição da p.c.e. podem ser melhorados. Durante este período, o hidróxido de Co(II) contido na camada superficial do produto de rejeito é oxidado, lentamente, pelo contato com oxigênio do ar para formar óxido de Co(III) hidratado ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) mais insolúvel [64]. Isto contribui para a diminuição da lixiviabilidade do cobalto.

Segundo Lameille et al. [42], é constatada uma forte retenção de cobalto no sólido e, simultaneamente, o aparecimento de íons cálcio em solução devido à dissolução do C_3S . É preciso enfatizar que para a fração granulométrica mais fina (diâmetro $< 25\mu m$), 85% do cobalto é retido no sólido após apenas 4 horas de hidratação. A observação dos grãos hidratados ao microscópio eletrônico mostra a formação de hidratos bem cristalizados na superfície, contendo os íons cobalto e cloreto, comprovados pela sonda iônica. O estudo destes sólidos por difração de Raios X mostra que eles têm uma estrutura próxima àquela de um hidroxicloreto de ferro de fórmula $Fe^{2+}_{3,6} \cdot Fe^{3+}_{0,9} \cdot (O, OH, Cl)_9$. Os íons cobalto e os íons ferro apresentam raios iônicos próximos, o que leva a supor que o produto de cobalto formado tem uma fórmula do tipo $Co_x^{2+} \cdot Co_y^{3+} \cdot (O, OH, Cl)_z$. Este hidroxicloreto decompõe-se quase totalmente em 50 dias a $60^\circ C$; o cobalto parece incorporar-se a seguir no CSH, em substituição ao cálcio. A troca Co-Ca ocorre facilmente nos compostos do tipo $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. O valor do coeficiente de distribuição é $\sim 1,6 \times 10^{19}$.

Levando-se em consideração as baixas concentrações dos radionuclídeos presentes nos rejeitos, usualmente ao nível de traços, os compostos incorporando efetivamente esses radioelementos no produto de rejeito representam uma fração muito pequena da massa total da matriz. Assim, a formação e/ou a evolução com o tempo desses compostos não induzirão modificações das propriedades macroscópicas da matriz. No entanto, as características de lixiviação destes elementos estão diretamente relacionadas à forma química sob a qual eles estão presentes.

Como o objetivo final do produto de rejeito é a retenção dos seus constituintes perigosos, que pode ser acompanhada por interação química com as fases do cimento, algumas vezes a resistência física desses produtos fica sacrificada. É importante conhecer os efeitos interferentes da concentração de rejeito no produto final e entender que um severo retardo pode resultar em uma imobilização incompleta ou em um produto inaceitável quanto a sua forma.

As pesquisas na área de cimentação de rejeito são todas voltadas no sentido de vencer estas dificuldades, uma vez que os rejeitos são bastante diferentes uns dos outros. A dosagem rejeito/cimento/aditivo (quando utilizado) é um dos principais parâmetros a ser pesquisado para a obtenção de um produto que atenda aos requisitos de qualidade.

As relações água/cimento (a/c) e rejeito/cimento (r/c) determinam a maioria das propriedades do produto solidificado, tais como, a porosidade, a permeabilidade e os gradientes de temperatura interna devidos à hidratação. Estas propriedades, por sua vez, influenciam as propriedades mecânicas. Assim, em função das características químicas dos rejeitos, formulações específicas são estudadas buscando otimizar a composição dos produtos finais.

6.2.1 Propriedades dos produtos de rejeito

Os produtos de rejeito devem manter-se íntegros durante o manuseio, o armazenamento, o transporte e a deposição. Os requisitos específicos para as propriedades de um determinado produto de rejeito dependem do tipo de deposição ao qual o mesmo será submetido. Para rejeitos de baixo e médio níveis de radiação, contendo radionuclídeos de meia-vida curta, $t_{1/2} < 30$ anos, a prática amplamente utilizada é a deposição em repositórios sub-superficiais [34].

As propriedades críticas que devem ser consideradas para assegurar a durabilidade de produtos de rejeito são:

- . estabilidade química: interação rejeito - cimento, lixiviabilidade, interação produto - embalagem e interação produto-ambiente do sítio do repositório;
- . estabilidade mecânica: resistência à compressão;
- . estabilidade térmica;
- . estabilidade à radiação: características químicas e mecânicas e geração de gases e
- . degradação microbiológica.

Para um produto de rejeito cimentado as propriedades mais importantes são a estabilidade mecânica e a resistência à lixiviação [11]. A estabilidade mecânica dos produtos a base de cimento contendo rejeitos radioativos tem sido largamente descrita pela resistência à compressão. A resistência mecânica dos produtos, fundamental por ocasião de sua manipulação ou em caso de incidentes gerados por uma carga mecânica, representa um parâmetro essencial a ser considerado nas questões de segurança relativas à fase operacional de um sítio de deposição [63]. Os valores especificados para uma resistência à compressão aceitável dependem da opção de deposição. Para repositórios sub-superficiais

um valor de 345 kPa é aceitável, quando a única sobrecarga considerada é aquela exercida pelos materiais de recheio e pela cobertura do repositório [34].

O grau de imobilização de um dado íon pelo produto de rejeito é normalmente medido usando uma variedade de ensaios de lixiviação convencionais [2, 28, 35, 44]. O desempenho global do produto de rejeito durante esses ensaios depende de dois fatores: a eficiência da matriz hidratada de encapsular um dado íon do rejeito radioativo que, no pior dos casos, tende a concentrar-se na solução de poro, e se o íon é ou não incorporado fisicamente num hidrato constituinte da rede de produtos de hidratação do cimento [25].

No que concerne à lixiviação, é necessário estabelecer uma distinção entre a liberação a curto prazo, que não produz nenhuma modificação sensível da matriz em razão da ação da solução aquosa, e a liberação a longo prazo, cujo estudo tem que considerar igualmente a ação química do lixiviante exercida sobre a matriz a base de ligante hidráulico [34]. O período de liberação, a curto ou a longo prazo, será, então, determinado em função da composição química da solução aquosa e, indiretamente, da durabilidade dos embalados no ambiente do repositório.

A hidratação do cimento prossegue muito lentamente por períodos muito longos. O grau de hidratação de cimento Portland a temperatura ambiente é ~24% após 1 dia, 43% após 7 dias, 51% após 28 dias, 60% após 90 dias e 96 a 98% no final de 1 ano. Como os produtos de hidratação têm, em geral, volume específico maior do que os produtos não-hidratados, uma parte desses produtos de hidratação deposita-se no espaço originalmente preenchido pela água (micro e macroporos) e, conseqüentemente, a porosidade total diminui. Desta maneira, a lixiviabilidade é reduzida. Os resultados indicam que a lixiviabilidade de um radionuclídeo, tendo uma alta ou relativamente alta solubilidade na água, diminui com o aumento dos períodos de cura até os 50 dias, ao passo que, exceto para o estágio inicial, a cura não afeta a lixiviabilidade de um nuclídeo que tem uma baixa solubilidade [47].

A lixiviação de produtos de rejeito cimentado é controlada por vários mecanismos (difusão, adsorção mais difusão e limites de solubilidade), dependendo do elemento a ser

considerado. O mecanismo principal de sorção para um cátion não-complexado é a troca iônica, que é limitada quando a força iônica é alta [30, 34].

As taxas de liberação de céσιο são usualmente altas, controladas essencialmente pela porosidade e tortuosidade do produto de rejeito e qualquer adsorção que possa ocorrer. A lixiviação do estrôncio é tipicamente uma ou duas ordens de grandeza inferior àquela do céσιο, devido às reações entre o estrôncio e os componentes do cimento. Metais de transição, como Co, Ni e Fe, e os elementos transurânicos geralmente são lixiviados em taxas muito baixas, pois, devido ao alto pH das soluções de poro de cimento, esses elementos estão na forma de compostos que têm solubilidade extremamente baixa.

Alguns constituintes presentes no rejeito, mesmo em pequenas concentrações, podem alterar significativamente o comportamento da lixiviação dos radionuclídeos. Por exemplo, o cobalto nos rejeitos de descontaminação pode estar complexado de modo que fique aniônico e altamente móvel, mesmo no ambiente químico do cimento.

