

ERRATA

INIS-BR--2455

- . pág. 6 - 49ª linha, leia-se: legislação.
- . pág. 7 - 43ª linha, leia-se: atmosfera.
- . pág. 15 - 41ª linha, leia-se: resíduos.
- . pág. 19 - 23ª linha, leia-se: ultrassom.
- . pág. 39 - 11ª linha, leia-se:

$$2 C_3A + C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 22 H_2O \rightarrow$$
- . pág. 40 - leia-se: Figura 9.
- . pág. 41 - 40ª linha, leia-se: no intervalo de 1 nm a 1 μ .
- . pág. 45 - 46ª linha, leia-se: Assume que o gel
- . pág. 47 - 3ª linha, leia-se: espaços capilares; os cristais de $Ca(OH)_2$ e o cimento
- . pág. 50 - última linha, leia-se: poros "intra-cristalitos".
- . pág. 53 - 30ª linha, leia-se: resistência mecânica.
- . pág. 57 - 45ª linha, leia-se: poderão permanecer indefinidamente.
- . pág. 93 - 29ª linha, leia-se: $2\pi r T_s \cos \theta$.
penúltimo parágrafo, 3ª linha, leia-se: 75.000.
- . pág. 97 - 13ª linha, leia-se: câmara.
- . pág. 98 - 18ª linha, leia-se: ensaio IPT-M47.
- . pág. 105 - 16ª linha, leia-se: mecanismo que leva a retração
22ª linha, leia-se: retração da argamassa.
- . pág. 62 - 31ª linha, leia-se: $C_p = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$.

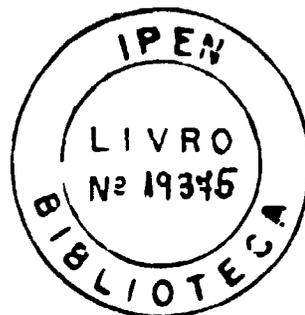
INIS-BR -- 2455.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ALGUNS ASPECTOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DE
CIMENTO PORTLAND COMO MATRIZ PARA
IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS

MARILENE APARECIDA GIRALDELLI

Dissertação apresentada como parte dos
Requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre em Tecnologia Nuclear"



Orientadora: Profa. Dra. Yasuko Tezuka

SÃO PAULO

1990

**ALGUNS ASPECTOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND
COMO MATRIZ PARA IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS**

MARILENE APARECIDA GIRALDELLI

RESUMO

Mais recentemente, a política do meio ambiente tem centralizado esforços em conhecer o impacto ambiental na disposição final dos rejeitos. Como o cimento portland é uma matriz bastante utilizada para imobilização de rejeitos de nível baixo e de nível intermediário de radiação, estabeleceu-se, a partir de informações disponíveis em tecnologia do concreto, um modelo de análise da matriz de cimento em vários níveis. A partir das reações de hidratação, modelos de microestrutura e sistemas de poros, levantou-se algumas relações entre estrutura e propriedades: o gel de CSH como responsável pela ação cimentante e pela resistência; os poros capilares como fator limitante da resistência. A permeabilidade, em termos de poros de gel e de pastas com porosidade capilar reduzida, pode não ser um parâmetro decisivo na liberação de radionuclídeos no meio ambiente. A retração e a expansão, provocando fissuras e expondo maiores áreas superficiais, podem dar ênfase aos mecanismos de difusão. A durabilidade, com vistas à disposição final, é enfocada em termos de ataque químico, sobretudo em ambientes ácidos devido ao caráter básico da matriz de cimento.

**SOME ASPECTS ABOUT THE PORTLAND CEMENT UTILIZATION
AS A MATRIX FOR RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION**

MARILENE APARECIDA GIRALDELLI

ABSTRACT

More recently, the environmental policy has concentrated the focus on the study of the waste disposal environmental impact. Since Portland cement is commonly used as a matrix in the low-and intermediate-level radioactive waste immobilization, in the present work, some relationships between the structure and properties of matrix, based on available concrete technology information, has been established by using the multi-level approach analysis. The relationships were developed based on hydrating reactions, the microstructure models, the pore system. It have been verified that: a) CSH gel is responsible for the cementing action and for the strength; b) it seems that the capillary porosity is the strength limiting; c) the permeability, regarded in terms of gel porosity and reduced capillary porosity of the hardened cement paste, may not be a decisive factor for the radionuclide release; d) the shrinkage and the swelling induced cracks can enhance the diffusion mechanism for the cracks increase the exposed surface. The durability of the waste disposal matrix concerning chemical attack in the acidic environment has been considered.

AGRADECIMENTOS

Dedicamos os nossos mais sinceros agradecimentos à Professora Dra. Yasuko Tezuka pela orientação, colaboração e amizade dispensadas no transcorrer deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realização deste trabalho; em especial, aos Departamentos de Proteção Radiológica e Departamento do Ciclo do Combustível, pelo início do trabalho e, também, ao Departamento de Tecnologia de Reatores, pela conclusão.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, pelo apoio indispensável na realização da parte experimental.

Nossa gratidão, em especial, aos técnicos:

- do Laboratório de Química e Física dos Materiais, Agrupamento de Materiais de Construção Civil;
- do Laboratório de Concreto, Agrupamento de Materiais de Construção Civil;
- do Laboratório de Catálise, da Divisão de Química e Engenharia Química;
- do Laboratório de Tecnologia de Rochas, Agrupamento de Petrologia,

sem a colaboração dos quais este trabalho não seria realizado.

À Serrana S.A de Mineração, pelo fornecimento do cimento portland pozolânico.

À Camargo Correia Indústria S.A, pelo fornecimento do cimento portland comum.

À Universidade de São Paulo, por centralizar tantos recursos.

Ao COSEAS, pela oportunidade do CRUSP: uma experiência insubstituível.

À Divisão de Termodinâmica e Termo-Hidráulica de Reatores, IPEN, e à COPESP pela paciência.

A Iraci Martines Gonçalves, pela assistência no grapher.

Aos funcionários da biblioteca do IPEN, pelo atendimento durante todos esses anos e, também, pela padronização das referências.

Aos amigos da seção 423 - Sistemas Químicos e de Processamento de Rejeitos Radioativos, pelo incentivo e por tão bons momentos durante esses anos.

A Esther Pacheco de Almeida Prado, pela assessoria nos assuntos externos.

À Profa. Marli Quadro Leite, pela correção texto.

Ao Dary Werneck da Costa, a Maria Tereza Lima Rezende e ao Vicente Coney Campitelli, pela imantadora presença e motivação na seara durante esses anos.

À subseção 423, pela inspiração.

Enfim, a todos que estiveram presentes na realização deste trabalho, enriquecendo o nosso aprendizado.

A esta família especial:
meus pais, irmãs e irmãos,
pelo carinho e exemplo.

A nossas crianças,
por um Brasil melhor.

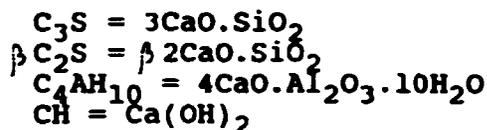
ÍNDICE**PÁGINA**

1 - A energia nuclear e o gerenciamento de rejeitos radioativos	1
2 - Considerações sobre o processamento de rejeitos radioativos contendo nitrato	5
3 - Características relevantes no condicionamento	10
4 - A utilização de cimento Portland como matriz de imobilização de rejeitos radioativos	15
4.1 - Processos de cimentação	16
4.1.1 - Cimentação de rejeitos radioativos líquidos..	17
4.1.2 - Cimentação de rejeitos radioativos sólidos...	23
4.2 - Programa de controle de processo	25
5 - Cimento Portland	30
5.1 - Introdução	30
5.2 - Fabricação do cimento	31
5.3 - Constituintes e propriedades dos principais compostos do cimento portland	33
5.4 - Formação da matriz à base de cimento	38
5.4.1 - Hidratação	38
5.4.2 - Desenvolvimento e modelos de microestrutura..	41
5.4.3 - Fase líquida	46
5.4.4 - Sistema de poros	48
5.5 - Propriedades da matriz endurecida.....	52
5.6 - Variações volumétricas	60
5.7 - Considerações sobre durabilidade.....	70
5.8 - Cimentos Nacionais.....	83
6 - Porosimetria de mercúrio	93
7 - Procedimento Experimental	95
7.1 - Materiais.....	95
7.2 - Metodologia utilizada	95
7.3 - Resultados experimentais	99
8 - Conclusões	104
9 - Considerações finais e sugestões para futuros trabalhos	108
10 - Anexos	109
Anexo A - Análise química e física dos cimentos	109
Anexo B - Resultados de resistência mecânica.....	113
Anexo C - Resultados de porosimetria	117
11 - Referências Bibliográficas	142

ABREVIATURAS

- Nomenclatura para os compostos do cimento:

C = CaO, F = F₂O₃, H = H₂O, A = Al₂O₃, M = MgO, N = Na₂O,
S = SiO₂, S̄ = S̄O₃, C̄ = C̄O₂, portanto temos:



- IAEA: International Atomic Energy Agency
- CNEN: Comissão Nacional de Energia Nuclear
- ISO: International Organization for Standardization
- BS: British Standard
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM: American Society for Testing and Materials
- CONAMA: Conselho Nacional do meio ambiente
- CNTP: Condições normais de temperatura e pressão
- PCP: Programa de controle de processo
- CP: cimento portland comum
- AF: cimento portland de alto forno
- POZ: cimento portland pozolânico
- ARI: cimento portland de alta resistência inicial
- MRS: cimento portland de moderada resistência a sulfato
- ARS: cimento portland de alta resistência a sulfato
- CPS: cimento portland simples
- CPE: cimento portland com escória
- CPZ: cimento portland com pozolana
- CSH: silicato de cálcio hidratado
- C/S: relação cal/silica
- a/c: relação água/cimento
- s/c: relação sal/cimento
- u/r: umidade relativa

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

1 - Etapas do gerenciamento de rejeitos radioativos ...	1
2 - Etapas do ciclo do combustível nuclear	2
3 - Etapas da cimentação de rejeitos radioativos líquidos	17
4 - Diagrama simplificado de um sistema de encapsulamento de rejeitos radioativos sólidos	23
5 - Diagrama esquemático para análise do cimento portland como matriz de imobilização	29
6 - Etapas do processo de fabricação do cimento	32
7 - Diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ indicando a posição relativa do cimento portland comum e de vários produtos de adição	35
8 - Comportamento mecânico dos compostos do cimento ...	36
9 - Hidratação do cimento portland e desenvolvimento da microestrutura	40
10 - Tipos morfológicos dos componentes do cimento hidratado	44
11 - Modelos simplificados de estrutura de pasta de cimento endurecida	47
12 - Influência da relação a/c sobre a distribuição de poros da pasta de cimento endurecida	49
13 - Influência do tempo de hidratação sobre a distribuição de poros da pasta de cimento endurecida	49
14 - Relação entre permeabilidade e porosidade capilar para pasta de cimento	59
15 - Relação entre a permeabilidade e a relação a/c para pastas de cimento curadas	59
16 - Coeficiente de difusão para o I^- e o Cs^{+137} em função da relação a/c	59
17 - Gráfico para verificar a tendência à fissuração do concreto	63
18 - Influência do teor de agregado sobre a relação retração do concreto e da pasta pura	64
19 - Variação do comprimento da pasta em função de: a) umidade relativa; e b) energia interfacial	68
20 - Deterioração da matriz à base de cimento por ataque químico	75
21 - Ensaio de pozolanicidade	111
22 - Resistência mecânica para misturas $\text{NaNO}_3/\text{AF-32}$	102
23 - Resistência mecânica para misturas $\text{NaNO}_3/\text{CP-32}$	102
24 - Resistência mecânica para misturas $\text{NaNO}_3/\text{POZ-32}$...	102

ÍNDICE DE TABELAS

PÁGINA

1 - Rejeitos radioativos típicos	13
2 - Características importantes a serem consideradas na avaliação do rejeito imobilizado	14
3 - Classificação dos sistemas de cimentação	18
4 - Comparação entre misturadores	21
5 - Comparação entre sistemas de solidificação	22
6 - Calor liberado na hidratação de cada um dos compostos do cimento portland	36
7 - Classificação dos tamanhos de poros na pastas de cimento endurecida	50
8 - Volume de poros de pasta de cimento	51
9 - Comparação entre permeabilidade de rochas e pastas de cimento	55
10 - Solubilidade do céσιο, estrôncio e cobalto	58
11 - Classificação das cinco categorias dos principais fatores que influenciam a contração da pasta	61
12 - Interação de alguns agentes químicos sobre o concreto	74
13 - Ataque por solo e águas sulfatadas	77
14 - Tecres dos componentes do cimento portland comum propostos na norma - NBR 5732/1988	87
15 - Exigências químicas constantes da norma para cimento portland comum	88
16 - Exigências físicas e mecânicas para CPS, CPE e CPZ propostas na norma - NBR 5732/1988	89
17 - Exigências químicas, físicas e mecânicas constantes das normas para ARI, MRS e ARS acordo com NBR 5733/1980 e NBR 5737/1896	90
18 - Exigências químicas, físicas e mecânicas constantes das normas para AF e POZ de acordo com NBR 5735/1987 e NBR 5736/1986	91
19 - Produção nacional de cimento portland no período de 1986 - 1988	92
20 - Análise química dos cimentos AF-32 e CP-32	109
21 - Análise química do cimento POZ-32	110
22 - Determinação da atividade pozolânica para o POZ-32.	110
23 - Ensaios físicos dos cimentos AF-32, CP-32 e POZ-32	111
24 - Relação a/c (AF-32) e tempos de pega para várias misturas NaNO_3 /cimento de consistência normal	112
25 - Índice de consistência e relação a/c em função da relação NaNO_3 /cimento (AF-32).....	112
26 - Variação da relação a/c em função da relação NaNO_3 /cimento	100
27 - Tempo de pega para as várias misturas NaNO_3 /cimento	100
28 - Resistência mecânica para misturas de NaNO_3 /AF-32	113
29 - Resistência mecânica para misturas de NaNO_3 /CP-32	114
30 - Resistência mecânica para misturas de NaNO_3 /POZ-32	115
31 - Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona-água medidos a 760 mmHg	116
32 - Distribuição de poros para 0% s/c - AF-32	117

33 - Distribuição de poros para 0% s/c - AF-32	118
34 - Distribuição de poros para 5% s/c - AF-32	119
35 - Distribuição de poros para 5% s/c - AF-32	120
36 - Distribuição de poros para 10% s/c - AF-32	121
37 - Distribuição de poros para 10% s/c - AF-32	122
38 - Distribuição de poros para 15% s/c - AF-32	123
39 - Distribuição de poros para 15% s/c - AF-32	124
40 - Distribuição de poros para uma amostra da base do corpo de prova com 0% s/c - AF-32	125
41 - Distribuição de poros para 0% s/c - CP-32	126
42 - Distribuição de poros para 0% s/c - CP-32	127
43 - Distribuição de poros para 5% s/c - CP-32	128
44 - Distribuição de poros para 5% s/c - CP-32	129
45 - Distribuição de poros para 10% s/c - CP-32	130
46 - Distribuição de poros para 10% s/c - CP-32	131
47 - Distribuição de poros para 15% s/c - CP-32	132
48 - Distribuição de poros para 15% s/c - CP-32	133
49 - Distribuição de poros para 0% s/c - POZ-32	134
50 - Distribuição de poros para 0% s/c - POZ-32	135
51 - Distribuição de poros para 5% s/c - POZ-32	136
52 - Distribuição de poros para 5% s/c - POZ-32	137
53 - Distribuição de poros para 10% s/c - POZ-32	138
54 - Distribuição de poros para 10% s/c - POZ-32	139
55 - Distribuição de poros para 15% s/c - POZ-32	140
56 - Distribuição de poros para 15% s/c - POZ-32	141
57 - Resultados de ensaios físicos e porosidade para as várias misturas NaNO ₃ /cimento	103

01 - A ENERGIA NUCLEAR E O GERENCIAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS

A nova constituição federal no art. 225 estabelece que:

"Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações".