A corrosão exercida sobre os produtos cimentados introduzidos em soluções aquosas é um parâmetro importante que pode resultar na liberação a longo prazo de radionuclídeos contidos nos produtos, pois a corrosão pode dar origem a um aumento da superfície [63].

6.2.2 Efeito da adição de materiais para a retenção dos radionuclídeos

Usualmente, a composição das fases do cimento tem muito pouca influência sobre o comportamento de sorção de radionuclídeos que são fortemente hidrolisados em pH de água de poro. Para elementos não-hidrolisados, como o céσιο, a escolha de aditivos para o cimento é importante para melhorar a sua retenção pela p.c.e. [1].

A liberação de radionuclídeos pelos produtos de rejeito cimentado pode ser minimizada pela adição de materiais naturais e sintéticos. Vejmelka et al. [63] estudaram a influência da adição de materiais minerais, como a vermiculita natural e expandida, a bentonita natural e ativada, a illita, a atapulgita, a caulinita e zeólitas sintéticas na cimentação de concentrados do evaporador de rejeitos de baixo e médio níveis de radiação,

provenientes do reprocessamento. Foi constatado que, para esses rejeitos apenas a bentonita natural reduziu consideravelmente a liberação do céσιο e que a liberação de estrôncio não foi alterada em nenhum dos casos estudados.

As liberações de céσιο a partir de matrizes de cimento-bentonita variam com a composição do rejeito, sendo cerca de 1/3 a 1/15 daquelas liberadas a partir de matrizes de CPC puro e CPC-silicato [26]. Geralmente, em processos de troca iônica quanto maior o potencial iônico (carga/raio) do cátion adicionado maior será a sua capacidade de reprimir a sorção do céσιο [36]. Entretanto, em certos casos, o tamanho e a hidratação dos cátions competidores, mais do que seu estado de oxidação, tornam-se os fatores determinantes. A sorção de céσιο em bentonita é mais afetada pelo íon potássio do que pelo íon cálcio. Isto deve-se ao menor tamanho iônico do íon potássio hidratado, que é preferido em relação aos íons hidratados maiores. A extensão da sorção do céσιο em vários outros materiais mostra-se também grandemente afetada pela presença de cátions competidores. Assim, para que se tenha uma efetiva retenção deste elemento pela bentonita, concentrações mais altas de cátions competidores devem ser evitadas nas soluções de rejeitos aquosos. Aumentando a concentração de céσιο, as posições da rede ou os locais de troca iônica energeticamente menos favoráveis tornam-se envolvidos, reduzindo a sua retenção pela argila. Estudos de dessorção de baixas cargas de céσιο em bentonita mostram que, dentro da escala de tempo experimental usada, em torno de 24 horas, cerca de 95,5% do elemento é irreversivelmente sorvido, devido, provavelmente, à fixação do céσιο por substituição isomórfica na rede cristalina do sorvente.

Estes resultados de dessorção do céσιο a partir da bentonita diferem de alguns resultados experimentais realizados utilizando a mailonita e algumas outras argilas [36]. A bentonita utilizada contém montmorilonita como principal mineral da argila. A montmorilonita é uma argila do tipo de 3 camadas que consiste de um plano octaédrico entre dois planos tetraédricos. Por causa dos grandes espaçamentos basais, as camadas da montmorilonita não estão firmemente ligadas quando comparadas com as de outras argilas (por exemplo, a caulinita). Isto permite às soluções penetrarem pelas camadas resultando, então, na sorção do céσιο na estrutura da bentonita. No caso da caulinita, na qual sorção reversível do céσιο foi relatada, a sorção não ocorre na estrutura da argila, pois suas camadas são mais firmemente ligadas e, para a mailonita, a sorção do céσιο a partir de soluções de baixas

concentrações mostrou ocorrer reversivelmente nas extremidades do cristal conhecidas como locais de bordas desgastadas, onde a troca é rápida.

Aluminossilicatos (CsAlSiO_4 , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$), fosfatos ($\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$), titanatos ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ dopado com Cs, $\text{Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$) e zeólitas revestidas com carbono pirolítico têm sido propostos como possíveis hospedeiros para imobilização do céσιο [67].

Algumas zeólitas, aluminossilicatos que têm uma estrutura regular com cavidades de tamanho constante, são trocadores de íons seletivos para o céσιο. Como as zeólitas funcionam como peneiras moleculares, a sua seletividade depende do diâmetro das cavidades, sendo de 0,4-0,5 nm para as zeólitas seletivas a céσιο. Em altas concentrações, os íons sódio e potássio diminuem drasticamente a retenção do céσιο pelas zeólitas [27].

Segundo Trussel e Spence [61], as zeólitas naturais e as argilas, tais como a atapulgita e a bentonita, são amplamente utilizadas para atenuar o movimento do céσιο. Consegue-se uma mesma efetividade com quantidades menores de atapulgita do que de outras argilas, sem aumentar o volume de água livre (exsudação). Adições de 5% em peso de zeólitas no produto de rejeito diminuem o coeficiente de difusão efetivo (m^2/s) do céσιο por duas ordens de grandeza, de 10^{-10} para 10^{-12} . As taxas de lixiviação ($\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$) diminuem por uma ordem de grandeza, de 10^{-7} para 10^{-8} .

A vermiculita, em presença de cátions divalentes altamente hidratados, é seletiva para a sorção do céσιο, apresentando coeficiente de seletividade maior com relação ao par Cs-Ba do que com o par Cs-Mg [56]. Em presença de cátions fracamente hidratados, tais como potássio e amônio, os coeficientes de seletividade para o céσιο são extremamente baixos, o que mostra a competição desses íons com o céσιο. Os íons céσιο são incapazes de substituir em grande extensão o potássio e o amônio em vermiculitas já saturadas com os últimos. Estes resultados não contradizem a bem conhecida ordem decrescente de seletividade para cátions monovalentes: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} = \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Li}$ para minerais argilosos do tipo 2:1. Em vermiculitas saturadas com céσιο, os íons K e NH_4 são capazes de substituir apenas menos de 1% dos íons céσιο adsorvidos, mostrando a alta seletividade para os íons céσιο, enquanto nos experimentos acima mencionados íons céσιο foram capazes de substituir cerca de 15% dos íons K e NH_4 adsorvidos. O sódio, um íon altamente hidratado,

não pode competir com o céσιο. A fixação de K, NH₄, Rb ou Cs pela vermiculita está relacionada à baixa hidratação e à forma íntima com que estes cátions ficam no interior das cavidades hexagonais das folhas tetraédricas de camadas de silicato da vermiculita.

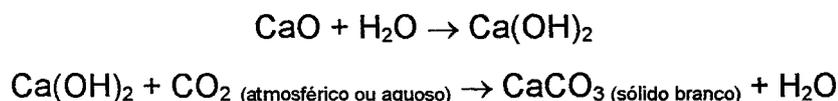
Oscarson et al. [52] estudaram a sorção de contaminantes em argila solta e compactada. Na faixa de densidade da argila de 0,50 a 1,50 g/cm³, os valores dos coeficientes de distribuição do céσιο para a argila compactada foram cerca da metade a um terço dos valores para a argila solta. A menor sorção constatada para a argila compactada é atribuída aos pequenos e oclusos poros nos quais o céσιο não consegue penetrar, não tendo acesso a todos os locais de sorção da argila compactada.

Estudos realizados por Glasser et al. [23] mostraram que a microssílica, diferentemente do CPC puro, apresenta significativa capacidade de sorção para céσιο. Misturas contendo 15% de SiO₂ ativada apresentaram sorção de cátions monovalentes na ordem Na<K<Cs e a sorção e os fatores relacionados à porosidade contribuíram para a retenção de 92% de céσιο, após períodos de cura excedendo 100 dias.