Entretanto, foi sobretudo após o acidente de Goiânia e após a observação da dispersão de radioatividade com Chernobyl que a sociedade brasileira toma ciência da importante questão dos rejeitos radioativos frente à preservação do meio ambiente.

Sem dúvida, a descoberta da energia nuclear representou o início de uma nova era para a humanidade. Se, porém, considerarmos o papel que ela representa na economia de muitos países, as diretrizes adotadas em produção de armamentos, e o momento científico e tecnológico atual, os rejeitos radioativos, ao lado dos resíduos industriais perigosos, representam um dos mais graves problemas a nível internacional, acentuando a relevante questão do gerenciamento seguro dos mesmos.

O gerenciamento desses rejeitos compreende uma série de etapas, esquematizadas na figura 1, centralizadas numa ótima solução em termos econômicos e de impacto ambiental.

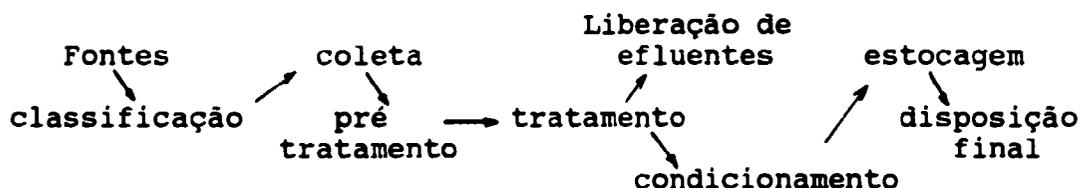


Figura 1 - Etapas do gerenciamento de rejeitos radioativos

As fontes de rejeitos estão associadas não apenas às várias etapas do ciclo do combustível nuclear, figura 2, e diferentes concepções de reatores, mas também aos laboratórios de pesquisas e às aplicações de radioisótopos na indústria e na medicina.

Os rejeitos sólidos variam desde equipamentos de segurança (luvas, botas, etc.), materiais de laboratório (vidraria, papéis, plásticos, etc.), até equipamentos e componentes de processo (como bombas, filtros, tubulações, válvulas, etc.), leitos de resina de troca-iônica, etc., que estiveram em contato com material radioativo. Os rejeitos líquidos variam desde refinados altamente radioativos formados durante o processamento de combustíveis irradiados até efluentes com tão pouco material radioativo que a

liberação para o meio ambiente não causa riscos significativos para o público. Já os rejeitos gasosos, dependendo da sua origem, podem conter não somente gases radioativos (como trítio, Xe, Kr), mas também elementos voláteis radioativos (como iodo, compostos de Ru, etc.) ou mesmo material particulado.



Figura 2 - Etapas do ciclo do combustível nuclear

Assim, das diversas operações associadas à pesquisa e à indústria nuclear resultam rejeitos com as características as mais variadas em composição, radioatividade, toxicidade, geração de calor, etc., o que exige diferentes especificações e técnicas de tratamento para assegurar o isolamento de cada radionuclídeo da biosfera.

A classificação deve levar em conta as características radioativas¹, físicas e químicas dos rejeitos, pois as mesmas definem as etapas posteriores.

Do ponto de vista radioativo, parâmetros como o tipo de radiação, a meia-vida, concentração de atividade e a taxa de exposição irão definir o grau de condicionamento, o nível de proteção radiológica requerido no processo, a classificação das embalagens e inclusive alguns requisitos a nível de disposição² final.

O pré-tratamento compreende uma série de procedimentos como estocagem para decaimento, segregação dos componentes inativos, redução de tamanho, ajustes químicos, etc. /5/, preparando os rejeitos para as etapas subseqüentes.

1) Nos diferentes países, não há uma uniformização na classificação dos rejeitos do ponto de vista radioativo, em termos quantitativos, e a IAEA, propôs uma padronização conforme está apresentada na referência 1. No Brasil, a classificação, proposta pela CNEN, para os rejeitos gerados em instalações radiativas, está apresentada na referência 2; até o momento, não temos, ainda, uma normalização para o gerenciamento de rejeitos gerados em instalações nucleares.

2) Disposição - do termo inglês "disposal": colocação de rejeitos em um repositório, ou em um certo local, sem a intenção de recuperá-lo. O termo também compreende a descarga de efluentes líquidos e gasosos /3/. De acordo com a referência 4, disposição significa o isolamento de rejeitos da biosfera habitada pelo homem, contendo sua cadeia alimentar, por colocação em uma instalação de disposição no solo.

O tratamento permite, entre vários objetivos, concentrar a radioatividade num volume mínimo, descontaminar um grande volume de fluido (ar ou água) para que o mesmo possa ser liberado, enfim, transformar os rejeitos em formas físico-quimicamente compatíveis com o processo de imobilização.

Entre as técnicas de tratamento, destacamos /3;6;7/:

- sólidos - desmantelamento, fragmentação, trituração, compactação, descontaminação, incineração, etc.;
- líquidos - evaporação, troca-iônica, tratamento químico (precipitação), filtração, osmose reversa, tratamento biológico, etc.;
- gasosos - filtração (HEPA, bolsas, ciclones, etc.), lavadores de gases, sorção (leitos de carvão ou sílica-gel), precipitadores eletrostático, etc.

Os líquidos (destilados de evaporadores, efluentes de troca-iônica, etc.) e gases descontaminados nos tratamentos são liberados dentro dos limites permissíveis por normas de radioproteção, além de observar os padrões de emissão estabelecidos para efluentes convencionais (PH, temperatura, composição química, etc.).

As diversas técnicas de tratamento estão bastante integradas, uma vez que as soluções dos lavadores de gases e da descontaminação serão destinadas ao tratamento de rejeitos radioativos líquidos. Os filtros e os leitos de carvão ou de sílica-gel serão destinados ao processamento de rejeitos sólidos, e as cinzas dos incineradores, concentrados de evaporadores, as lamas de precipitação química, as resinas de troca iônica exauridas, inclusive os rejeitos sólidos de maior nível de radiação, serão todos destinados ao processo de condicionamento.

O condicionamento é a etapa do gerenciamento onde o rejeito é imobilizado e embalado /3/.

A imobilização consiste em converter o rejeito em uma forma sólida que reduza o potencial de migração ou dispersão de radionuclídeos, dos rejeitos, por processos naturais de estocagem³ transporte ou disposição final.

Vários materiais têm sido utilizados como matriz de imobilização. Entre eles destacam-se:

- cimento e materiais à base de cimento;
- betume e materiais à base de betume;
- polímeros (PE, PS, uréia formaldeído, etc.);
- vidros, cerâmicas e outros materiais inorgânicos;
- matrizes metálicas.

A seleção de uma matriz adequada depende de uma série de fatores, além do econômico, de tal forma que o produto final obedeça a uma série de requisitos, tais como estabilidade química a longo prazo, resistência à radiação, resistência mecânica, baixa lixiviabilidade, etc.

A etapa de condicionamento deve ser fundamentada dentro de um programa de controle de processo de forma a

3) Estocagem - do inglês storage - (ou estocagem intermediária/interim storage): colocação de rejeitos em uma instalação com a intenção de recuperá-los futuramente /3/.

compatibilizar rejeito e matriz, levando em consideração, além da qualidade do rejeito imobilizado, aspectos como atividade por embalagem, adequação às normas de transporte (com vistas à transferência para o repositório), e requisitos para disposição final.

A matriz e a embalagem irão constituir as primeiras barreiras no repositório final para minimizar a entrada de radionuclídeos no meio ambiente.

De forma a atender os requisitos de segurança tanto para o trabalhador quanto para o indivíduo do público, todas as etapas do gerenciamento se desenvolvem dentro de controles físicos e administrativos, atendendo legislação específica a nível de proteção radiológica /8/ e de proteção ambiental.

De acordo com a política nacional do meio ambiente e com a criação da resolução CONAMA N^o 0001 de 23/01/86, foram estabelecidos os primeiros passos para avaliação do impacto ambiental no licenciamento de atividades modificadoras do meio ambiente. Isso implica, tanto para resíduos industriais perigosos quanto para rejeitos radioativos, no conhecimento de todas as interfaces do condicionamento com vistas à disposição final.

Assim, este trabalho tem como objetivo abordar a questão da utilização da matriz de cimento portland para imobilização de rejeitos radioativos. Serão tratados sequencialmente:

- as diferentes implicações no tratamento de um rejeito típico, o nitrato, inclusive sob o aspecto ambiental;
- características relevantes no condicionamento;
- sistemas de cimentação e programa de controle de processo;
- a matriz de cimento portland do ponto de vista dos componentes individuais, do desenvolvimento da microestrutura, de propriedades como resistência mecânica, sistemas de poros, permeabilidade, variações volumétricas (retração, expansão, fluência) para que se possa compreender a durabilidade tendo em vista a disposição final;
- normalização de cimentos brasileiros;
- porosimetria por intrusão de mercúrio;
- alguns resultados experimentais da imobilização de nitrato de sódio em cimento portland comum, cimento portland de alto forno e cimento portland pozolânico.

2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE PROCESSAMENTO DE REJEITOS RADIATIVOS CONTENDO NITRATO

Historicamente a indústria nuclear tem utilizado grandes quantidades de ácido nítrico no processamento do combustível nuclear irradiado, na recuperação de actínídeos e em processos de purificação.

O alto grau de pureza requerido para o urânio em aplicações nucleares beneficia-se do fato de que o nitrato de urânio, como exclusão de quase todos os outros nitratos minerais, é solúvel em solvente orgânico oxigenado como éster e acetona. Portanto, é suficiente extrair com um desses solventes todo o urânio de uma solução aquosa que as impurezas permanecem na fase aquosa. Isto resulta em grandes quantidades de soluções ácidas que normalmente são neutralizadas, gerando grandes quantidades de rejeitos que contêm nitrato /9/.

Se considerarmos as primeiras etapas do ciclo do combustível nuclear (purificação/conversão, enriquecimento), dependendo do processo escolhido, algumas etapas podem ocorrer em meio essencialmente nítrico: dissolução do uranato de sódio, precipitação do uranato de amônia, recuperação de urânio nos equipamentos de processo, nas lamas dos filtros e nas cinzas dos incineradores, etc. /10/.

A contaminação residual associada aos rejeitos líquidos gerados nessas etapas dizem respeito apenas à cadeia do urânio natural, o que não apresenta grandes riscos radiológicos. Normalmente, esses rejeitos são tratados para remover qualquer atividade residual e são liberados dentro dos limites permissíveis.

Já no reprocessamento do combustível irradiado, os rejeitos gerados contêm composições as mais variadas:

- rejeitos de nível baixo⁴ e de nível intermediário⁵: são associados aos lavadores de gases, à recuperação de solventes e a recuperação dos actínídeos.
- rejeitos de nível alto⁶: são aqueles que contêm os produtos de fissão, produzem calor e necessitam de significativa blindagem à radiação. Podem estar na forma de uma solução

4) Rejeito de nível baixo - rejeito que, devido ao seu baixo conteúdo de radionuclídeos, não requer blindagem durante o manuseio e o transporte.

5) Rejeito de nível intermediário ou de nível médio - rejeito com menor nível de atividade e geração de calor do que o rejeito de alto nível, mas que ainda requer blindagem durante o manuseio e o transporte. O termo é, geralmente, utilizado para se referir a todos os rejeitos que não são definidos como nível alto ou nível baixo.

6) Rejeito de nível alto - líquido altamente radioativo, contendo principalmente produtos de fissão, bem como actínídeos, o qual é separado durante o reprocessamento químico do combustível (rejeito aquoso do primeiro ciclo de extração por solvente e mais todos os outros fluxos combinados com o primeiro); combustível irradiado, se for declarado como rejeito; qualquer outro rejeito com nível de radioatividade comparável com os anteriores.

básica (lama e sais) ou numa solução ácida com pouco resíduo sólido. Esta categoria inclui, também, material calcinado ou produtos secundários gerados como nível alto, que sofrem remoção de água e são concentrados para estocagem.

Apesar da composição variável, esses rejeitos contêm uma coisa em comum: uma enorme concentração de compostos de nitrato.

De qualquer forma, são as instalações de defesa que produzem plutônio para armamentos que geram a maior quantidade desses rejeitos. Uma estimativa da composição de rejeitos de nível alto, em algumas instalações americanas, indicaram que o nitrato de sódio representa cerca de 60% a 85% em peso, nesse tipo de rejeito /10/.

A possibilidade de transformar os rejeitos de nível alto em rejeitos de nível baixo, com a remoção dos produtos de fissão, levaria a grandes quantidades de rejeitos de nível baixo, contendo nitratos. No processamento desses rejeitos, as seguintes implicações devem ser analisadas :

- conforme as diretrizes propostas no 10-CFR-61 /4/, para disposição final de rejeitos de nível baixo no solo ou próximo à superfície, verifica-se que os nitratos não satisfariam os requisitos estabelecidos para os rejeitos estáveis da classe B /10/;

- os nitratos são solúveis;

- os nitratos não podem obedecer aos critérios estabelecidos para padrões de qualidade de água. Se não levarmos em consideração o aspecto radiológico, mas apenas o aspecto químico, a prática de liberação de efluentes contendo nitrato está restrita aos valores apresentados nas legislações pertinentes⁷ :

.nitrato: 10 mg/L de N (dez miligramas de nitrogênio/litro)

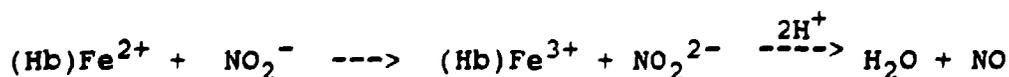
.nitrito: 1 mg/L de N (dez miligramas de nitrogênio/ litro)

- O critério acima também deve ser obedecido no caso de água de infiltração no solo, proveniente de repositórios no solo⁸/10/.

Isto porque, do ponto de vista de poluentes, o nitrato está associado as seguintes situações:

- eutroficação dos recursos hídricos: tendo em vista seu papel de nutriente, a introdução de excesso de nitrato, em um determinado meio, pode levar à proliferação de espécies indesejáveis;

- redução do nitrato: em condições anaeróbicas o nitrato é reduzido a nitrito por algumas bactérias. O nitrito é tóxico para o homem e para muitos animais. O efeito nocivo mais conhecido do nitrito é sua capacidade de causar a metaemoglobinemia. Ele oxida o ferro II da hemoglobina dos glóbulos vermelhos do sangue a ferro III:



7) 10CFR 141, ou no caso da legislação brasileira a lei Nº 997 de 31/05/76.

8) O termo em inglês é "shallow land burial sites".

A metaemoglobina, $(Hb)Fe^{3+}$, é incapaz de transportar o oxigênio do sangue, o que pode levar a uma anemia fatal. Os bebês são mais suscetíveis a isso; em parte porque sua hemoglobina é mais facilmente oxidável, e em parte porque a redução pode ocorrer nas condições anaeróbicas e fracamente ácidas do estômago do bebê. Já os adultos são menos sujeitos à metaemoglobinemia induzida por nitrito. Porém, há o perigo da ocorrência, nos intestinos, da reação entre o nitrito e certas aminas aromáticas, tais como alguns aditivos alimentares, formando compostos chamados nitrosaminas (grupo $R-NH-N \rightarrow O$) que são cancerígenos /11/.

Considerando que no início da década de 80 não existia nenhum processo corrente para converter os rejeitos contendo nitrato em uma forma desejável para a disposição, as seguintes alternativas foram propostas para o estudo /10/:

A) - processos térmicos: requerem temperaturas acima de 500 °C, geralmente fornecida por fonte de calor externa.

- decomposição térmica direta - consiste no aquecimento direto de sais de nitrato até sua temperatura de decomposição. É o método mais simples e direto, porém, com a desvantagem de produzir NO_x nos gases de saída, o qual deve

9) A química dos óxidos de nitrogênio é um capítulo importante na problemática da poluição do ar. A composição dos gases formados é uma mistura bastante complexa, geralmente chamada de NO_x , onde destacam-se:

. N_2O (óxido nitroso) - gás incolor, odor fraco, utilizado antigamente como anestésico (gás hilariante);

. NO (óxido nítrico) - em presença do ar forma peróxido de nitrogênio (NO_2);

. NO_2 - absorve eficientemente a radiação no ultravioleta ($\lambda < 300$ nm), e é visível como "névoa marrom", característica dos episódios de smog fotoquímico. A molécula de NO_2 , que absorve energia, passa para um estado excitado e se decompõe produzindo átomos de oxigênio altamente reativos, capazes de iniciar uma sequência de reações que:

.. mantém o equilíbrio do NO_2 :



.. conduzem à formação de compostos irritantes para os brônquios e para os olhos.

Em atmosferas poluídas, tanto os átomos de oxigênio quanto os de ozônio (O_3) podem reagir, posteriormente, com outros compostos, como por exemplo os hidrocarbonetos, SO_2 , CO_2 e material particulado. Em geral, toda a família RH fraciona-se em radicais livres quando aquecida ou atacada por outros átomos ou radicais livres. Esses radicais são mais reativos que as moléculas estáveis, de tal modo que inicia-se uma sequência de reações em cadeia de radicais livres. Os

ser eliminado ou reduzido a quantidades suficientemente baixas por aplicação correta de temperatura, pressão e aditivos. A presença de NOx poderá requerer um sistema de lavagem dos gases de saída, e provavelmente um reator catalítico com injeção de NH₃ para reduzir o NOx dentro dos limites de descarga;

- reação térmica: compreende uma reação controlada entre nitrato e aditivos, usualmente carbono, em um meio aquecido. Os nitratos são reduzidos a N₂ e CO₂ que podem ser liberados seguramente. O resíduo do processo aparece como carbonato, uma forma mais desejável para o rejeito, porém com a desvantagem de um produto final volumoso;

- redução térmica: através da utilização de reatores químicos a altas temperaturas é possível uma redução térmica rápida do nitrato e de qualquer NOx produzido.

B) - processos químicos: consiste em reduzir o ion nitrato, que é um agente oxidante forte, com um agente redutor apropriado. A seleção do redutor depende da sua disponibilidade, de evitar riscos de explosões, e de custos.

- sistema redox: o mecanismo básico envolve a mistura controlada de substâncias facilmente oxidáveis (ex. uréia) com os rejeitos. Os rejeitos são reduzidos a N₂, O₂, CO₂ e um resíduo final, usualmente carbonato, onde a concentração residual de nitrato é insignificante (em muitos casos praticamente zero);

- bionitrificação: esse processo utiliza um agente redutor orgânico, nesse caso, uma bactéria. Existem várias bactérias que, sob condições anaeróbicas, convertem nitratos e nitritos em N₂ e O₂. Entretanto, esses organismos vivos são extremamente frágeis e susceptíveis a variações no processo, tal como pH, concentração de nitrato, e a toxidez por metais pesados.

C) - métodos físicos: consiste em incorporar os nitratos em diferentes matrizes, sendo talvez a mais comum, o concreto. Embora este método seja usualmente empregado para imobilizar pequenas quantidades de nitrato, a resistência à lixiviação a água, para o nitrato contido, é mínima e poderia aumentar com a quantidade de rejeito incorporado. Para ser uma forma aceitável para disposição final, esta matriz poderia requerer alguma impermeabilização adicional.

radicais livres formados podem, posteriormente, reagir formando produtos de oxidação como o PAN, nitratos de peroxiacila, RCO₃NO₂, causadores de intensa irritação nos olhos e problemas nos brônquios. O smog fotoquímico pode ser entendido como uma combustão de hidrocarbonetos presentes na atmosfera, à baixa temperatura, fotossensibilizada pelo NO₂ /12/.

Essas considerações indicam uma série de variáveis em torno de um rejeito típico e que, independente do aspecto radioativo, se considerarmos apenas o aspecto químico, várias alternativas de processamento podem ser propostas e devem ser testadas para viabilização da mais adequada.

De qualquer forma, a alternativa de imobilização em cimento, concreto ou outros materiais, deve ser precedida de uma ampla discussão das características e propriedades da própria matriz de imobilização e do rejeito imobilizado, para que se tenha mais subsídios na interpretação do rejeito e seu comportamento, frente às condições ambientais na disposição final.

A idéia tradicional da solidez e estabilidade do concreto ou compostos à base de cimento deve ser cuidadosamente avaliada frente à compatibilidade entre os componentes químicos do rejeito e a matriz de cimento, considerando aspectos como a estrutura de poros existente, a possibilidade de lixiviação de radionuclídeos e segurança.

03 - CARACTERÍSTICAS RELEVANTES DO CONDICIONAMENTO

A quantidade, a meia vida e a toxicidade dos radionuclídeos presentes nos rejeitos são fatores fundamentais na definição da qualidade do rejeito imobilizado e do grau de condicionamento, de modo a minimizar a probabilidade de liberação de radionuclídeos para o meio ambiente, durante a estocagem intermediária, o transporte e a disposição final.

Existem regulamentações e critérios internacionalmente aceitos para as embalagens e transporte de rejeitos radioativos /13/. Assim, a questão principal permanece em ajustar os vários tipos de rejeitos numa matriz adequada, tendo em vista as condições ambientais da disposição final, durante o período que o rejeito permanece ativo.

O processo de imobilização envolve o uso de várias matrizes, devendo existir uma adaptação /3/ com:

- os componentes radioativos dos rejeitos (tipo e meia vida dos radionuclídeos, atividade específica, nível de radiação, etc.);
- propriedades físicas e químicas dos rejeitos (líquidos, lamas, resinas de troca-iônica, sólidos, etc.); e
- o comportamento da embalagem nas condições de disposição final.

A tabela 1 /14/ apresenta algumas informações sobre rejeitos típicos. Isso ilustra a complexidade de modo a visualizar as diferentes condições de operação no condicionamento. Do ponto de vista radioativo, os rejeitos podem conter desde radionuclídeos da cadeia do urânio natural até produtos de fissão (Cs-137, Sr-90, Ru-103, Ru-106, I-131, etc.) e de corrosão ativados em reatores (Co-58, Co-60, etc.).

Na avaliação das técnicas de imobilização, vários fatores devem ser estimados simultaneamente, levando-se em consideração as seguintes etapas /15/:

- processo de imobilização propriamente dito;
- estocagem intermediária;
- o transporte; e
- a estocagem a longo prazo ou a disposição final.

Os critérios a serem aplicados nas diferentes etapas e as propriedades que permitem uma avaliação desses critérios representam o grande desafio no gerenciamento de rejeitos, sobretudo na interface imobilização/disposição final.

Na realidade, a seleção da qualidade do produto final deveria ser ditada por regulamentação nacional, levando em consideração a quantidade e a natureza dos radionuclídeos envolvidos, a compatibilidade com uma certa matriz e as opções de disposição disponíveis ou propostas.

Na prática, o que se verifica é uma área em contínua evolução, como exemplo pode-se citar o fato de que, no final da década de 60, havia instalação que empregava a cimentação por vibração do tambor, mantendo a acidez do rejeito abaixo de 4N /16/. Enquanto que, já no final dos anos 70, a literatura registra, para rejeitos de reatores, o

requisito de homogeneidade e a implementação do programa de controle de processo ou métodos de detecção de líquido livre /17/.

No início da década de 70, a resina uréica formaldeído era proposta com grande sucesso /14/ para rejeito de nível baixo. Já no começo dos anos 80, seu uso estava praticamente interrompido pois o rejeito imobilizado não estava obedecendo a alguns critérios: apresentava uma tendência de exudação com o tempo, formando um líquido livre, corrosivo (pH=2.0), que comprometia a embalagem /18/.

A tabela 2 apresenta algumas propriedades a serem consideradas na avaliação da qualidade final do rejeito imobilizado, para diferentes matrizes /15;19/.

Existem diferentes opiniões sobre a importância relativa das propriedades consideradas desejáveis para o rejeito imobilizado. Considerando, porém, apenas o aspecto radioativo, é necessário que a durabilidade da matriz seja em função do tempo que os radionuclídeos permaneçam ativos, ou decaiam a níveis aceitáveis. Quanto ao aspecto químico, é necessário observar as recomendações e restrições propostas pelos órgãos ambientais competentes.

Entre os requisitos tem-se /3/:

Geralmente, a baixa lixiviabilidade é considerada uma das propriedades mais importantes, pois representa a primeira barreira a liberar os radionuclídeos para o meio ambiente, em grandes períodos. A estabilidade mecânica é desejável, especialmente durante o transporte, por reduzir a probabilidade de quebras em peças menores, uma vez que maiores áreas superficiais poderiam ser expostas ao meio ambiente e poderiam ser mais facilmente dispersas. A estabilidade química e a resistência à radiação, a longo prazo, são importantes para manter as propriedades originais e para que a pressurização da embalagem, por gases radiolíticos, seja mínima.

O volume mínimo (isto é, o mínimo de vazio com o máximo de rejeito incorporado) é desejável não apenas do ponto de vista econômico, mas também do ponto de estocagem na disposição final. A compatibilidade entre o produto imobilizado e a embalagem determina em parte a vida da embalagem, que também representa uma das barreiras para migração de radioanuclídeos para o meio ambiente.

A seleção de uma ou outra matriz de imobilização apresenta vantagens e desvantagens.

Assim, rejeitos de nível baixo e de nível intermediário têm sido tradicionalmente imobilizados em cimento e betume. As matrizes poliméricas foram introduzidas mais recentemente. Já para os rejeitos de alto nível, o processo amplamente aceito é o de vitrificação, embora em muitas instalações os mesmos sejam estocados para resfriamento/decaimento, enquanto novas tecnologias estão sendo desenvolvidas.

As matrizes orgânicas como o betume e o polímero - apesar das vantagens como insolubilidade em águas, menor volume, maior resistência à lixiviação comparadas com o cimento - são inflamáveis, podendo ser oxidadas, a depender do tipo de rejeito.

O cimento, aliado às experiências da construção civil, é um material relativamente barato, cujo produto apresenta uma certa resistência mecânica, e uma alta densidade, favorecendo os efeitos de blindagem. Em contrapartida, levam a um aumento de peso e de volume do produto final, apresentando também, uma menor resistência à lixiviação se comparado a outras matrizes.

Desse modo, qualquer que seja a matriz de imobilização para estabelecer a qualidade no condicionamento, é necessário conhecer as características e propriedades de cada um dos componentes da matriz de imobilização, o proporcionamento correto, as propriedades da mistura, a cura cuidadosa e, sobretudo, a compreensão do comportamento do rejeito imobilizado e seu impacto nas condições de estocagem e de disposição final.

Tabela 1 - Rejeitos radioativos típicos /14/

Forma	Descrição	Composição	Fonte
Líquida	concentrado de evaporador	H_2BO_3 , SO_4^{-2} , PO_4 básico	PWR BWR, PWR
	rejeito de nível intermediário	NO_3^- , I^- , CO_3^{-2} , Na^+ e outros sais de sódio	IR
	rejeito de nível baixo	NaNO_3 e vários outros sais	IR, IG
	rej./ recuperação refugo neutraliza/	NaNO_3 , NH_4NO_3 , podendo conter fluoreto	FEC, IR
	regeneração de resina	NO_3^- , SO_4^{-2} , Na^+ , HNO_3	IG
	óleos e solventes orgânicos	TBP, lubrificantes, solventes de limpeza	IG
	liq./ laboratório neutralizados	vários, principal/ NO_3^- , SO_4^{-2} , Cl^-	IG
	liq./lavanderia	detergentes, alvejantes, alguns agentes complexantes	IG
Sólido	resina exaurida	meio de troca iônica	R, IG
	filtros usados	filtro cartucho e suportes com lamas de filtro de alta atividade	LWR
	lodo desidratado	argilas, zeólitos, MnO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, auxiliares de filtração, resina em pó	R, IG
	cinzas de incinerador	materiais argilisos e silicosos com óxidos e sais de alguns metais	ITR
	sais de evaporador	NaNO_3 e outros sais de sódio	ITR
	calcinaados	óxidos de metais	ITR

PWR - Reatores de água pressurizada

BWR - Reatores de água fervente

LWR - Reatores de água leve

IR - Instalações de reprocessamento

IG - Instalações em geral

R - Reatores

FEC - Fabricação de elemento combustível

ITR - Instalações de tratamento de rejeitos radioativos

Tabela 2 - Características importantes a serem consideradas na avaliação do rejeito imobilizado /15;19/

MATRIZES IMPORTANTE PARA	CIMENTO				BETUME				POLÍMEROS				VIDROS E CERÂMICA			
	P	E	T	D	P	E	T	D	P	E	T	D	P	E	T	D
densidade	+	+			+	+			+	+			+	+		
penetração						+	o	+		+	+	+				
viscosidade	o				o				o				o			
pto.amolecimento					o	o	o	o	o	o	o	o	o	+	o	+
plasticidade	+					o										
relação a/c	o	+		+												
conteúdo/sólidos	o	+	+	o	o	+	+	o	o	+	+	o	o			
tempo-cura/resfria/	o	+			o	+			o	+			o	+		
condutivi/térmica		+	o	+	o	+	o	o	o	+	o	o	o	o	o	o
expansão/térmica			o		+	+	o	o	+	+	o	o		o	o	o
ponto de ignição					o	+	o	+								
homogeneidade	+			o	+			o	+			o	+			o
porosidade		+	+	o		+	+	o		+	+	o		+	+	o
resist/compressão		o	o	o					o	o	+				+	
resist/choque		+	o	+		+	o	+	+	o	+			+	o	+
resist/gelo		o	o	o		o	o	o	o	o	o			o	o	o
ponto de flash					o	+	o	+	o	+	o	+				
ponto de queima					o	+	o	+	o	+	o	+				
taxa de queima					o	+	o	+	o	+	o	+				
separa/fase-queima		+			o	+	o	+	o	+	o	+				
dureza		+	+	+					+	+	+			+	+	+
atenuação/radiação	o	+	o	+	+	o	o	+	+	o	o	+	+	o	o	+
taxa de dose	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
geração de gases				+		+		o		+		o				
incha/(geração/gases)				+		+		o		+		o				
incha/(devido a água)	+	+	o		+	+	o		+	+	o					
absorção de água	+	+	o		+	+	o		+	+	o					
conteúdo de água	+	+	+	o	+	+		o	+	+		o				
solubilidade em água	+	+	o		+	+	o		+	+	o					
lixiviação		+	+	o		+	+	o		+	+	o		+		+
corrosão				o				o				o				o
efeitos/microorga/				o				o				o				+
envelhecimento				o				o				o				o
fragilização			+							+	+		o	o	+	
resist/tensão		+	+	o					o	o	+			+		
decomposição/ estrutura		+		o		+			+		o		+		o	

P - Processo de solidificação

T - Transporte

E - Estocagem intermediária

D - Estocagem a longo prazo ou disposição final

+ - É importante conhecer

o - A característica é muito importante para este estágio

4 - A UTILIZAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND COMO MATRIZ PARA IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS

Durante muitos anos, tem sido prática comum incorporar rejeitos radioativos, de nível baixo e de nível intermediário, em cimento ou concreto, com e sem aditivos /14;20/. As duas principais razões associadas para este procedimento eram simplificar a estocagem e transporte, e, também, reduzir a possibilidade de liberar radionuclídeos para o meio ambiente.