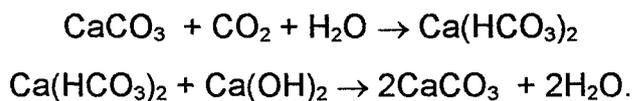
Grutzeck [25] relata os resultados de vários experimentos realizados em produtos cimentados, utilizando CPC enriquecido em alumina e sílica, marcados com céσιο e estrôncio. Foi observado que as concentrações da lixívia e da solução de poro em função do tempo eram diretamente relacionadas à composição da matriz de cimento. Pela redução da atividade química do cálcio no sistema foi possível reduzir as concentrações da lixívia e da solução de poro por uma ordem de grandeza. Nas formulações mais ricas em aluminossilicato houve um melhoramento do desempenho do produto de rejeito em reter os radionuclídeos. Acredita-se que dois materiais tipo gel (CSH e uma zeólita tipo gel não identificado) sejam os responsáveis pelos melhoramentos relativos às composições observadas. Esta teoria foi confirmada pelos resultados dos experimentos de hidratação relativos a uma série de vidros ricos em aluminossilicatos, nos quais foi encontrado que zeólitas contendo céσιο foram formadas em equilíbrio com a fase CSH da matriz coexistente. Assim, ajustando-se as composições dos materiais ligantes a base de cimento pode-se melhorar facilmente o comportamento do produto de rejeito por, no mínimo, um fator de 10.

Enquanto a liberação de céσιο mostrou-se sensivelmente reduzida à medida que o teor de bentonita aumentava, não foi observado nenhuma ação sobre a liberação de estrôncio [63]. Visando melhorar a retenção do estrôncio foram pesquisados diversos aditivos hidrófugos. O silicato de bário hidratado mostrou-se um aditivo particularmente eficaz para a retenção do estrôncio, enquanto que o hexafluorsilicato de bário foi menos apropriado. Esta constatação aplicou-se somente para temperaturas elevadas (80°C, por exemplo), sendo que a adição de silicato de bário hidratado não teve nenhum efeito à temperatura ambiente. Estes aditivos não influenciaram na liberação do céσιο.

A liberação de cobalto pelos rejeitos de descontaminação solidificados em matrizes de CPC puro e em misturas de CPC-bentonita e CPC-silicato foram pesquisadas para determinar a matriz com menor lixiviabilidade [26]. Na mistura do rejeito com CPC com ou sem aditivos são esperadas algumas ou todas as seguintes reações:



Em excesso de CO_2 :



Por causa da alta alcalinidade da matriz de cimento, os íons cobalto reagirão com íons hidróxido para formar hidróxido de cobalto que, então, reage com o dióxido de carbono para formar carbonato de cobalto insolúvel. Além disso, por causa das reações de troca homo e heterovalentes, os íons cobalto livres podem ser trocados pelos íons cálcio, que estão presentes em CPC como C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , para formar os correspondentes complexos de cobalto que, quando cristalizados, tornam-se parte do produto de cimento endurecido. O cimento Portland contendo bentonita mostrou as mais baixas taxas de lixiviação.

O uso de escória de alto-forno tem-se mostrado vantajoso, pois leva a propriedades de fluido mais controladas, menores temperaturas de pico no centro do tambor, estabilidade melhorada e menores taxas de lixiviação do céσιο comparado com o CPC [11, 45].

A escória de alto-forno altera a especiação aquosa do enxofre. A presença de enxofre na solução do poro pode limitar a concentração de radionuclídeos que são elementos da família do cobre (por exemplo, cobalto) pela formação de fases de sulfeto insolúveis [4, 65].

A natureza de cimentos de escória, particularmente em altos teores de escória, difere substancialmente de outros sistemas de cimento Portland, incluindo aqueles sistemas de CPC modificados com cinzas volantes, microssílica, entre outros [4]. É verdade que todos esses sistemas compartilham certas similaridades como, por exemplo, serem fortemente alcalinos. Mas considerando seus teores geralmente altos de sódio e potássio, sistemas ricos em CPC ou CPC e cinzas volantes, podem ter pH até uma unidade mais alcalino do que sistemas ricos em escória. Em circunstâncias onde os íons formam complexos com hidroxila, por exemplo Cr(III), estas diferenças poderiam ser importantes. Muito mais significantes, entretanto, são as diferenças no estado de oxidação, conforme medida na escala de Eh, e as capacidades de envenenamento, que é a capacidade do sistema em resistir às variações em seu potencial redox, dos dois tipos de sistema. As escórias mantêm a maioria das condições redutoras e têm capacidade de envenenamento suficiente para tamponar quantidades significantes de componentes potencialmente redutíveis que podem ser adicionadas na forma de rejeitos radioativos.

A baixa difusividade observada para o céσιο em cimentos contendo escória de alto-forno indica que a taxa de transferência de massa de céσιο através de pastas de cimento-escória deverá ser baixa. Supondo-se uma difusividade de 10^{-13} m²/s ele levaria 3900 anos até que a concentração de céσιο de um lado de uma parede de 0,4 m de espessura alcançasse 1% da concentração do outro lado. Para alcançar 10% da concentração seriam precisos 9600 anos e para 50% mais de 50000 anos.

A lixiviação do estrôncio está ligada à taxa de lixiviação do cálcio e à quantidade de cal livre (CaO) presente na matriz de cimento [61]. Além disso, a lixiviação de ambos, cálcio e estrôncio, é reduzida pela adição de cinzas volantes. As misturas de cimento-silicato aumentam a retenção do estrôncio, possivelmente por causa de seus baixos teores de portlandita, baixa razão Ca/Si e estrutura de poro mais fina. O fosfato parece aumentar a

retenção do estrôncio; entretanto, o fosfato está entre os retardadores da hidratação do cimento.

Foram investigados os efeitos de carbonatação sobre a atenuação da migração do estrôncio e do cobalto através de concreto. Virtualmente, toda a portlandita e, possivelmente, parte do silicato de cálcio hidratado estão disponíveis para a formação do carbonato de cálcio (calcita) via incorporação de dióxido de carbono ou ácido carbônico. Esta reação forma uma camada carbonatada sobre as superfícies externas do concreto expostas ao dióxido de carbono ou ácido carbônico no solo. Como resultado, os radionuclídeos divalentes, migrando através do cimento, podem substituir o cálcio para formar uma solução sólida. Isto diminui a taxa de liberação do radionuclídeo a partir do cimento e estas taxas para estrôncio e cobalto foram estimadas ser 5 ordens de grandeza menores. A formação de soluções sólidas de radionuclídeos em calcita poderia ser aumentada usando-se calcário moído na mistura [47].

6.2.2.1 Experimentos realizados no CDTN

No CDTN foram conduzidos trabalhos para avaliar a resistência ao ataque aquoso de produtos de rejeitos cimentados. Desta forma soluções simulando rejeito de centrais nucleares PWR (rejeito borato com 4, 9 e 12% de ácido bórico; traçadores: Cs, Sr e Co) foram solidificadas com uma mistura de cimento, cal e vermiculita. O cimento Portland comum (CPC) foi utilizado como matriz de imobilização e os ensaios de lixiviação foram realizados segundo o método ISO/DIS-6961-1979 "Long term leach testing of radioactive waste solidification products". Os resultados dos ensaios realizados estão apresentados na Tabela 6.1.

A incorporação de soluções de rejeito borato com concentração de até 12%, após alcalinização, em matriz de cimento e vermiculita pode ser feita sem interferir significativamente nas características físicas do produto de rejeito. A retenção do césio por essa matriz deve-se à alta afinidade da vermiculita por este nuclídeo.

Foram também realizados estudos para a avaliação de quatro bentonitas nacionais, comercialmente disponíveis, como aditivo na cimentação para melhorar a retenção do césio.

A avaliação foi feita através de diversos ensaios em misturas de cimento / rejeito simulado / argila, como medidas de resistência à compressão, de tempo de pega, de viscosidade, de evolução da temperatura e de lixiviação do céσιο. O rejeito testado consistiu de uma solução de nitrato, simulando rejeitos do reprocessamento de médio nível de radiação (traçador: Cs). Na tabela 6.2 são apresentadas as quantidades relativas de céσιο liberado após 300 dias de ensaio de lixiviação à temperatura ambiente. Observa-se que, nesse período, cerca de 58% deste nuclídeo foi liberado pela mistura sem aditivo; com a adição de bentonita, esta quantidade decresceu para aproximadamente 8%, no pior dos casos, chegando a 0,8%, que é o melhor resultado.