O cimento, aliado às experiências da construção civil, apresenta, as seguintes vantagens /3;18/:

- disponibilidade;
- baixo custo relativo;
- resistência mecânica do produto final;
- alta densidade favorecendo os efeitos de blindagem;
- vida útil longa;
- capacidade de solidificar vários tipos de rejeitos;
- pode ser processado em equipamentos à temperatura ambiente, ou seja, não exige a aplicação de calor. Isto elimina os riscos de fogo e as dificuldades no tratamento dos gases de saída, que podem ocorrer com outras matrizes;
- aceitável em instalações comerciais de disposição de rejeitos.

Embora o termo "cimento" seja aplicado a muitas substâncias adesivas, neste contexto refere-se aos cimento hidráulicos. Isto é, aqueles que reagem e endurecem sob ação da água.

Existem vários tipos de cimentos com características físicas, químicas e mecânicas distintas. O tipo mais comum é o cimento portland, porém, outros tipos como os pozolânicos, os aluminosos, também foram utilizados ou estão sob investigação /3;14;18/.

Devido às características bastantes distintas dos rejeitos e, à necessidade de melhorar a qualidade do produto na forma imobilizada, vários sistemas de cimentação foram desenvolvidos e, mais recentemente, ocorreu a ênfase aos programas de controle de processo.

Atualmente, no Brasil, como consequência da resolução CONAMA, o estudo de impacto ambiental (EIA) e o relatório de impacto ambiental (RIMA) foram introduzidos no processamento e no destino final de resíduos tóxicos ou perigosos. Isso requer, para o cimento, uma análise mais detalhada do seu papel como matriz de imobilização.

4.1 - PROCESSOS DE CIMENTAÇÃO

O processo de cimentação, assim como outros processos de imobilização, é influenciado por uma série de fatores, tal como volume de rejeito a ser tratado, características físicas, químicas e radiológicas do rejeito, e as características da matriz de imobilização.

O volume de rejeito a ser tratado determina a capacidade da instalação. O nível de radiação define os requisitos de blindagem e, a operação remota da planta.

Já do ponto de vista físico, para os rejeitos radioativos líquidos, o processo consiste basicamente em misturar o rejeito com o cimento, em presença, ou não, de adições, podendo o rejeito ser considerado como o substituto da água de hidratação do cimento. Dependendo da composição química presente no rejeito, as reações de hidratação irão se desenrolar de forma favorável ou não.

Para os rejeitos radioativos sólidos, o processo será mais uma operação de encapsulamento com argamassa ou concreto, previamente preparados, de modo a fixar o rejeito dentro da embalagem. É sempre necessário, porém, considerar o papel do rejeito sólido dentro da matriz, que pode variar entre:

- "agregado inerte" - no caso de equipamentos e componentes como bombas, rotores, acessórios, etc., que não interagem quimicamente; e
- "agregado reativo" - produtos químicos como óxidos, sais, na forma sólida que em presença da água de amassamento, poderão solubilizar e comprometer o desenvolvimento da matriz cimentante.

Entre os requisitos básicos para o sistema de cimentação, tem-se a simplicidade de operação, a segurança, a facilidade de manutenção, custo razoável, o programa de controle de processo e a minimização da exposição do trabalhador.

A instalação de uma unidade comercial deve ser precedida por experimentos em laboratórios, testes em planta piloto e, testes inativos executados em instalações comerciais.

Normalmente, a imobilização é executada em instalações fixas no local de geração do rejeito, entretanto, sistemas móveis foram introduzidos e podem tratar rejeitos gerados em várias instalações com base em campanha /3/.

4.1.1 - Cimentação de rejeitos radioativos líquidos

As principais etapas do processo de cimentação estão esquematizadas na figura 3 abaixo:

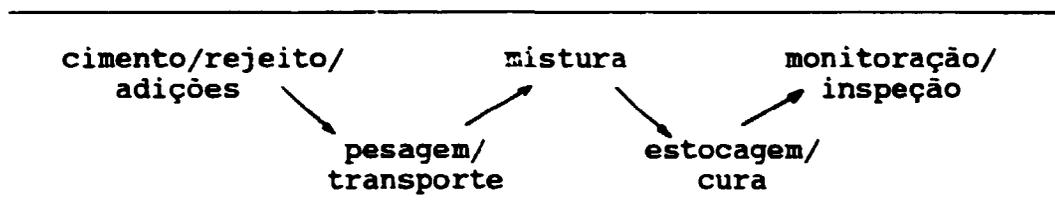


Figura 3 - Etapas da cimentação de rejeitos radioativos líquidos

Os diversos sistemas de cimentação existentes podem ser caracterizados pelo método de mistura, ou pelo tipo e tamanho das embalagens utilizadas na instalação.

Alguns sistemas utilizam um único tipo de embalagem (ex. tambor de 220 L), enquanto que outros utilizam mais de um tipo de embalagem.

Na pesagem dos diversos componentes, cimento, rejeito e adições (agregados e aditivos), o traço já deve ter sido previamente definido por ensaios laboratoriais ou piloto. A pesagem e transporte do cimento podem ser efetuados por equipamentos convencionais como moegas de pesagem, transportador de rosca, etc. Enquanto que para o rejeito, a operação de transporte além de ser efetuada remotamente, vai depender das características do rejeito como teor de sólidos em suspensão, viscosidade, etc., podendo empregar bombas centrífugas, bombas dosadoras, transporte hidráulico, transporte por rosca, ou mesmo a pesagem diretamente no tambor de mistura.

Do ponto de vista de engenharia, a operação de mistura é a que mostrou um grande desenvolvimento, desde as primeiras aplicações do cimento ou concreto, para a imobilização de rejeitos radioativos.

A classificação dos diversos sistemas de cimentação existentes, adotada neste trabalho, está apresentada na tabela 3.

de menor potência é requerida. Mesmo assim, é necessária uma conexão eficiente entre a alimentação do tambor e o tambor, inclusive para prevenir o bloqueio da alimentação de cimento.

No projeto da pá, parâmetros como geometria e velocidade de rotação são muito importantes. No mínimo duas velocidades de rotação são requeridas: a menor rotação, durante a adição dos componentes, para evitar respingos, e a maior rotação, para promover a homogeneização, sem formação de vórtices ou mesmo derramamento da mistura.

No projeto do misturador, a pá pode ser reutilizável ou descartável. No primeiro caso, é necessário prever a descontaminação da mesma, o que leva a geração de rejeitos secundários. Já a opção por pá descartável é decorrente de fatores econômicos e do volume de rejeito a ser processado.

Uma alternativa intermediária seria o descarte da pá do misturador após o processamento de um lote de embalagens.

B) - Mistura Externa

Nesse sistema, os componentes são homogeneizados em um equipamento externo e transferidos para a embalagem ou container de disposição. O preenchimento da embalagem pode ser monitorado por sondas de contato ou ultração. Em seguida, a embalagem é selada, descontaminada, monitorada e enviada para estocagem.

- Mistura contínua: nesse processo o rejeito e os componentes sólidos são continuamente pesados e homogeneizados em um misturador, sendo a mistura continuamente transferida para uma embalagem. Entre os tipos de misturadores têm-se misturadores à fita, bombas de deslocamento positivo e "pug mill" /3;14/.

- Mistura em batelada: a mistura é feita em um tanque na forma de batelada, com misturador de alta velocidade de cisalhamento, sendo, posteriormente, transferida para o tambor /21/.

A mistura externa apresenta como vantagem uma maior eficiência de utilização da embalagem, Mas, nesse caso há o inconveniente de geração de rejeitos secundários com a descontaminação dos equipamentos, além dos problemas de manutenção, no caso da mistura contínua. O processo de mistura dentro da embalagem não permite a utilização completa da mesma, pois é necessário um espaço para o misturador e, um espaço livre para permitir a homogeneização sem derramamentos. Além disso, é necessário considerar que o misturador reutilizável gera rejeitos secundários na descontaminação, os quais requerem tratamento, enquanto que o misturador descartável envolve custos.

C) - Outros processos

- Sistema "a vácuo": tecnologia da Westinghouse, utilizado em Angra 1, para encapsulamento de concentrado de evaporadores, resinas exauridas, etc. Nesse sistema, o tambor (208 l), previamente preparado com uma mistura seca de cimento e vermiculita, recebe em seu interior um arranjo "injetor". O tambor é submetido a vácuo na estação de encapsulamento, seguido do preenchimento com rejeito /23/. Restrições como o bloqueio de componentes, por arraste de finos, durante a operação de encapsulamento, e a qualificação do produto final estão levando à desativação desta instalação.

- Processo de cimentação modificado: de forma a aumentar a qualidade do rejeito imobilizado, o processo de cimentação foi modificado pela técnica de impregnação, que consiste em preencher ou cobrir os poros da matriz com um polímero adequado. O rejeito é incorporado ao cimento ou concreto pelo método convencional e, após a verificação da pega, o produto resultante é desidratado por aquecimento sob vácuo, seguido da impregnação com uma mistura de monômeros e catalizadores. Entre os polímeros empregados têm-se o poliestireno, o metil metacrilato, o epóxi, o poliéster, etc. O concreto impregnado com polímero (PIC) aumenta a impermeabilidade da matriz diminuindo a taxa de lixiviação, além de melhorar outras propriedades como resistência, durabilidade, etc. /3/.

- Sistemas móveis: alguns sistemas móveis foram desenvolvidos para atender aos rejeitos gerados em várias instalações. No modelo DEWA¹¹, a instalação é construída em uma armação cúbica, que contém a célula "quente" blindada de aço. O tambor, com cimento, é transferido para a posição de mistura através de transportadores de roletes. O rejeito líquido, dosado em um tanque, é transferido para o tambor, sendo o controle de nível feito por ultrassom. O misturador é do tipo helicoidal duplo, com movimento planetário. A instalação contém acessórios como filtros HEPA, vidros de chumbo, e bocais de spray, para limpeza. A capacidade da instalação é de 3,6 - 4,6 m³/dia para embalagens de 400 L não blindadas, e de 1,8 - 2,2 m³/dia para tambores de 200 L blindados externamente, ou de 400 L, blindados internamente /3/. Baseado na experiência operacional do DEWA, outros sistemas foram desenvolvidos. No MOWA¹², o tambor de 200 L é especialmente projetado com uma tampa interna, contendo o agitador descartável, sendo a operação da unidade completamente automática. O MWSU¹³ é especialmente projetado para tambores de 200 L e de 400 L, vários tipos de blindagens e, com agitador descartável /24/.

11) DEWA - Demountable Waste Conditioning Plant

12) MOWA - Mobile Waste Conditioning Plant

13) MWSU - Unit Modular Waste Solidification

De um modo geral, do ponto de vista de mistura, as técnicas de rotação ou vibração apresentam uma baixa eficiência de mistura, enquanto que misturadores promovendo cisalhamento apresentam bons resultados, como pode ser verificado na tabela 4. A tabela 5 apresenta uma comparação entre alguns sistemas de solifidificação.

Tabela 4 - Comparação entre misturadores /21/

TIPO DE MISTURADOR	EXEMPLO	EFICIÊNCIA DE MISTURA	UTILIZAÇÃO
nenhuma parte móvel em área ativa	rotação do tambor	pobre	dentro do tambor
	vibração	pobre	dentro do tambor
baixo cisalhamento	planetário	boa	dentro do tambor (reutilizável)
	rotação (pá)	boa	batelada ou dentro do tambor
	rosca única ou dupla	boa	contínua ou dentro do tambor
alto cisalhamento	rotativo	boa	batelada
	rosca	boa	contínuo
	tipo bomba	boa	contínuo

Tabela 5 - Comparação entre sistemas de solidificação /21/

TIPO	DENTRO DO TAMBOR	BATELADA	CONTINUO
produção (8=horas)	6 a 12 containers	2500 l (típico)	d=2" - 5 L/min d=6" - 100 L/min
tamanho do container	200 - 500 L	limitado somente pelo manuseio nas instalações	
tipo de misturador	pá (descartável ou reutilizável) planetário (reutilizável)	mistura em tanque-batelada, misturadores à jato ¹⁴	rosca única ou dupla bombas à jato ¹⁵
utilização do container	50% - 90%	95%	95%
alimentação do cimento	pré carregado no tambor ou adicionado durante a mistura	adicionado como batelada durante a mistura	requer alimentação contínua de cimento
alimentação do rejeito	pré carregado no tambor ou adicionado durante a mistura	pré carregado no tanque batelada	requer alimentação contínua do rejeito
requisitos de operação e manutenção	pá reutilizável requer limpeza de rotina	manutenção regular das válvulas devido a acúmulo de sólidos no tanque	limpeza do misturador é difícil. Operação ininterrupta durante/troca de tambor.
tipo de rejeito (nível de radioatividade)	baixo ou médio	baixo ou médio	baixo ou médio
tipo de instalação	estática ou móvel	estática	estática
descomissionamento	nenhum componente importante	itens grandes ex. tanque-batelada	nenhum componente importante.