Tabela 6.1: Taxas de Lixiviação Residuais (TDL) Referentes aos Traçadores Céσιο e Estrôncio [Astolfi, S. D.; Notas de Arquivo].

(Espécimes cilíndricos, água destilada, temperatura ambiente)

REJEITO	TDL do Cs (cm.d ⁻¹)	TDL do Sr (cm.d ⁻¹)	OBSERVAÇÕES	CONCLUSÕES
Borato; 5% H ₃ BO ₄ 9% H ₃ BO ₄ 12% H ₃ BO ₄	1,6 x 10 ⁻⁴ 1,7 x 10 ⁻⁴ 1,9 x 10 ⁻⁴	1,6 x 10 ⁻³ 1,4 x 10 ⁻³ 1,1 x 10 ⁻³	<ul style="list-style-type: none"> Os corpos-de-prova mantiveram-se íntegros (dimensionalmente) ao longo de todo o período de lixiviação de ~1 ano. O cobalto não foi detetado na análise do lixivante pelo método de analítico utilizado (absorção atômica); infere-se, portanto, que os valores de TDL do cobalto são inferiores ao do céσιο. Os valores de TDL do Sr foram em todos os casos superiores aos do Cs. 	<ul style="list-style-type: none"> Os diferentes valores de concentração de ácido bórico presente nas soluções simulando os rejeitos não causaram variação apreciável nos resultados obtidos para as TDL. O céσιο parece ter sido mais absorvido pela vermiculita do que o estrôncio. O cobalto parece ter formado compostos de menor solubilidade do que o estrôncio e o céσιο.

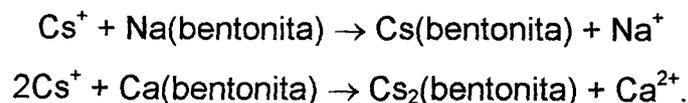
Há, portanto, com a adição de bentonita, independentemente do tipo, um efeito positivo na retenção do céσιο, em comparação às misturas sem aditivo, efeito este mais pronunciado com o aumento do teor de bentonita. Foi verificado que adições de até 15% de bentonita não afetam as características físicas do produto. *

Tabela 6.2: Quantidade Relativa de Césio Liberado nos Testes de Lixiviação com Traçador Ativo, após 300 dias de Ensaio [58]

(CP32, Espécimes cilíndricos, rejeito simulado, 10% de sais incorporados, água destilada, temperatura ambiente).

BENTONITA	% de BENTONITA	QUANTIDADE de Cs TOTAL LIXIVIADO (%)
-	-	57,7
A	7	3,07
	10	1,84
	12	1,34
	15	0,79
B	7	5,74
	10	2,97
C	7	4,95
	10	4,27
	12	3,18
D	7	7,60
	10	1,98
	12	2,05
	15	1,59

As baixas liberações de céσιο a partir de amostras contendo bentonita são devidas à retenção irreversível do mesmo no cristal da bentonita. Esta alta afinidade da bentonita com relação ao céσιο é o resultado de reações de troca homo e heterovalentes entre o íon céσιο e o íon sódio ou o íon cálcio na argila bentonita, conforme as equações [26]:



A retenção de céσιο aumenta com a quantidade de bentonita adicionada, pois em concentrações mais altas do sorvente há uma maior disponibilidade de locais de troca iônica [36].

Além da vermiculita e da bentonita, outros aditivos naturais foram testados no CDTN, visando aumentar a retenção dos nuclídeos pelos produtos de rejeito cimentado [60]. Foram feitos corpos-de-prova com cimento, aditivos naturais e rejeito simulado. A quantidade de solução de rejeito incorporada foi equivalente a 10% em peso de sais. Esses

Corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de resistência à compressão e de lixiviação. Os materiais testados foram: a vermiculita, algumas outras argilas, o talco e o caulim. Verificou-se que:

- o talco, apesar de ser um material de baixo custo e facilmente encontrado em todo o território nacional, não apresenta resultados satisfatórios, não prestando pois como aditivo para aumentar a retenção do céσιο pela p.c.e.;
- os demais aditivos testados apresentaram bons resultados, sendo que a vermiculita foi o melhor material encontrado, no tocante à resistência à lixiviação (teste ISO);
- não houve uma dependência significativa entre o teor de caulim na p.c.e. e a taxa de lixiviação.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sistemas de deposição de rejeitos radioativos são projetados para assegurar que riscos decorrentes de liberação de contaminantes no ambiente sejam tão baixos, que não venham causar danos inaceitáveis para os seres vivos.

Sistemas de deposição próximos à superfície do solo são, geralmente, utilizados para rejeitos de baixo e médio níveis de radiação contendo radionuclídeos de meia-vida curta ($t_{1/2} < 30$ anos). Visando minimizar os riscos e o impacto ambiental devidos à deposição de rejeitos, utiliza-se o princípio de multibarreiras que, fundamentalmente, são sistemas retardadores do processo de migração e de liberação dos radionuclídeos para fora do sítio do repositório. Fazem parte dessas barreiras o sítio onde se localiza o repositório ("near-field"), as paredes de concreto da instalação, o material de enchimento, normalmente argiloso, o embalado de rejeito, constituído do produto de rejeito e sua embalagem, e a cobertura que poderá ser feita em várias camadas de solo.

Assim, o produto de rejeito constitui uma parte integrante do sistema de deposição de rejeitos radioativos. Seu papel principal é fornecer a barreira inicial contra a liberação dos radionuclídeos.

Atualmente, vêm sendo realizados esforços no sentido da produção de embalados capazes de reter os radionuclídeos neles contidos, até que estes tenham decaído a níveis permissíveis para a liberação no meio ambiente.

No entanto, sob os aspectos de segurança, o período operacional dos repositórios de rejeitos de baixo e médio níveis de radiação constitui aquele em que a integridade do embalado deva ser garantida. Na fase pós-fechamento esta integridade é de menor importância, uma vez que as barreiras naturais do sítio do repositório deverão fornecer a necessária retenção dos radionuclídeos.

Os produtos de rejeito devem, portanto, apresentar propriedades específicas pré-estabelecidas, tais que se mantenham íntegros durante o seu manuseio, transporte, armazenamento e período operacional do repositório.

A incorporação de rejeitos radioativos em misturas de cimento é um procedimento comumente utilizado para o condicionamento de vários tipos de rejeito de baixo e médio níveis de radiação. Considerando a utilização de produtos à base de cimento, as principais questões para a gerência de rejeitos radioativos são: a lixiviabilidade, a estabilidade mecânica e à radiação, a complexidade das fases hidratadas da matriz e os efeitos devidos à composição dos fluxos de rejeitos.

O comportamento dos produtos de rejeito cimentado é controlado, sobretudo, pelas propriedades físicas, químicas e físico-químicas da matriz de cimento. A interação desses fatores e o comportamento químico dos nuclídeos, que é responsável pela mobilidade dos mesmos na matriz, controlam as taxas de lixiviação observadas em laboratório. No entanto, os ensaios de lixiviação raramente fornecem dados que possam ser extrapolados com segurança para períodos muito longos, pois a duração prevista destes ensaios é em geral de 1 ano, no máximo. Seus resultados são baseados apenas nas estimativas da área superficial geométrica, não sendo consideradas as variações a longo prazo na aspereza e na textura da superfície exposta dos produtos de rejeito [35]. Além disso, ressalta-se que as taxas de lixiviação medidas dependem não somente do tempo total de exposição a partir do início do teste, como também do tempo decorrido entre as trocas de lixiviante. Normalmente, tempos mais curtos entre as trocas fornecem taxas de lixiviação maiores.