14) O termo em inglês é "jet mixer"

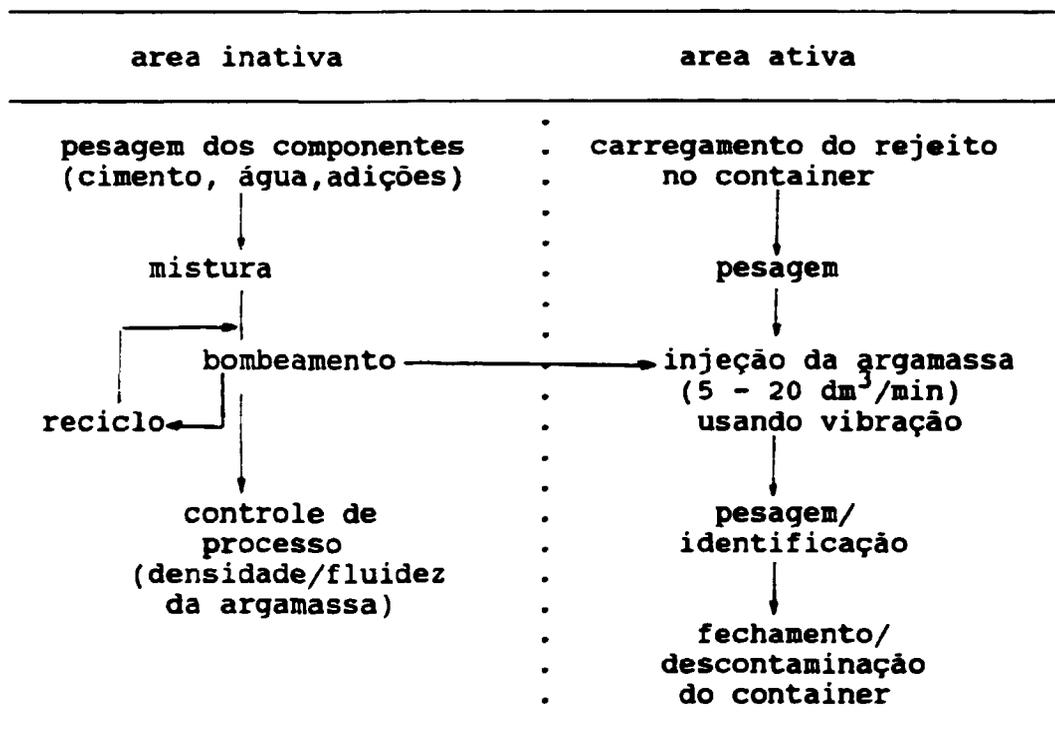
15) O termo em inglês é "jet pump"

4.1.2 - Cimentação de rejeitos radioativos sólidos

É difícil encontrar na literatura, uma análise detalhada sobre os diversos sistemas de encapsulamento de rejeitos radioativos sólidos, assim como, se a matriz utilizada foi pasta, argamassa ou concreto. Esses sistemas, porém, devem considerar a experiência de injeção de argamassa para preenchimento de vazios e fissuras, em projetos de construção civil.

Apresentamos, a seguir, alguns detalhes sobre uma instalação para encapsulamento de rejeitos radioativos sólidos /21/. O processo consiste em preencher a embalagem com rejeito sólido e promover a injeção de argamassa nos vazios entre os sólidos. A vibração da embalagem é necessária para favorecer a penetração da argamassa. O diagrama da figura 4 apresenta, esquematicamente, as etapas envolvidas.

Figura 4 - Diagrama simplificado de um sistema de encapsulamento de rejeitos radioativos sólidos /21/



A preparação da argamassa é realizada em uma área inativa, utilizando equipamentos convencionais, sendo que, a seleção de uma argamassa, para uma aplicação particular, deve levar em consideração tanto os requisitos de processo, quanto a qualidade do produto final.

Do ponto de vista de processo, tem-se que:

- a argamassa de cimento deve ser quimicamente compatível com os componentes do rejeito e container;
- a argamassa deve ter características corretas de fluidez, para penetrar no rejeito e preencher todos os espaços vazios. O tamanho e a distribuição de vazios são um dos fatores principais na determinação do tipo de argamassa;
- a argamassa deve manter a trabalhabilidade por 2 a 4 horas, isso porque a operação de preenchimento é relativamente lenta, sendo necessário um tempo de trabalho maior para dar uma margem de segurança ao operador;
- a argamassa deve alcançar a pega em 24 horas, e desenvolver a resistência inicial requerida, para que se possa movimentar em uma instalação ativa;
- a temperatura do container, durante a pega, não deve exceder a 60° C, para minimizar a formação de porosidade e fissuras, devido a gradientes térmicos;
- o produto não deve conter qualquer água livre, na superfície (exudação), após 24 horas;
- o produto resultante ou o embalado deve obedecer aos requisitos de transporte e regulamentos de disposição final.

Do ponto de vista do traço, a relação a/c (ou água/sólidos) é o principal fator que influencia as propriedades da argamassa durante a mistura, bombeamento, pega e propriedades finais do rejeito cimentado. Uma relação baixa água/sólidos, dificulta a mistura e bombeamento. O excesso de água pode favorecer a mistura. Podendo levar, porém, à segregação dos componentes ou à formação de água livre, além de representar uma baixa resistência à compressão, altas taxas de retração ou mesmo influenciar a durabilidade.

Ensaio realizados com argamassa indicaram que as propriedades de penetração e fluidez obedecem à seguinte ordem: POZ/CP > AF/CP > areia/CP.

As boas propriedades de fluidez e bombeamento das argamassas, contendo pozolanas, foram parcialmente atribuídas à forma esférica e distribuição de suas partículas.

No caso da areia, como o conteúdo de umidade pode variar de batelada para batelada e mesmo dentro de uma mesma batelada, é necessário medir a umidade e fazer as devidas correções no cálculo de água para preparação da argamassa. Uma argamassa areia/cimento cujo traço é 3:1 mantém sua trabalhabilidade por aproximadamente 30 minutos após a mistura, representando um tempo muito curto para instalações ativas, requerendo, portanto, a introdução de aditivos.

4.2 - PROGRAMA DE CONTROLE DE PROCESSO

De modo a viabilizar a imobilização, é necessário estabelecer um programa de controle de processo (PCP) que deve definir para os vários tipos de rejeitos quais as diretrizes a serem adotadas na instalação processo. Como por exemplo, a melhor dosagem a ser utilizada, a fim de que o produto imobilizado obedeça a uma série de requisitos relativos ao manuseio, embalagem, estocagem intermediária, transporte e disposição final.

É necessário compreender a inter-relação entre as diversas etapas, selecionar as características relevantes, estabelecer critérios e levantar uma base de dados que permita gerar um sistema de análise, de forma a orientar a operação na instalação.

A consolidação do PCP é realizada através de métodos para avaliar /22/:

- características dos materiais- rejeito, cimento e adições;
- propriedades reológicas da mistura;
- características da hidratação (pega e endurecimento);
- a qualidade do produto imobilizado e embalado.

Os parâmetros que podem influenciar a qualidade do produto final devem ser avaliados cuidadosamente, incluindo as variações toleráveis. Os padrões utilizados na análise devem ser os estabelecidos por organizações nacionais ou internacionais como ABNT, ASTM, AIEA, ISO, BS, etc., ou mesmo uma adaptação de ensaios, que poderão ser aplicados, incluindo os devidos cuidados radiológicos, quando da realização de ensaios "a quente". A representatividade dos ensaios de laboratórios frente à escala normal da instalação deve ser bem estabelecida.

A) - Avaliação dos materiais de alimentação

- análise do rejeito: levantamento das características físicas, químicas e radiológicas; preparação de amostras simuladas, para ensaios "a frio" e, após o levantamento dos parâmetros de interesse, procede-se à realização de ensaios a "quente";

- análise do cimento: o conhecimento das características, físicas, químicas, de hidratação e mecânicas do cimento é fundamental para orientar a análise da produto imobilizado;

- análise das adições: a utilização de agregados como areia, escória, pozolanas ou mesmo de aditivos químicos (plastificantes, e outros) pode favorecer o processamento ou mesmo o produto solidificado, porém, deve ser avaliada caso a caso.

B) - Propriedades reológicas

Essas propriedades descrevem as características de fluidez das pastas de cimento e rejeito/cimento; o excesso de cimento poderá dificultar a mistura, enquanto que o excesso de água ou líquido pode ocasionar a exudação ou segregação dos componentes, indicando uma formulação inadequada. Os métodos padronizados para medidas de consistência ou fluidez de pastas ou argamassas devem ser convenientemente adaptados na avaliação de misturas ativas. Com o levantamento, em laboratório, dos parâmetros de interesse, como relação a/c, consistência, tipo de misturador, modo de adição dos componentes, tempo de mistura, velocidade do misturador, etc., a etapa seguinte é a adequação dos mesmos em escala normal, pois, parâmetros como taxa de alimentação dos componentes, tempo de mistura, velocidade do misturador, inclusive tipo de misturador, podem ser alterados devido ao volume envolvido.

C) - Características da hidratação

As características como tempo de pega e endurecimento, para as diferentes misturas, orientam parâmetros operacionais da instalação, como tempo de mistura ou injeção, tempo de cura, que devem ser cuidadosamente estabelecidos antes da utilização na instalação ativa.

As reações de pega e endurecimento do cimento são exotérmicas e o desenvolvimento de calor eleva a temperatura das pastas, das argamassas e dos concretos, sobretudo se as reações forem rápidas. O calor de hidratação é medido por ensaios calorimétricos normalizados, permitindo além de acompanhar as reações, uma avaliação dos componentes aceleradores ou retardadores da pega do cimento. O perfil de distribuição de temperatura tem sido utilizado como parâmetro na comparação de resultados de ensaios de amostras coletados em diversos pontos da embalagem (tambor de 200 L). Amostras coletadas no centro do tambor, sujeitas a maiores temperaturas, devido às dificuldades de dissipação de calor hidratação, apresentam maiores taxas de lixiviação de radionuclídeos /25/.

D) - Qualidade do produto imobilizado

A qualidade do rejeito na sua forma cimentada é medida pela estabilidade do produto e pela retenção de radionuclídeos /22/. Nos ensaios de estabilidade, as alterações de propriedades como resistência, mudanças no comprimento de amostras curadas em ambientes controladas, são medidas em função do tempo. O ensaio padrão para retenção de radionuclídeos é o de lixiviação, o que avalia a primeira barreira a liberar radionuclídeos para o meio ambiente, durante longos períodos. É necessário considerar as variações nas condições externas como temperatura, pressão, umidade relativa, e, como as alterações nesses parâmetros poderão

afetar a liberação de radionuclídeos. Assim, entre as propriedades a serem consideradas, têm-se /3/:

- propriedades físicas: a relação rejeito/matriz, homogeneidade, heterogeneidade, porosidade, permeabilidade, ciclos de expansão/retração, de congelamento/degelo, etc.

- propriedades químicas: devem ser estudadas considerando-

- . a compatibilidade química dos compostos presentes no rejeito em relação aos componentes do cimento e o grau de influência nas reações de hidratação;
- . a lixiviação que pode ser proveniente de vários mecanismos concorrentes como difusão, dissolução, erosão, etc., ocorrendo em presença de águas naturais;
- . resistência ao fogo - o conhecimento da inflamabilidade de um rejeito na forma imobilizada é importante para satisfazer o manuseio e requisitos de transporte, sendo, porém, de maior interesse no caso de matrizes combustíveis, como betume ou polímeros, ou mesmo no caso da imobilização de resinas radioativas em cimento;
- . compatibilidade matriz/embalagem - a maioria das embalagens empregadas são de ligas de ferro ou de concreto. Os containers de concreto podem ser utilizados satisfatoriamente com matrizes à base de cimento.

- propriedades radioquímicas: a avaliação das alterações de propriedades, devido à presença de radiação ionizante, deve ser bem compreendida pois modificações estruturais, ou mesmo formação de gases, podem comprometer a durabilidade do rejeito condicionado.

- qualificação de embalagens: as embalagens utilizadas na instalação devem obedecer a uma série de requisitos específicos de materiais, construção, espessura de parede, fechamento, conexões, dispositivos para içamento, temperatura, pressão, identificação, etc. É necessário uma adequação do inventário radioativo com os tipos de embalagens e com a regulamentação para a disposição final. Para efetuar o transporte para o repositório, as embalagens devem ser submetidas a uma série de requisitos estabelecidos pela AIEA /13/, de modo a verificar a integridade de blindagem, integridade de contenção após testes de queda-livre, compressão e penetração, entre outros.

Para comparação das propriedades, é necessário:

- considerar a porcentagem de rejeito no produto final, além da concentração ou dispersão de rejeito ou radionuclídeo na matriz;
- compreender como a porosidade residual poderá afetar propriedades como permeabilidade, taxa de lixiviação, resistência, etc.;
- estabelecer uma faixa mínima de valores para as propriedades mecânicas, como resistência à compressão,

resistência à tração na flexão ou mesmo ao impacto, considerando as etapas subseqüentes do gerenciamento;

- considerar resultados de ensaios de expansão retração, congelamento, degelo, etc., pois, orientam o comportamento sob os ciclos de intemperismo que poderão ocorrer a longo prazo na disposição final.

Do ponto de vista de disposição final, entendemos que a ciência ambiental, com enfoque de preservação do meio ambiente e da qualidade de vida, é um campo relativamente novo, não existindo ainda, na literatura, análises sobre matrizes de imobilização e suas propriedades, considerando o impacto ambiental e suas particularidades. Cada país, porém, deve estabelecer diretrizes para proposição de critérios e exigências físicas, químicas, mecânicas ou radioquímicas, normalizados, com vistas a avaliar o rejeito imobilizado na disposição final.

E para introdução a uma análise do cimento portland como matriz de imobilização, é necessário considerar a matriz, não apenas do ponto de vista macroscópico, através de resultados de ensaios de resistência mecânica, lixiviação ou de estabilidade, mas também avaliar e modelar seu comportamento em vários níveis. Num nível intermediário, considerar a presença de poros, de inclusões (agregados), trincas e fissuras; e num nível microscópico, considerar, não apenas a microestrutura da pasta de cimento endurecida a nível dos componetes individuais, mas também sua própria formação. E finalmente, considerar como essas características, em vários níveis, interagem como um todo, definindo propriedades e desempenho.

Tal questão pode ser visualizada, em linhas gerais, no diagrama da figura 6 e deverá ser abordada nos capítulos subseqüentes, dando subsídios para considerar a matriz à base de cimento com vistas à disposição final.

5 - CIMENTO PORTLAND

5.1 - INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um dos mais importantes materiais de construção a serviço da engenharia, com um vasto campo de aplicação que vem se expandindo, inclusive, na área de segurança ambiental. No conceito geral, cimento pode ser definido como todo material, com propriedades adesivas e coesivas, capaz de ligar fragmentos de minerais entre si, de modo a formar um todo compacto.

O conhecimento do cimento remonta à antiguidade, pois a humanidade descobriu, há muito tempo, que certas rochas naturais, depois de uma simples calcinação, davam um produto que endurecia pela adição de água. Os egípcios utilizaram um tipo de cimento na construção das pirâmides.

Os gregos e romanos utilizavam tufo vulcânico misturado à cal na forma de cimento. Somente em 1824, porém, o inglês Joseph Aspdin patenteou um cimento artificial feito pela calcinação de calcário argiloso. O cimento foi chamado de "portland", pois o concreto que se obtinha com ele assemelhava-se a uma famosa pedra de construção, proveniente da ilha de Portland, nas vizinhanças da Inglaterra. Este foi o passo inicial da indústria de cimento portland, conforme a conhecemos /26/.