Os ensaios de lixiviação geralmente restringem-se à avaliação e à comparação da resistência dos produtos de solidificação, sob condições de laboratório controladas, não sendo apropriados para determinar a durabilidade destes produtos em repositórios permanentes. Em geral, os procedimentos de execução dos ensaios de lixiviação normatizados não fazem referência aos locais ou condições de deposição, que podem abranger uma larga faixa de temperaturas, pressões e concentrações de íons dos solutos presentes na água subterrânea do sítio do repositório. Atualmente, está disponível uma variedade de testes de lixiviação que consideram o cenário de deposição [34]. Em função do elemento a ser considerado, a lixiviação dos radionuclídeos a partir de produtos de rejeito cimentado é controlada por vários mecanismos de liberação (difusão, adsorção junto com difusão e limites de solubilidade). Para estabelecer uma base mais consistente para as extrapolações dos dados de lixiviação para tempos longos, estão sendo feitas tentativas para modelar os mecanismos mais importantes de liberação dos radionuclídeos. A

complexidade do sistema, incluindo a matriz de cimento e suas interações com os constituintes do rejeito e com o meio ambiente, tem dificultado o desenvolvimento de modelos satisfatórios para sistemas de cimento. Parte da dificuldade em entender o comportamento da lixiviação de produtos de rejeito à base de cimento está relacionada ao fato de que eles são simultaneamente multifásicos e porosos. Os experimentos de difusão unidimensional clássicos e os experimentos de lixiviação estão sendo empregados para validar as equações dos modelos. Nos ensaios de lixiviação de curta duração, considera-se que a lixiviação ocorra somente por difusão, o que torna difícil e arriscado usar seus resultados para uma avaliação a longo prazo, onde outros mecanismos podem contribuir para a lixiviação dos nuclídeos. Não existe um método que possa ser usado em todos os casos. Tem-se tentado contornar este problema usando ensaios acelerados em condições tais como: temperaturas elevadas, soluções lixiviantes mais agressivas, fluxo dinâmico de lixiviantes ou submetendo as amostras a períodos secos e úmidos.

A utilização de materiais de adição para melhorar a capacidade de retenção de nuclídeos pelas matrizes à base de cimento Portland é largamente divulgada na literatura técnica. No entanto, as relações entre a química das fases hidratadas dessas misturas e a estabilidade do produto final não estão ainda bem definidas.

Muitas dificuldades são encontradas na caracterização micro e macro-estrutural das p.c.e. Suas características finais são determinadas pelo desenvolvimento dos três sistemas formadores da p.c.e., fases sólida e líquida e sistema de poros. A natureza e o desenvolvimento desses sistemas dependem, principalmente, do tipo de cimento utilizado, como por exemplo o cimento Portland comum, o cimento pozolânico, o cimento de alto teor de alumina, o cimento de escória, etc., que durante a hidratação desenvolvem produtos com composições distintas, por terem características químicas e físicas diferentes.

A fase sólida dá informações sobre os compostos hidratados da p.c., com a possibilidade de formação de fases hospedeiras para os diversos nuclídeos presentes no rejeito, ou pela cristalização / precipitação de compostos insolúveis, ou fornecendo locais para adsorção dos mesmos.

O sistema de poros condiciona a densidade, a porosidade, a permeabilidade, a penetração por íons, bem como a capilaridade e as propriedades coloidais da p.c.

O sistema líquido, solução de poro, é o veículo através do qual processos de dissolução, precipitação e cristalização ocorrem, em função das solubilidades, condições de saturação e supersaturação pelos produtos em hidratação e hidratados, conforme estejam presentes, e de suas interações.

A maior parte da fase sólida da p.c.e. é formada de silicatos de cálcio hidratados fracamente cristalinos que coexistem com uma fase líquida residente no espaço de poro. Durante a hidratação, os íons presentes no rejeito são distribuídos entre as fases sólidas hidratando e a solução de poro residual, sendo que a distribuição dos íons nessas fases ocorre por condições de equilíbrio. Durante a lixiviação, a fase sólida e a solução de poro são capazes de interagir com o lixiviante de várias maneiras. A difusão, a dissolução e/ou as reações de precipitação, que ocorrem quando o sistema (produto de rejeito e lixiviante) tenta restabelecer o equilíbrio, são coletivamente conhecidos como o comportamento à lixiviação do produto de rejeito. Assim, para um produto de rejeito ter uma taxa de lixiviação relativamente baixa, ele deve também ter uma alta partição entre as fases sólida e líquida que, na realidade, implica na existência de uma fase hospedeira quimicamente adequada para o íon em questão [31].

Um amplo conhecimento do papel e da composição das soluções de poro de cimento em interações iônicas é essencial, pois a transferência de massa por difusão, através dos poros cheios de solução, pode ser o mecanismo de transporte dominante de íons dissolvidos para fora dos produtos de rejeito. Os corpos-de-prova, tipicamente de 200g, que visualmente parecem estar secos, podem produzir quando submetidos a forças de compressão com uma prensa hidráulica potente (squeezer) cerca de 5 a 10 mL de água de poro [23]. Usando-se radiotraçadores, observou-se que virtualmente todo o céσιο incorporado num corpo-de-prova de cimento misturado com água concentra-se na solução de poro residual.

A presença de materiais de adição modifica substancialmente a microestrutura e a natureza química da solução de poro. Considerando-se o alto teor de álcali na fase líquida,

a presença de escórias, pozolanas ou cinzas volantes no cimento tem importância na distribuição dos álcalis entre as fases sólida e líquida.

Os rejeitos a serem cimentados devem ser bem caracterizados quanto a presença de cátions e ânions, proporcionando um entendimento prévio dos possíveis efeitos de envenenamento (retardador ou acelerador) das reações de hidratação do cimento.

Os rejeitos líquidos aquosos gerados no CDTN apresentam composição química bastante variada, sendo constituídos de soluções nítricas, fosfóricas, sulfúricas, entre outras, contaminadas com diversos radionuclídeos. Esses rejeitos são pré-tratados para a redução de volume, através de tratamento químico, gerando lamas classificadas como rejeito de baixo nível de radiação, que são cimentadas. As lamas de precipitação apresentam pH variando de 7,5 a 12. Assim, nessas lamas o céσιο não se encontra em nenhuma forma precipitada e o estrôncio e o cobalto poderão ser encontrados como fosfato, fosfato ácido, carbonato, sulfato e hidróxido.

Usualmente, a composição das fases do cimento tem pouca influência sobre a sorção de nuclídeos que são fortemente hidrolisados em pH de solução de poro. Para elementos não-hidrolisados, como o céσιο, a escolha de aditivos para o cimento é fundamental para melhorar a sua retenção pela p.c.e.

Diversos materiais de adição, como zeólitas naturais, cinzas volantes, microsilica, argilas, como a bentonita e a vermiculita, são utilizados para atenuar o movimento do céσιο. Entretanto, a capacidade de sorção deste elemento pelas argilas é reprimida pela presença de cátions competidores, sendo o tamanho e a hidratação desses cátions os fatores determinantes, em comparação com os seus estados de oxidação. O uso de escórias de alto-forno tem-se mostrado vantajoso para aumentar a retenção de céσιο nos produtos de rejeito cimentado. Os trabalhos realizados no CDTN de incorporação de rejeitos em matrizes de cimento evidenciaram a sorção do céσιο pela bentonita e pela vermiculita.

Devido à alta alcalinidade das matrizes de cimento, os íons cobalto formam hidróxido de cobalto que pode reagir com CO_2 (aquoso ou atmosférico) para formar carbonato de cobalto insolúvel. Isto, conjugado com as reações de troca entre os íons cobalto livres e os

íons cálcio presentes no CPC (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) para formar os correspondentes complexos de cobalto que, quando cristalizados, são parte integrante do produto de rejeito, explicam as baixas taxas de lixiviação deste elemento em produtos de rejeito cimentado.

O silicato de bário hidratado mostrou-se um aditivo particularmente eficaz para a retenção de estrôncio. Esta constatação aplicou-se somente para temperaturas elevadas (80°C , por exemplo). A lixiviação do estrôncio está ligada à taxa de lixiviação do cálcio e à quantidade de cal livre (CaO) presente na matriz de cimento. A lixiviação de ambos, Ca e Sr, é reduzida pela adição de cinzas volantes. As misturas de cimento-silicato aumentam a retenção do estrôncio, possivelmente por causa de seus baixos teores de portlandita, baixa razão Ca/Si e estrutura de poro mais fina. O fosfato aumenta a retenção do estrôncio, porém o mesmo é um retardador da hidratação do cimento.

Um resumo do comportamento do céσιο, do estrôncio e do cobalto nos diferentes meios, nas lamas de precipitação do CDTN e nos produtos de rejeito cimentado com e sem aditivo, é apresentado nas Tabelas 7.1 a 7.3.

Embora seja evidente que melhoramentos na capacidade de retenção dos radionuclídeos pela p.c.e. estejam relacionados com a composição da matriz, os mecanismos fundamentais responsáveis por essas melhorias são ainda fracamente entendidos.

Durante o desenvolvimento deste trabalho observou-se que a grande maioria das publicações na área de cimento, no que se refere a estudos micro-estruturais, destina-se basicamente à tecnologia de concretos/argamassas. É notória a carência de informações sobre a p.c. com fins de uso como matriz para a solidificação de rejeitos líquidos aquosos. Observou-se também que para as avaliações das p.c.e. contendo rejeitos enfatiza-se, em geral, as macro-propriedades desses produtos.

As propriedades da p.c.e. são afetadas pela presença de impurezas na matéria-prima utilizada para a fabricação do clínquer Portland e nos materiais de adição.

Tabela 7.1: Comportamento do Césio em Produto de Rejeito Cimentado com e sem Aditivo e em Lamas de Precipitação [11, 23, 25, 26, 27, 30, 33, 34, 37, 45, 52, 55, 56, 61, 63]

	COMPORTAMENTO
Íon Césio (dados gerais)	<p>• Produto de fissão. $T_{1/2, Cs137} = 30,17$ anos. Radiotoxidez (elevada) N° de oxidação: +1. N° de coordenação: 4 ou 6. Mobilidade iônica relativamente alta em soluções aquosas. Não sofre hidrólise nem forma complexos em grau apreciável. Sais de Cs com ânions simples são muito solúveis.</p>
Lamas do CDTN 7,5 < pH < 12	<p>• Não se encontra em nenhuma forma precipitada.</p>
Produto de Rejeito sem Aditivo	<p>• Não se hidrolisa e nem forma compostos insolúveis em p.c.e. (pH 12).</p> <p>• Está associado à fase aquosa residual na p.c.e. Sua sorção é desprezível e a concentração na solução de poro aumenta com o envelhecimento do produto, pois água é consumida para a hidratação do cimento.</p> <p>• As taxas de lixiviação são usualmente altas, controladas essencialmente pela porosidade e tortuosidade do produto e por qualquer sorção que possa ocorrer.</p>
Efeito de Aditivos	<p>• A escolha de aditivos é importante para melhorar a retenção do Cs pela p.c.e..</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Bentonita: argila do grupo da montmorilonita; apresenta grandes espaçamentos basais. Sua presença reduz consideravelmente a liberação de Cs. Esta alta afinidade da bentonita com relação ao césio é o resultado de reações de troca entre o íon Cs^+ e o íon Na^+ ou o íon Ca^{2+} na argila bentonita. A retenção aumenta com a quantidade de bentonita adicionada, pois em concentrações mais altas do sorvente há uma maior disponibilidade de locais de troca iônica. 2. Zeólitas: aluminossilicatos que têm estrutura regular com cavidades de tamanho constante. Algumas delas são trocadores de íons seletivos para o césio (diâmetro das cavidades: 0,4 a 0,5 nm). Adições de 5% em peso de zeólitas no produto de rejeito diminuem o coeficiente de difusão efetivo do Cs por ~2 ordens de grandeza e as suas taxas de lixiviação por ~1 ordem de grandeza. 3. Vermiculita: A fixação do Cs está relacionada à sua baixa hidratação e à forma íntima deste cátion dentro das cavidades hexagonais das folhas tetraédricas de camadas de silicato da vermiculita. 4. Argilas soltas x argilas compactadas ($0,50 \leq \rho \leq 1,50 \text{ g/cm}^3$): nesta faixa os coeficientes de distribuição do Cs para a argila compactada foram cerca da 1/2 a 1/3 dos valores para a argila solta. A menor sorção constatada para a argila compactada é atribuída aos pequenos e oclusos poros nos quais o Cs não consegue penetrar, não tendo acesso a todos os locais de sorção da argila compactada. 5. Microssilica: apresenta significativa capacidade de sorção de Cs. Misturas contendo 15% de SiO_2 ativada apresentaram sorção de cátions monovalentes, sendo que a sorção e os fatores relacionados à porosidade contribuíram para a retenção de 92% de Cs, após períodos de cura excedendo 100 dias. 6. CPC enriquecido com alumina e sílica: as concentrações na lixívia e na solução de poro, em função do tempo, são diretamente relacionadas à composição da matriz de cimento. Nas formulações mais ricas em aluminossilicato houve um melhoramento do desempenho do produto de rejeito em reter radionuclídeos. Acredita-se que 2 materiais tipo gel (CSH e uma zeólita tipo gel não identificado) sejam os responsáveis pelos melhoramentos relativos às composições observadas. 7. Escória de alto-forno: leva a propriedades de fluido mais controladas, menores temperaturas de pico no centro do tambor, estabilidade melhorada e menores taxas de lixiviação do Cs comparadas com o CPC puro.

Tabela 7.2: Comportamento do Estrôncio em Produto de Rejeito Cimentado com e sem Aditivo e em Lamas de Precipitação [17, 30, 33, 34, 40, 55, 61, 64, 66]

	COMPORTAMENTO
Íon Estrôncio (dados gerais)	<ul style="list-style-type: none"> • Produto de fissão. $T_{1/2, Sr90} = 28,1$ anos. Radiotoxidez elevada. N^o de oxidação = +2. Não sofre hidrólise apreciável em solução aquosa. • Formas insolúveis ou pouco solúveis possíveis em água e/ou em soluções alcalinas: hidróxido, carbonato, sulfato, fosfato, fosfato ácido e oxalato de Sr.
Lamas do CDTN 7,5 < pH < 12	<ul style="list-style-type: none"> • Formas insolúveis prováveis: $Sr_3(PO_4)_2$, $SrHPO_4$, $SrSO_4$, $SrCO_3$, $Sr(OH)_2$
Produto de Rejeito sem Aditivo	<ul style="list-style-type: none"> • Não se hidrolisa em p.c., mas forma compostos insolúveis. • É fracamente sorvido em p.c.e. • A taxa de lixiviação do Sr é tipicamente 1 ou 2 ordens de grandeza inferior àquela do Cs, devido às reações entre o Sr e os componentes do cimento. • O mecanismo que controla a retenção do Sr envolve, além de retenção física, a sua participação na formação da hidrossílica.
Efeito de Aditivos	<ul style="list-style-type: none"> • Não foi observada nenhuma ação sobre a liberação de Sr pela adição à p.c. de vários materiais como: vermiculita natural e expandida, bentonita natural e ativada, ilita, atapulgita, caulinita e zeólitas sintéticas. • A lixiviação do Sr está ligada à taxa de lixiviação do cálcio e à quantidade de cal livre (CaO) presente na matriz de cimento. A lixiviação de ambos, Ca e Sr, é reduzida pela adição de cinzas volantes. As misturas de cimento-silicato aumentam a retenção do Sr possivelmente devido aos seus baixos teores de portlandita, baixa razão Ca/Si e estrutura de poro mais fina. • O fosfato aumenta a retenção do Sr, porém é um retardador da hidratação do cimento.