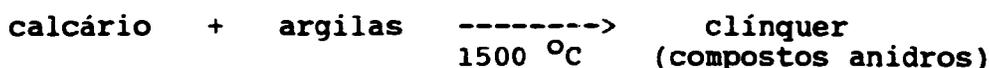
O concreto de cimento portland é uma "rocha artificial", de composição heterogênea, formada por uma mistura de agregado graúdo (pedra, brita e seixo rolado) e argamassa. A argamassa corresponde a uma mistura de agregado miúdo (areia) e pasta de cimento. A pasta, por sua vez, compreende uma mistura de cimento portland com uma quantidade limitada de água, produzindo uma massa plástica que, após a pega, torna-se uma matriz rígida, mantendo os agregados fixos por ação cimentante. As principais propriedades de engenharia do concreto, tal como resistência, estabilidade dimensional, permeabilidade, etc., são determinadas, primeiramente, embora não unicamente, pela matriz formada pela pasta de cimento endurecida. Esta, por sua vez, é determinada pelas propriedades das fases hidratadas e pelas condições de sua formação.

Considerando que as propriedades e estabilidade do rejeito imobilizado - seja por pasta, por argamassa ou por concreto - serão determinadas principalmente pela matriz de cimento, tentaremos delinear a seguir, a partir dos principais constituintes do cimento e da sua hidratação, o desenvolvimento da microestrutura e suas propriedades, tendo em vista a durabilidade requerida pela matriz na disposição final.

5.2 - FABRICAÇÃO

As principais matérias primas utilizadas na fabricação do cimento são o calcário e a argila, em proporções apropriadas. O calcário, carbonato de cálcio (CaCO_3), se apresenta na natureza com impurezas como o óxido de magnésio. A argila, empregada na fabricação do cimento, é essencialmente constituída de um silicato de alumínio hidratado, geralmente contendo ferro e outros minerais em menores porcentagens.

O processo de produção inicia-se com a moagem e homogeneização adequada da matéria prima. De acordo com a operação de homogeneização, o processo pode ser por via úmida ou via seca. Em seguida, a mistura é transferida para um forno rotativo, onde numa temperatura da ordem de 1400°C - 1500°C , o material sofre uma sinterização e funde parcialmente, formando um produto denominado clínquer.



As reações desenvolvidas compreendem /26/:

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Reação	Troca térmica
100	Evaporação da água livre	endotérmica
> 500	Perda de água combinada na argila	endotérmica
> 500	Cristalização dos produtos amorfos da desidratação da argila	exotérmica
> 900	Perda do dióxido de carbono - CO_2 do carbonato de cálcio	endotérmica
900-1200	Reação principal entre cal e argila	exotérmica
1250-1280	Início da formação de líquido	endotérmica
> 1280	Prossegue a formação de líquido e completa-se a formação dos compostos do cimento (clínquer)	no total provável/ endotérmica

Na saída do forno, o clínquer é resfriado bruscamente. Após esta etapa, o clínquer é armazenado ou transferido para o moinho. Durante a moagem, é feita a adição de sulfato de cálcio (gesso) em uma quantidade que depende do tipo de clínquer, com a finalidade de regular o tempo de pega. A mistura assim obtida, o cimento, é armazenado em silos ou ensacada.

As etapas do processo de fabricação estão representadas esquematicamente na figura 6.

Os diferentes tipos de cimento são produzidos por ajustes na matéria prima ou em outros parâmetros, como

condições de clínquerização, grau de moagem (finura) e adições de outros materiais, além do gesso, durante a moagem.

A crise energética dos últimos anos, a necessidade de minimizar os custos de produção e, de reaproveitamento de resíduos industriais têm levado a um aumento na produção de cimento portland comum com um certo teor de adições.

A adição, durante a moagem, de materiais pozolânicos ou escória granulada de alto forno, numa certa proporção normalizada, produz o cimento portland pozolânico e o cimento portland de alto forno, respectivamente.

O capítulo 5.8 apresenta as especificações constantes em normas para os principais cimentos nacionais.

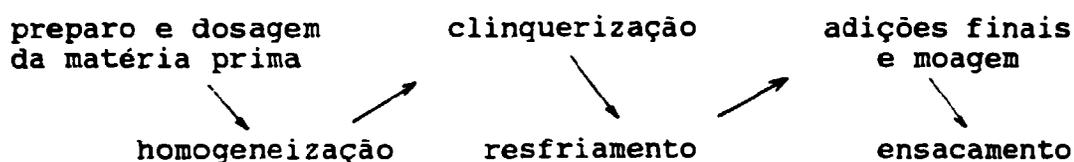


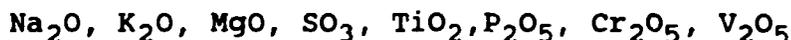
Figura 6 - Etapas do processo de fabricação do cimento

5.3 - CONSTITUÍNTES E PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND

Embora a composição complexa das diferentes fases formadas durante a fabricação, para fins práticos, a composição do clínquer pode ser expressa em termos de quatro compostos principais¹⁶:

- silicato tricálcico - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_3S
- β silicato dicálcico - $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou $\beta \text{C}_2\text{S}$
- aluminato tricálcico - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A
- ferro aluminato tetracálcico - $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (solução sólida de ferrita de composição variável) ou C_4AF

Geralmente, nenhum desses compostos ocorre de forma pura, podendo apresentar teores de outros íons como constituintes menores. Os constituintes menores do cimento compreendem:



Esses constituintes provêm da matéria prima e das cinzas do combustível. A figura 7 apresenta o diagrama ternário para o sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando a posição relativa do cimento portland e de alguns produtos de adição.

- Propriedades dos compostos do cimento Portland -

As propriedades do cimento estão relacionadas diretamente com a natureza e as proporções de silicatos e aluminatos. Cada um dos quatro compostos principais contribui de maneira diferente nas propriedades do aglomerante. A tabela 6 e a figura 8 quantificam a contribuição de cada um dos compostos principais, na liberação do calor de hidratação e no desenvolvimento da resistência mecânica /28/.

- C_3S e $\beta \text{C}_2\text{S}$: são os constituintes mais importantes do cimento, por serem responsáveis pelas propriedades cimentantes. A resistência à compressão nas primeiras idades deve-se ao C_3S , manifestando-se a contribuição do C_2S à medida que a hidratação tem prosseguimento. Cimentos de alta resistência inicial podem ser obtidos pelo aumento do teor de C_3S , e também, através da moagem do clínquer a finuras mais elevadas.

- 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,

16) A simbologia adotada em química do cimento é a seguinte:

SiO_2 = S	F_2O_3 = F	K_2O = K	H_2O = H	SO_3 = $\bar{\text{S}}$
CaO = C	MgO = M	P_2O_5 = P	Li_2O = L	CO_2 = $\bar{\text{C}}$
Al_2O_3 = A	Na_2O = N	TiO_2 = T	Fe_2O_3 = F	

consequentemente, 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 .

- 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, alguns são limitados pelas próprias especificações:

- MgO : apenas o óxido de magnésio na forma cristalina, denominada periclásio, irá se hidratar, 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.

- Cal livre: poderá estar presente no cimento devido a problemas na fabricação do clínquer (proporcionamento inadequado dos componentes ou temperatura de clínquerização que não foi atingida). Sua hidratação leva a um produto expansivo que pode provocar fissuras.

- N_2O e K_2O : os álcalis, 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 pozolânicos ou escória granulada de alto forno.

A especificação padrão dos componentes, para os diferentes tipos de cimento portland, pode ser encontrada na ASTM C150 - Standard Specification for portland cement.

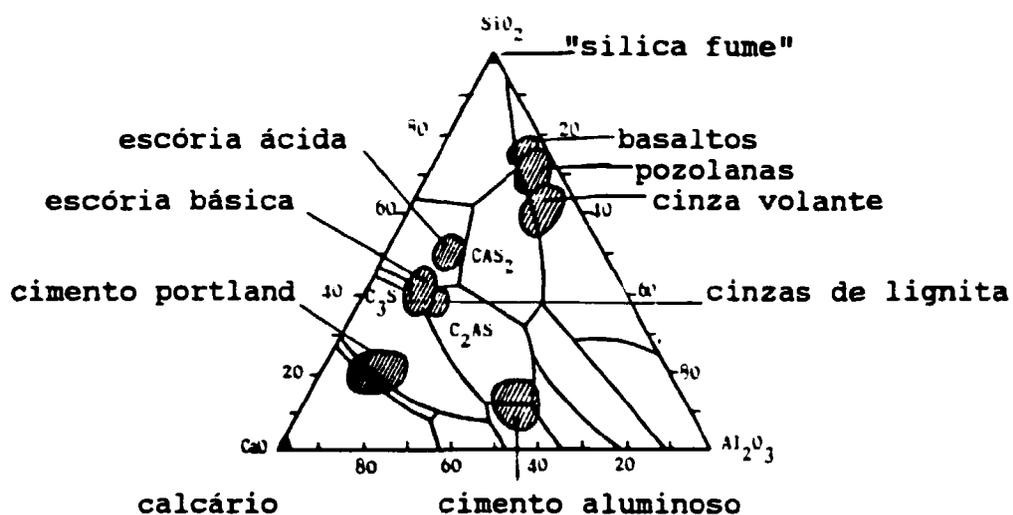


Figura 7 - Diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando a posição relativa do cimento portland e de vários produtos de adições /27/.

Tabela 6 - Calor liberado na hidratação de cada um dos principais compostos do cimento portland /28/

Composto	Calor liberado (cal/g) nas idades de			
	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

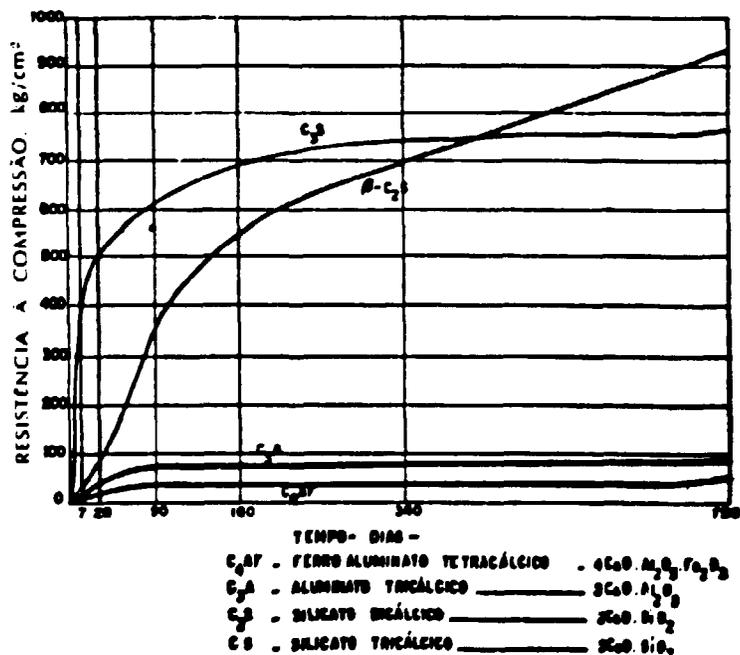


Figura 8 - Comportamento mecânico dos compostos do cimento /28/

Entre as propriedades físicas que permitem acompanhar o comportamento da mistura, tem-se:

- **Finura:** noção associada ao tamanho dos grãos. Pode ser medida pelo tamanho máximo do grão retido em peneiras padronizadas ou por avaliação da área superficial. A finura irá influenciar uma série de parâmetros como relação a/c, exudação, velocidade das reações químicas e, conseqüentemente, o desenvolvimento de propriedades;

- **Consistência:** é uma medida da plasticidade da mistura, representando o grau de facilidade para deformação sob ação de cargas;

- **Exudação:** é uma forma particular de segregação, em que a água da mistura tende a elevar-se à superfície; é provocada pela impossibilidade de os constituintes sólidos fixarem toda a água que sobe da mistura. Essa água que se acumula superficialmente, chamada de exudação, é quantitativamente expressa como a porcentagem do volume inicial da mesma, na mistura. É uma forma de segregação que prejudica a uniformidade, a resistência e a durabilidade dos concretos;

- **Trabalhabilidade:** é uma das características mais importantes do concreto fresco, e de difícil conceituação pois engloba desde qualidades intrínsecas dos materiais (como a consistência da mistura, a textura, a integridade da massa /oposto da segregação/, e o poder de retenção de água /oposto da exudação/), até fatores externos, associados à mistura, transporte, lançamento, adensamento e geometria da peça a ser executada. Representa a capacidade de fluidez para moldar, a compacidade para adensar e o travamento para manter a homogeneidade do concreto;

- **Pega e Endurecimento:**

associado ao fenômeno de hidratação, têm-se os conceitos de pega e endurecimento. O termo pega tem o significado de perda de plasticidade ou de trabalhabilidade que ocorre durante um determinado tempo. Após a pega inicia-se a fase de endurecimento, com o desenvolvimento da resistência mecânica.

.. início de pega - tempo que decorre desde a adição de água até o início das reações com os compostos do cimento, sendo caracterizado pelo aumento brusco da viscosidade da pasta e pela elevação da temperatura;

.. fim de pega - convencionou-se chamar de "fim de pega" a situação em que a pasta deixa de ser deformável, para pequenas cargas e, se torna um bloco rígido;

.. pega rápida ou instantânea - ocorre quando o teor de gesso adicionado foi insuficiente para permitir um retardamento adequado da hidratação;

.. falsa pega - é o endurecimento prematuro do cimento e pode ter como causa principal a desidratação do gesso. Pode ser corrigida pela remistura dos constituintes.

5.4 - FORMAÇÃO DA MATRIZ À BASE DE CIMENTO

5.4.1 - Hidratação

Quando o cimento entra em contato com a água, ocorre uma série de reações, bastante complexas, em condições de supersaturação. A partir de medidas de calor de hidratação foram propostos cinco estágios (I, II, III, IV e V) para o processo de hidratação, agrupados em três períodos:

- de indução (estágio I e II) --> a hidratação do C_3A ;
- de aceleração (estágio III) --> hidratação dos silicatos;
- de decaimento (estágio IV e V) --> diminuição das velocidades de reações e endurecimento.

À medida que a hidratação evolue, a cinética e os mecanismos das reações se modificam. As teorias propostas sobre os mecanismos de hidratação do material hidráulico englobam a "dissolução contínua" e "reações topoquímicas".

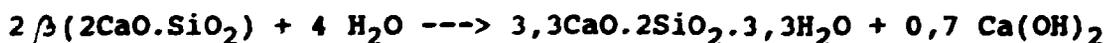
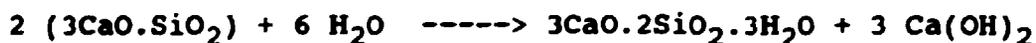
Sob condições normais de hidratação tem-se para:

- C_3S e βC_2S : embora apresentando velocidades de hidratação bastante diferentes, as reações químicas não diferem muito, produzindo vários tipos morfológicos de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio. Os vários tipos de silicatos hidratados, normalmente abreviados por gel de C-S-H (ou CSH), não têm uma composição química bem definida e podem ser representados pela fórmula empírica:



De acordo com os dados de Brunauer /29/, a relação molar entre cal/silica, x, para pastas bem hidratadas, pode variar entre 1,4 e 1,75, e a relação molar entre silica/água, y, depende da unidade relativa onde hidrato está exposto; para pastas secas fortemente (vapor de gelo seco $-78^{\circ}C$), esse valor é 0,5 mol ou menor. Entretanto, outras relações molares podem ser encontradas na literatura /30/.