Tabela 7.3: Comportamento de Cobalto em Produto de Rejeito Cimentado com e sem Aditivo e em Lamas de Precipitação [4, 14, 26, 30, 33, 34, 38, 43, 46, 55, 64, 65]

	COMPORTAMENTO
Íon Cobalto (dados gerais)	<ul style="list-style-type: none"> • Produto de ativação. $T_{1/2, Co60} = 5,26$ anos. Radiotoxidez elevada. N° de oxidação: +2 ou +3, sendo que o n° de oxidação +3 deve ser estabilizado pela formação de um íon complexo. A forma divalente simples é estável e não está sujeita à apreciável hidrólise em soluções aquosas. O Co(II) apresenta n° de coordenação 4 ou 6. • As soluções de Co(II) provavelmente contêm o íon hidratado $Co(H_2O)_6^{2+}$ e a adição de base a essas soluções causa a precipitação do hidróxido insolúvel, $Co(OH)_2$, ligeiramente solúvel em excesso de álcali. • Formas insolúveis ou pouco solúveis possíveis em água e/ou soluções alcalinas: óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfato e fosfato ácido.
Lamas do CDTN $7,5 < pH < 12$	<ul style="list-style-type: none"> • Formas insolúveis prováveis: $Co_3(PO_4)_2$, $CoHPO_4$, $CoSO_4$, $CoCO_3$, $Co(OH)_2$
Produto de Rejeito sem Aditivo	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrolisa-se em p.c. para formar hidróxidos insolúveis. • É fortemente sorvido na p.c.e.. O íon cobalto hidrolisa-se na pasta para formar macromoléculas por polimerização e/ou agregação de hidróxidos, que têm mobilidade baixa no produto endurecido, refletindo-se na baixa lixiviabilidade do cobalto. • É geralmente lixiviado em taxas muito baixas por causa do alto pH das soluções de poro de cimento, fazendo com que esses elementos estejam em formas que têm solubilidade extremamente baixa. A baixa lixiviabilidade do Co pode ser explicada com base tanto na solubilidade quanto nas reações de troca iônica entre o Co livre e os íons Ca presentes no CPC, para formar os correspondentes complexos de cobalto que, quando cristalizados, tornam-se parte do produto de cimento endurecido. • O $Co(OH)_2$ contido na camada superficial do produto de rejeito, durante a cura, é oxidado lentamente pelo contato com o oxigênio do ar para formar $Co_2O_3 \cdot xH_2O$ mais insolúvel, o que contribui para diminuir a lixiviabilidade do cobalto. • Coeficientes de lixiviação do Co são inferiores aos do Cs por um fator de 10^3 a 10^5. A aparente independência da lixiviabilidade do Co com a relação a/c pode ser atribuída à sua mobilidade extremamente baixa no produto de rejeito. • O Co em rejeitos de descontaminação pode estar complexado de modo que fique aniônico e altamente móvel, mesmo no ambiente químico do cimento.
Efeito de Aditivos	<ul style="list-style-type: none"> • Usualmente, a composição das fases do cimento tem muito pouca influência sobre o comportamento de sorção de radionuclídeos que são fortemente hidrolisados em pH de água de poro. • Foram testados CPC puro e misturas CPC-bentonita e CPC-silicato em rejeito de descontaminação. O cimento Portland contendo bentonita mostrou as mais baixas taxas de lixiviação. • A escória de alto-forno altera a especiação aquosa do enxofre. A presença de enxofre na solução do poro pode limitar a concentração de radionuclídeos que são elementos da família do cobre (por ex. Co) pela formação de fases de sulfeto insolúveis.

Atualmente, no Brasil, os estudos para a cimentação de rejeitos são feitos através de ensaios em pastas e em produtos de rejeito solidificados para a determinação do tempo de pega, da viscosidade, da evolução de temperatura durante a pega, da resistência à compressão e da taxa de lixiviação. Estes estudos são realizados para definir os parâmetros de operação (tempo de mistura, relações a/c e r/c e aditivo/cimento), de modo a obter produtos com boas características quanto a resistência à compressão (valores mais altos) e à lixiviação (menores valores).

Porém, estes estudos não levam em consideração nem a durabilidade do produto nem a liberação dos nuclídeos a longo prazo. Além disso, como não se tem um conhecimento completo das composições químicas dos rejeitos, dos cimentos e dos aditivos e suas interações, não é possível definir formulações otimizadas para os produtos.

Portanto, para melhorar a eficiência do processo de cimentação e as características do produto de rejeito cimentado verifica-se a necessidade de se implementar uma nova metodologia, após uma completa caracterização dos rejeitos, dos cimentos e dos aditivos nacionais, compreendendo estudos microestruturais e de equilíbrio químico para:

- identificar os produtos de hidratação nos sistemas: cimento puro, mistura cimento/rejeito e mistura cimento/rejeito/aditivo;
- identificar as fases hospedeiras dos produtos de hidratação desses sistemas para os diversos íons presentes nos rejeitos;
- identificar as características das soluções de poro de cada um dos sistemas (pH, composição química, Eh, etc.) e
- identificar as interações entre as soluções lixiviantes (simulando as condições de deposição) e os produtos de rejeito.

Este conhecimento permitirá a construção de modelos matemáticos que possam prever o comportamento a longo prazo dos produtos de rejeito em repositórios. Esta metodologia servirá também de base para o desenvolvimento de novas matrizes à base de cimento, a utilização otimizada de aditivos e a definição de formulações mais apropriadas para rejeitos específicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALLARD, B. Radionuclide sorption on concrete. Baden: NAGRA, Nationale Genossenschaft fuer die Lagerung Radioaktiver Abfaelle, 1985. (NAGRA NTB 85-21).
- [2] AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure. La Grange Park: 1986. (ANSI/ANS-16.1-1986)
- [3] ANDERSSON, K.; TORSTENFELT, B.; ALLARD, B. Diffusion of cesium in concrete. In: MOORE, J.G. ed. Scientific basis for nuclear waste management. New York: Plenum Press, 1981. v.3, p. 235-242.
- [4] ANGUS, M. J.; GLASSER, F. P. The chemical environment in cement matrices. Materials Research Society Symposium Proceedings, v.50, p.547-556, 1985.
- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA NORMAS TÉCNICAS. Cimento. Rio de Janeiro: 1993. (NBR-7226).
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland comum. Rio de Janeiro: 1991. (EB-1) (NBR-5732).
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland composto. Rio de Janeiro: 1991. (EB-2138) (NBR-11578).
- [8] Baehr, W.. Management of radioactive wastes generated in Nuclear Power Plants. In: INTERREGIONAL TRAINING COURSE ON MANAGEMENT OF RADIOACTIVE WASTES WITH REGARD TO RADIOISOTOPE APPLICATION. Karlsruhe, 18 Sept. - 13 Oct. 1989. Notes.... Karlsruhe: KfK/IAEA, 1989.
- [9] BASÍLIO, F. de A. Cimento portland. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1979.
- [10] BÁRCIA, M. C. V.; MEZRAHI, A.; XAVIER, A. M. Proposta para a gerência de rejeitos radioativos no Brasil. Rio de Janeiro: CNEN/DIN, 1986.
- [11] BROWN, D.J. et al. Cement based processes for the immobilization of inter-mediate level radioactive waste. In: CONFERENCE ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT, London, 27 - 29 Nov. 1984. Proceedings... London: British Nuclear Energy Society, 1985. p.145-152.

- [12] BUTLER, J. N. Ionic equilibrium; a mathematical approach. Reading: Addison Wesley, 1964.
- [13] CALLEJA, O. Future trends in the research of the structure, properties and behaviour of blended cements. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CEMENT CHEMISTRY, 8., Rio de Janeiro, 22 - 27 Sept. 1986. Proceedings... São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1988, v.1, p.233-248.
- [14] CHARLOT, G.; GAUGUIN, R. Les méthodes d'analyse des réactions en solution. Paris: Masson, 1951.
- [15] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Licenciamento de instalações radiativas. Rio de Janeiro: 1984. (CNEN-NE-6.02)
- [16] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas. Rio de Janeiro: 1985. (CNEN-NE-6.05)
- [17] COTTON, F. A. ; WILKINSON, G.; GAUS, P .L. Basic inorganic chemistry. New York: John Wiley, 1987.
- [18] DIAMOND, S. The microstructure of cement paste in concrete. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CEMENT CHEMISTRY, 8., de Janeiro, 22 - 27 Sept. 1986. Proceedings... São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1988, v.1, p.122-147.
- [19] DIAMOND, S.; BONEN, D. Microstructure of hardened cement paste - a new interpretation. Journal of the American Ceramic Society, v.76, n.12, p.2993-2999, 1993.
- [20] DOUBLE, D. D.; HELLAWELL, A. The solidification of cement. Scientific American, v.237, n.1, p.82-90, 1977.
- [21] DOUBLE, D.D.; HELLAWELL, A. The hydration of Portland cement. Nature, v.261, p.486-488, 1976.
- [22] GIRARDELLI, M. A. Alguns aspectos sobre a utilização de cimento Portland como matriz para imobilização de rejeitos radioativos. São Paulo: 1980. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), Universidade de São Paulo.
- [23] GLASSER et al. Immobilization and leaching mechanisms of radwaste in cement-based matrices. London: Department of Environment, 1983. (DOE/RW/83.093).