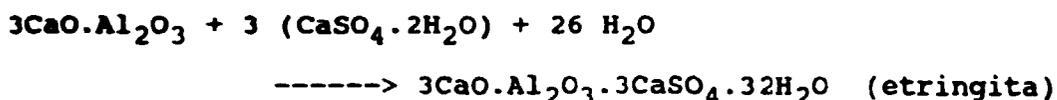
As reações de hidratação podem ser representadas, esquematicamente, por:



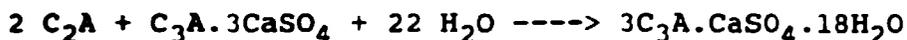
A hidratação do C_3S produz mais hidróxido de cálcio (CH) que o do C_2S . A cal liberada na hidratação dos silicatos pode ser solubilizada e lixiviada por águas puras ou ligeiramente ácidas. Assim, cimentos com maior teor de C_3S , embora sejam mais interessantes do ponto de vista de resistência mecânica nas primeiras idades, para algumas aplicações, podem se tornar menos interessantes, considerando a durabilidade, a longo prazo.

- C_3A : é a fase mais reativa entre os componentes do clínquer e sua reação com a água é tão violenta, que leva ao imediato enrigecimento da pasta, fenômeno conhecido como pega instantânea. Para evitar este fato, adiciona-se gesso

(CaSO₄.2H₂O) ao clínquer. O gesso reage com o C₃A formando o sulfoaluminato de cálcio insolúvel (etringita) ou fase AF_t, que cobre o grão de C₃A, controlando a hidratação do aluminato.



porém, se uma parte do C₃A permanece sem reagir, depois que todo o sulfato de cálcio foi consumido, o C₃A remanescente e a etringita produzida podem reagir rapidamente e formar uma fase de monossulfato, AF_m:



quando não existe suficiente sulfato de cálcio para formar a fase de monossulfato, forma-se uma solução sólida entre: C₃A.CaSO₄.18H₂O e C₃A.Ca(OH)₂.18H₂O (C₄AH₁₉) /38/; o C₄AH₁₉ só é estável em ambiente saturado e se transforma em C₄AH₁₃ em 20-80% de u.r;

A presença do C₃A no cimento é indesejável: pois pouco ou nada contribui para que a resistência mecânica do cimento melhore, salvo nas etapas iniciais; e quando a pasta de cimento é atacada por sulfatos, a expansão, devido à formação de etringita, pode ocasionar a desagregação da pasta de cimento endurecida /40/.

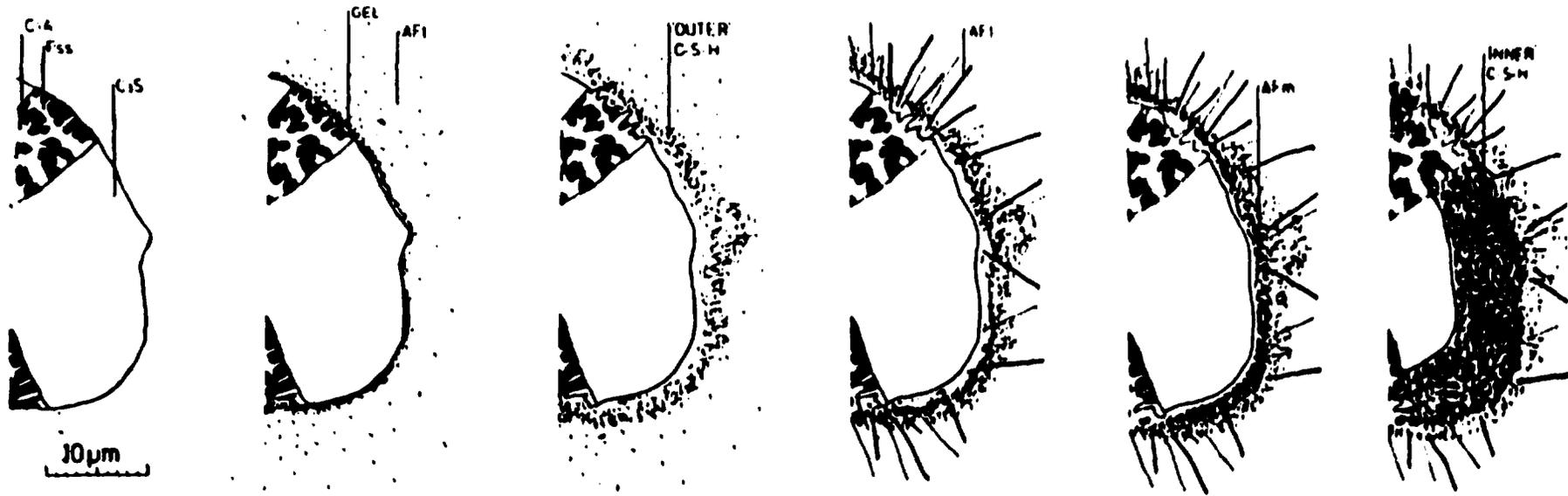
- a fase C₄AF: existem algumas incertezas nos produtos de hidratação da fase ferrita da pasta de cimento /31/, porém registra-se a formação de hidróxido de ferro, junto com AF_m e fases "hidrogarnets".

Além desses componentes, a microestrutura é composta de clínquer não hidratado, espaços de poros, preenchidos com ar ou água, que têm um papel muito importante nas propriedades da matriz de cimento. A discussão sobre a importância dos constituintes menores, nas reações de hidratação e formação da microestrutura, está sendo introduzida mais recentemente.

A figura 9 apresenta um modelo para a hidratação e o desenvolvimento da microestrutura, apresentado no trabalho de tese de Scrivener, em 1984 /31/. Estimar as quantidades relativas das diferentes fases é bastante difícil, devido ao caráter semi-amorfo dos principais compostos.

De qualquer forma, o gel de CSH representa a maior porção do sistema e é o principal responsável pela ação cimentante. Alguns autores têm sugerido que pastas maduras contém, aproximadamente, 80% de gel de CSH e 20% de Ca(OH)₂, com elementos como Al, Fe, S, etc., incorporados na estrutura do gel, outros propõem 70% de gel CSH, 20% de Ca(OH)₂, 7% de aluminatos e sulfoaluminatos e 3% de material não hidratado /30/.

Figura 10 - Hidratação do cimento portland e desenvolvimento da microestrutura /31/



a) seção do grão polimérico não hidratado (a fase intersticial está levemente exagerada):

b) ~ 10 min
uma porção de C_3A reage com o sulfato de cálcio em solução; forma-se um gel amorfo rico em aluminato sobre a superfície do grão e hastas curtas de AF_2 nucleia na borda do gel e na solução;

c) ~ 10 h
reação do C_3S para produzir o C-S-H "externo" sobre a estrutura de hastas de AF_2 , deixando lu entre o grão e a camada hidratada;

d) ~ 18 h
hidratação secundária do C_3A (e/ou Fss), produzindo hastas longas de AF_2 . Início da produção do CSH "interno" dentro da camada hidratada, a partir da hidratação contínua de C_3S ;

e) 1 a 3 dias
 C_3A reage com qualquer AF_2 dentro da camada, formando placas hexagonais de AF_m . Formação contínua de produto "interno" reduz a separação do grão anidro e a camada hidratada;

f) ~ 14 dias
forma-se suficiente CSH "interno" para preencher o espaço entre o grão e a camada. O CSH "externo" torna-se mais fibroso.

5.4.2 - Desenvolvimento e modelos de microestrutura

A pasta de cimento endurecida é um material complexo e heterogêneo, compreendendo vários tipos de sólidos, vazios e água. A composição química, estrutura cristalina e morfologia das fases sólidas diferem bastante, não apenas de uma pasta de cimento para outra, mas também dentro de uma mesma pasta de cimento. Essas características são consequências de inevitáveis diferenças nos compostos que compõem o cimento, e de mudanças que ocorrem nos produtos de hidratação, com o tempo de cura, temperatura e umidade.

É bastante difícil investigar a microestrutura, pois os métodos clássicos, como análise de difração de raio X, não são facilmente aplicáveis. A maioria das informações foram obtidas, inicialmente, por técnicas de sorção e, posteriormente, por microscopia eletrônica, indicando que os produtos de hidratação estão num estado altamente disperso com superfície da ordem de alguma centena de m^2/g . Tal sólido coerente,¹⁷ constituído essencialmente por partículas coloidais e tendo um conteúdo limitado de água, é chamado de xerogel /32/.

Além de ser o principal componente da pasta de cimento, o gel de CSH é notável pela variabilidade de seu desenvolvimento morfológico. Vários tipos de CSH foram mencionados por diferentes autores, dependendo de condições específicas e métodos de pesquisa /33/. Diamond /34/ propôs, na década de 70, um esboço de classificação para as partículas de gel de CSH em 4 tipos morfológicos:

Tipo I - forma de agulhas ou acicular

Tipo II - reticulado ou favo

Tipo III - placas pequenas ou esferas, sendo a estrutura mais comum encontrada na literatura atual.

Tipo IV - "produto interno", bastante denso

A figura 10 apresenta alguns detalhes dos vários tipos de gel. Essa classificação tem-se mantido razoavelmente bem para categorização de pasta de cimento comum, embora não sejam as únicas formas que possam ser produzidas, e haja a presença de algumas controvérsias - como por exemplo, o tipo

17) A ciência dos colóides se ocupa com sistemas nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões no intervalo de 1 nm ou 1 μ . As partículas coloidais são usualmente solvatadas, freqüentemente com uma camada monomolecular, e esse solvente firmemente ligado à partícula deve ser considerado como parte integrante da mesma; quando há a formação de uma estrutura reticular tridimensional contínua entre as partículas, interligada por processos físicos, ou químicos e/ou emaranhados mecânicos, e o solvente for retido mecanicamente, imobilizado dentro deste retículo, o sistema como um todo adquire o aspecto de um sólido, e é chamado de gel.

I ser resultante do processo de secagem no preparo de amostras para análise por microscopia.

Na estrutura da pasta endurecida também se verifica uma variação considerável na morfologia do Ca(OH)_2 , apesar de não ser formalmente dividida em classes. A figura 11 ilustra algumas morfologias: em A - filme fino; em B - cristais em placas hexagonais finas; em C - cristal hexagonal euédrico. Uma pasta "madura" é caracterizada por uma mistura íntima de depósitos em camadas de Ca(OH)_2 e gel de CSH tipo III. Muitas vezes, tem-se observado cristais de Ca(OH)_2 crescendo ao redor e encapsulando o gel e outros componentes da pasta.

Os produtos de hidratação do C_3A embora sejam quantitativamente menos importantes e menos complexos, geometricamente, são de grande interesse em relação ao ataque por sulfatos.

Os cristais de etringita, AF_t , são usualmente partículas alongadas e, às vezes, com seção transversal aproximadamente circular, ou mesmo ligadas por superfícies planas. Apresentam algumas variações no tamanho e podem apresentar variações em relação ao raio. Partículas curtas, hastes espessas e curtas, côncavas ou parcialmente côncavas, têm sido observadas.

Os cristais de monosulfoaluminato de cálcio hidratado, AF_m , são, invariavelmente, placas hexagonais delgadas e pequenas, encontradas em agrupamentos de poucas partículas, com características de contato face-canto, entre lâminas e placas adjacentes. A figura 10 apresenta algumas indicações sobre a morfologia dessas fases. As esferas são partículas de cinza volante, as hastes são etringita e a placa fina A é uma fase AF_m .

Todas essas unidades microestruturais são características da pasta de cimento ou concreto endurecida sob condições ambientes normais. Além disso, praticamente todas as propriedades características, da pasta de cimento endurecida, estão diretamente relacionadas com a interação e acoplamento das partículas coloidais ou com a interação da estrutura total de gel com a água.

É importante considerar que o desenvolvimento da microestrutura responde a todos os aspectos do ambiente interno e externo durante a hidratação. Assim, a cura em alta temperatura, e especialmente em autoclave, pode resultar em mudanças substanciais na composição e microestrutura dos produtos formados.

As adições ao cimento de materiais pozolânicos, escória de alto forno, "silica fume", etc., ou mesmo aditivos químicos durante o preparo do concreto, podem provocar uma série de efeitos seja do ponto de vista físico, seja do ponto de vista físico-químico ou mesmo químico e, conseqüentemente, alterações na própria estrutura e propriedades da matriz. Os efeitos químicos podem compreender desde alterações nas velocidades de reação até modificações na microestrutura, como no caso da tão conhecida reação pozolânica.

As pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos que por si só não possuem atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentíceas. Os cimentos pozolânicos são misturas de cimento portland e pozolana em uma quantidade suficiente para fixar a cal proveniente da hidratação do clínquer (C_3S e βC_2S), formando mais gel de CSH e provocando alterações substanciais na microestrutura. São cimentos que reagem mais lentamente, porém apresentam uma maior resistência química, pois o hidróxido de cálcio facilmente solúvel será transformado em silicato de cálcio hidratado de difícil solubilização.

A "silica fume" é obtida como subproduto na fabricação de silício metálico ou ligas ferro-silício, por vaporização do SiO que se oxida no ar condensando em microesferas de SiO_2 , sendo coletadas no sistema de filtração. Além do papel de micro filler, também reage com o CH liberado na hidratação dos silicatos formando mais gel de CSH.

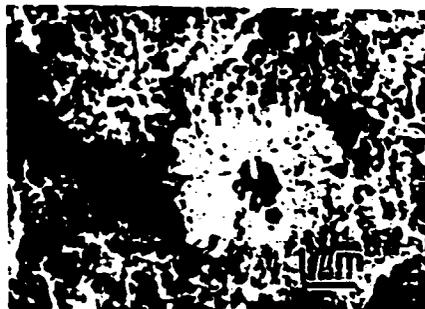
A escória de alto forno, resíduo do processamento do minério de ferro e obtida no estado vítreo, reage lentamente com a água, porém torna-se muito reativa em presença de CH com pega e endurecimento similar ao cimento portland. Os compostos formados são os mesmos da hidratação do cimento portland com a diferença de que não há liberação de CH. A hidratação e desenvolvimento da microestrutura evoluem também em dois níveis, o primeiro com a hidratação do clínquer portland e liberação do CH e posteriormente uma fase mais lenta resultante da hidratação da escória ativada pelo CH. É um cimento com calor de hidratação mais baixo, endurecimento mais lento, sem acentuada diferença na resistência final; porém com um menor teor de CH como produto de hidratação.

As adições provocam alterações a nível de microestrutura da pasta de cimento endurecida. De um modo geral, essas adições que fixam o CH em um composto menos solúvel e com propriedades cimentantes tornam a matriz mais resistente, inclusive sob o ponto de vista de durabilidade.