- [24] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the elements. Oxford: Pergamon Press, 1994.
- [25] GRUTZECK, M. W. Physical chemistry of portland-cement hydrate, radioactive waste hosts. Washington: Department of Energy, 1989. (DOE / ER / 45145-4).
- [26] HABAYEB, M. A. Leaching performance of cemented decontamination wastes. Nuclear and Chemical Waste Management, v.5, p.305-314, 1985.
- [27] HARJULA, R.; LEHTO, J. Effect of sodium and potassium ions on cesium absorption from nuclear power plant waste solutions on synthetic zeolites Nuclear and Chemical Waste Management, v.6, p.133-137, 1986.
- [28] HESPE, E. D. Leach testing of immobilized radioactive waste solids - a proposal for a standard method. Atomic Energy Review, v.9, n.1, p.195 -207, 1971.
- [29] HILLS, C. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes. Part 2: a model for poisoning of OPC hydration. Waste Management, v.14, n.7, p.601-612, 1994.
- [30] HOEGLUND, S. et al. Sorption of some fission products and actnides in concrete systems. Materials Research Society Symposium Proceedings, v.50, p.683-690, 1985.
- [31] HOYLE, S. L.; GRUTZECK, M. W. Incorporation of cesium by hydrating calcium aluminosilicates. Journal of the American Ceramic Society, v.72, n.10, p.1938-1947, 1989.
- [32] HOYLE, S. L.; GRUTZECK, M. W. Effects of phase composition on the cesium leachability of cement-based waste forms. In: WASTE MANAGEMENT'86, Proceedings...Tucson: University of Arizona, 1986, p.491-496.
- [33] INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SECURITE. La sécurité dans l'emploi des radionucléides en souces non scellées. Paris: 1978.
- [34] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes. Vienna: 1993. (IAEA-Technical Reports Series, 350).
- [35] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms. Switzerland: 1982. (ISO6961-1982 (E)).

- [36] KHAN, A. S. et al. Sorption of cesium on bentonite. Waste Management, v.14, n.7, p.629-642, 1994.
- [37] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Cesium and cesium compounds. In: _____. Encyclopedia of chemical technology. New York: Interscience, 1972. v.4, p. 856-865.
- [38] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Cobalt compounds. In: _____. Encyclopedia of chemical technology. New York: Interscience, 1972. v.5, p. 737-743.
- [39] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Phosphoric acids and phosphates. In: _____. Encyclopedia of chemical technology. New York: Interscience, 1972. v.15, p.247.
- [40] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Strontium compounds. In: _____. Encyclopedia of chemical technology. New York: Interscience, 1972. v.19, p.50-54.
- [41] KITTL, P.A. Estado atual do mecanismo de hidratação do cimento. Revista Brasileira de Tecnologia, v.8, p.53-62, 1977.
- [42] LAMEILLE, J. M. et al. Relation entre la lixiviation d'éléments traces (Cs, Sr et Co) et la microstructure au cours du vieillissement d'un mortier à base de CPA. Gif sur Yvette: CEA, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1986. (CEA-CONF-8558).
- [43] LURIE, Ju. Handbook of analytical chemistry. Moscow: Mir Publishers, 1978.
- [44] MATERIALS CHARACTERIZATION CENTER. Static leach test. Richland: Pacific Northwest Laboratory, 1980. (MCC-1).
- [45] MATSUZURU, H. et al. Leaching behavior of cesium-137 in cement waste composites. Health Physics, v.32, p.529-534, 1977.
- [46] MATSUZURU, H. et al. Leaching behavior of Co 60 in cement composites. Atomkernenergie, v.29, n.4, p.287-289, 1977.
- [47] MATSUZURU, H.; MORIYAMA, N. Leaching of radionuclides from a cement composite incorporating evaporator concentrates generated at a pressurized water reactor nuclear power plant. Nuclear Science and Engineering, v.80, p.14-25, 1982.
- [48] MEHTA, P.K. Hardened cement paste - microstructure and its relationship to properties. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CEMENT CHEMISTRY, 8., Rio de Janeiro, 22-27 Sept. 1986. Proceedings... São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1986. v.1, p.113-121.

- [49] MERZ, E.R.; DYCKERHOFF, D.; ODOJ, R. Characterization of radioactive wastes incorporated in a cement matrix. In: NUCLEAR SOCIETY INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT, Winnipeg, 7 - 11 Sept 1986. Proceedings... Toronto: Canadian Nuclear Society, 1986, p.396-401.
- [50] MIAW, S. et al. Rejeitos Radioativos. In: ____ Tópicos de Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte: CDTN/PUC.MG, 1993.
- [51] OLIVEIRA, C. C. Uso de materiais naturais no tratamento de rejeitos. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. Monografia - Curso de Especialização em Tecnologia Nuclear.
- [52] OSCARSON, D.W.; HUME, H.B.; KING, F. Sorption of cesium on compacted bentonite. Clay and Clay Minerals, v.42, n.6, p.731-736, 1994.
- [53] PETRUCCI, E. Cimentos. In: ____ Manual do Engenheiro Globo. Porto Alegre: Globo, 1968. v.4, p.331-342.
- [54] REGOURD, M. Caracteristiques et activation des produits d'addition. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CEMENT CHEMISTRY, 8., Rio de Janeiro, 22-27 Sept. 1986. Proceedings... São Paulo, Associação Brasileira de Cimento Portland, 1986. v.1, p.199-228.
- [55] SIENKO, M.; PLANE, R. A. Química. São Paulo: Nacional, 1970.
- [56] SIKALIDIS, C.A. et al. Caesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations. Environmental Pollution, v.52, p.67-79, 1988.
- [57] TAYLOR, H. F. Chemistry of cement hydration. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CEMENT CHEMISTRY, 8., Rio de Janeiro, 22-27 Sept. 1986. Proceedings... São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1986. v.1, p.82-110.
- [58] TELLO, C.C.O. Avaliação de bentonitas nacionais como aditivo na cimentação de rejeitos radioativos. Belo Horizonte: 1989. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Departamento de Engenharia Nuclear, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (CDTN- 620).
- [59] TELLO, C. C. O. Cimentação: uma opção para o tratamento de rejeitos tóxicos. In: ENCONTRO DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 3., Águas de Lindóia, 7-11 Ago. 1995. Proceedings... Belo Horizonte: CNEN/CDTN, 1995, V.1, P.369-374.

- [60] TELLO, C. C. O. & ASTOLFI, S. D. Avaliação de materiais naturais na cimentação de rejeitos radioativos (Parte I). Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da tecnologia Nuclear, 1981. (Nota Técnica NT/DETQ/DITRR.PD-016).
- [61] TRUSSELL, S.; SPENCE, R. D. A review of solidification/stabilization interferences. Waste Management, v.14, n.6, p.507-519, 1994.
- [62] TSYPLENKOV, V. Minimization of radioactive wastes. In: REGIONAL TRAINING COURSE ON THE MANAGEMENT OF SPENT RADIATION SOURCES, Belo Horizonte, 3 - 21 Aug. 1992. Notes...Belo Horizonte: CDTN/IAEA, 1992. Lecture 5.15.
- [63] VEJMEJKA, P. et al. Le conditionnement par cimentation des déchets liquides radioactifs. Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1992. (KfK-4800).
- [64] VOGEL, A. Química analítica qualitativa. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- [65] WALTON, J. C.; PLANSKY, L. E.; SMITH, R. W. Models estimation of service life of concrete barriers in low-level radioactive waste disposal. Idaho Falls, EG&G Idaho, 1990. (NUREG/CR-5542). p.30-34.
- [66] WATTAL, P. K. et al. Evaluation of matrices and conditioning techniques for low and intermediate level waste concentrates and residues. Viena: IAEA, 1990. (IAEA-TECDOC--568). p.157-172.
- [67] YANAGISAWA, K. et al. Immobilization of cesium into pollucite structure by hydrothermal hot-pressing. Journal of Nuclear Science and Technology, v.24, n.1, p.51-60, Jan 1987.
- [68] YOUSUF, M. et al. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. Waste Management, v.15, n.2, p.137-148, 1995.