Figura 10 - Tipos morfológicos dos componentes do cimento /34/



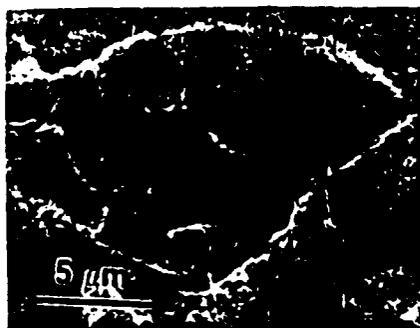
gel de CSH - tipo I - partículas crescendo radialmente ao redor do grão de cimento



gel de CSH - tipo II - reticulado; note o tamanho submicron da malha e a camada côncava



gel de CSH - Tipo III - textura fina, quase sem característica (hidratação final)



gel de CSH - tipo IV - resíduo de grão de cimento com produto "interno" denso



várias morfologias do Ca(OH)_2
 A - filme fino, à direita de A
 B - placa hexagonal
 C - cristal hexagonal eudríco



morfologias das fases AF_1 e AF_2 desenvolvidas em pastas de cinza volante (esferas)
 AF_1 - hastes (etringita)
 AF_2 - placa fina A

- Modelos da microestrutura

De um modo geral, apesar do avanço de pesquisa nesta área, as microestruturas dos sistemas de pasta de cimento não são bem compreendidas pela comunidade técnica /34/. Assim, o conhecimento disponível está esquematizado em vários modelos, sendo que todos os modelos relacionam a fase sólida, poros e água. Entre os modelos tem-se:

- Modelo de Power e Brownyard

Powers desenvolveu o modelo básico para a estrutura da pasta de cimento endurecida. De acordo com este modelo a pasta endurecida é um corpo poroso sendo /35/:

.. a parte sólida constituída de material coloidal finamente dividido, que Powers chamou de "gel de cimento" e de cristais maiores envolvidos pelo gel;

.. os espaços de poros são preenchidos com ar e água.

Assume que o gel é similar a uma versão mal cristalizada do mineral tobermorita e, portanto, chamado de "gel de tobermorita" e como o mineral, tem uma estrutura em camadas, com área específica da ordem de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ e com porosidade mínima da ordem de 28% /30/. Se o material sólido fosse constituído de partículas esféricas de igual diâmetro, as mesmas teriam, aproximadamente, 140 angström /29/.

Este modelo propõe um distinção entre poros de gel e poros capilares. Os poros capilares estão irregularmente distribuídos na pasta e representam o espaço inicialmente ocupado pela água e que não foi preenchido por produtos sólidos de hidratação.

A classificação proposta para a água na pasta de cimento endurecida é a seguinte /36/:

.. água de constituição (água de cristalização ou quimicamente ligada);

.. água adsorvida (ligada por forças de superfície);

.. água capilar (água em poros e não sujeita a forças de superfície).

Propõe que as partículas são mantidas juntas, principalmente por forças de Van der Waals, porém inclui a existência de algumas ligações químicas entre partículas, para explicar a expansão limitada do material. De acordo com este modelo, a fluência e a retração são causadas pelo mesmo mecanismo: a expulsão e a reentrada de água nos cantos estreitos, vazios, em forma de cunha próximo aos pontos de contato do gel; no caso da fluência, a migração de umidade deve-se à aplicação de carga externa; e no caso da retração, à variação de umidade relativa /37/.

- Modelo de Feldman e Sereda

Assume o gel é uma versão mal cristalizada de silicatos em camadas. Neste modelo, o poro de gel não existe como tal, mas são manifestações de espaços entre camadas. A água que entra neste espaço faz parte da estrutura, é mais organizada e contribui para a rigidez do sistema. A maior parte desta água só é removida abaixo de 10% de u.r. As ligações entre camadas são consideradas como contato sólido-sólido e visualizadas como ligações intermediárias entre forças de Van der Waals fracas e ligações iônicas-covalentes

fortes. Neste modelo a água tem um papel muito mais importante que o proposto por Powers, pois pode atuar de vários modos: fisicamente adsorvida, interage com as superfícies livres formando pontes de hidrogênio, preenche os poros maiores por condensação capilar, penetra as estruturas que sofreram colapso em regiões de baixa umidade relativa /36;37/.

- Modelo de Kondo e Daimon

Através de técnicas de adsorção de N_2 e de água, e trabalhando com pastas de C_3S bem hidratada, após a remoção do CH, propôs a existência de 2 tipos de poros de gel: poros entre cristalitos e poros intercristalitos, sendo que os primeiros podem ser vistos por SEM, mesmo para o CSH "interno", enquanto que os segundos não podem vê-lo /38/.

- Modelo de Taylor e Taylor Roy

A partir de investigações recentes sobre microestrutura, tal como técnica de trimetilsilação, sugere outro modelo para o gel de CSH tipo 3 /37/.

- Modelo de Munich

Combinando várias técnicas como observação de forças de Van der Waals à curta distância, efeito Mössbauer, e outros, desenvolveu um modelo para explicar os mecanismos de fluência e retração. Como a energia superficial de um sistema coloidal é afetado por adsorção de gases e vapores, propõe que até aproximadamente 50% de u.r há uma diminuição da energia superficial por adsorção de água, provocando uma expansão no sistema. Acima de 50%, a expansão é provocada por outro mecanismo chamado de "pressão de distorção" /37/.

A figura 11 apresenta alguns detalhes de modelos propostos, sendo fundamental ter em mente que, na prática, a microestrutura depende do tipo de cimento e suas propriedades, das adições, da dosagem dos componentes e de como evolue no tempo o sistema sólidos, poros e água.

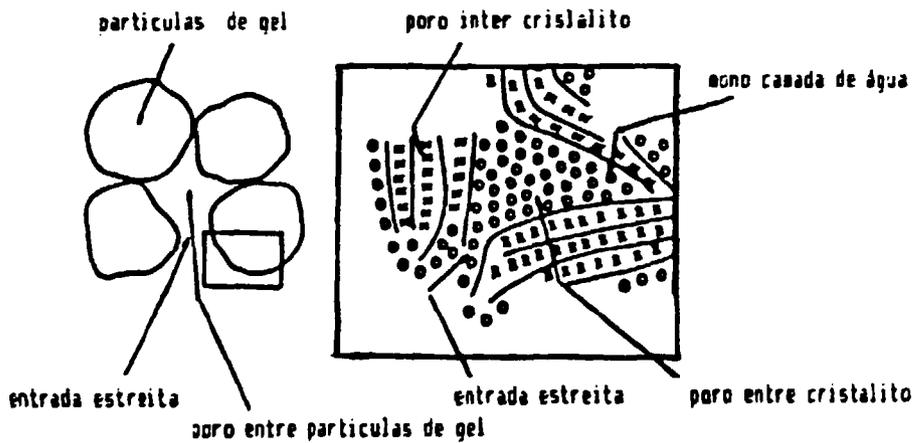
5.4.3 - Fase Líquida

A fase líquida no sistema de poros é o terceiro componente que evolue em paralelo com o sistema de sólidos e vazios. É o veículo onde ocorrem os processos de dissolução, precipitação, e cristalização, dependendo das solubilidades, condições de saturação e supersaturação dos produtos hidratados e em hidratação, e da interação mútua entre os componentes /33/. Outras funções da água nas propriedades serão discutidas ao longo do trabalho.

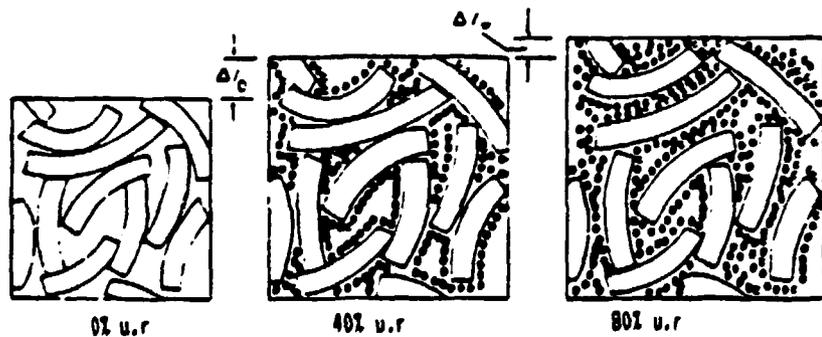
Figura 11 - Modelos simplificados de estrutura de pasta de cimento endurecida



a) Modelo de Powers - as partículas de gel são representadas por agulhas ou placas; C representa os espaços capilares; e os cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o cimento não hidratado não estão representados /35/.



b) modelo de Kondo e Daimon /38/



c) modelo de Munich /27/ - três diferentes estágios do xerogel - a) - estado seco, todas as partículas estão comprimidas por tensão superficial; b) - a energia livre da superfície é reduzida por filmes de água adsorvida e portanto o sistema se expande de ΔL_1 e c) - a expansão adicional ΔL_2 é causada por "pressão de distorção" e alguns pontos de contato são intercoados /37/.

5.4.4 - Sistema de Poros

A pasta de cimento portland contém vazios de numerosas formas e tamanhos; a distribuição exata dos poros, para um espécime, é dependente da relação a/c e do grau de hidratação. Tipicamente, os tamanhos variam entre os espaços em camadas (0,5 - 3 nm), que fazem parte da estrutura interna do CSH, até grandes cavidades da ordem 1 μ , ocorrendo em locais originalmente preenchidos por água, e que ainda não tenham sido preenchidos por produtos sólidos de hidratação.

As figuras 12 e 13 ilustram a dependência do volume de poros com a relação água/cimento e com o tempo de hidratação /37/.

A tabela 7 apresenta uma classificação de poros de acordo com Mindess e Young /36/, englobando as várias terminologias, não implicando, necessariamente, na continuidade dos poros.

Entre as técnicas utilizadas para determinação da porosidade tem-se:

- porosimetria por intrusão de mercúrio - permite medir a mais ampla faixa de distribuição de tamanhos de poros (1000 μ até 3 nm);
- método de condensação capilar que utiliza vários adsorvatos diferentes, principalmente nitrogênio e água, sobre pastas de cimento, na faixa limitada de cerca de 50 nm a 4 nm.
- técnicas de inflow de hélio ou pycnômetro de hélio;
- espalhamento inelástico ou quase elástico de neutrons;

Nos dois primeiros métodos, o tamanho dos poros registrados não representam, necessariamente, o diâmetro verdadeiro, mas o diâmetro de entrada nos poros.

A porosidade, determinada por água, apresenta resultados bastantes diferentes comparados com outros fluidos, principalmente devido à interação das moléculas de água com o sólido e sua penetração nos espaços entre camadas parcialmente colapsadas. Vários autores afirmam que este alto grau de especificidade não permite que o vapor de água seja utilizado como alternativa para determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poros, mas apenas fornecer informações sobre a química da superfície do sólido, ao invés de área superficial e textura /30/.

A tabela 8 apresenta alguns valores de porosidade de pastas de cimento portland comum, bem hidratadas (>90%), medidas com água e nitrogênio líquido /29/. Os valores da 3^a coluna são menores que os da 2^a coluna, indicando que a água penetra faixas estreitas onde o nitrogênio não tem acesso. A 4^a coluna apresenta os valores de densidade da pasta saturada com água e a 5^a coluna indica a % do volume da pasta ocupada pelo sistema de poros.

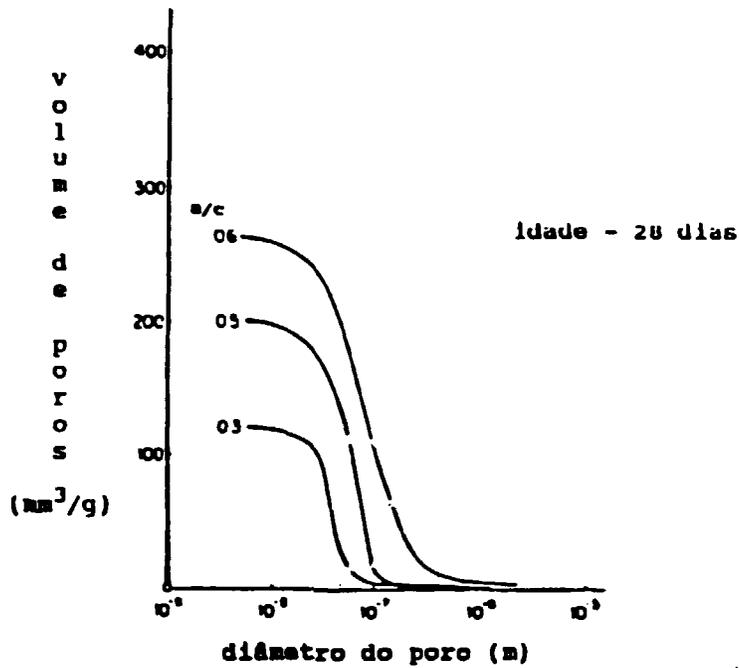


Figura 12 - Influência da relação a/c sobre a distribuição de poros da pasta de cimento endurecida /37/

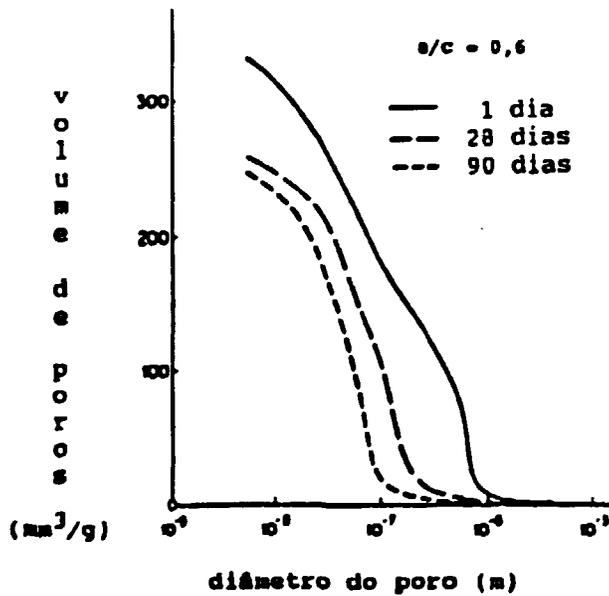


Figura 13 - Influência do tempo de hidratação sobre a distribuição de poros da pasta de cimento endurecida /37/

Tabela 7 - Classificação dos tamanhos de poros na pasta de cimento endurecida /36/

Designação	Diâmetro	Descrição (nome do poro correspondente)	Papel da água	Propriedades afetadas
macroporos	1000 - 15 µm	vazios grandes	comporta-se como água livre	resistência e permeabilidade
poros capilares	15 - 0,05 µm	capilares grandes	comporta-se como água livre	resistência e permeabilidade
	50 - 10 nm	capilares médios cavidade capilar, poros entre partículas de gel	provoca moderadas forças de superfície	resistência e permeabilidade retração em unidades altas
poros de gel	10 - 2,5 nm	capilares pequenos (gel)	provoca fortes forças de superfície	retração até 50% de u.r
	2,5 - 0,5 nm	microporos poros de gel. poros inter-cristalitos	água fortemente adsorvida, não forma menisco	retração e deformação lenta
	< 0,5 nm	microporos "interlamelares", espaço "interlamelares", poros "inter- cristalitos	água estrutural envolvida nas ligações	retração e deformação lenta

Para a pasta mais densa ($a/c = 0,35$), cerca de um quarto do volume é espaço de poros, enquanto que para a pasta menos densa ($a/c = 0,7$), este valor representa cerca de metade do volume total.

O sistema de poros influencia as propriedades físicas e mecânicas da pasta de cimento endurecida, tal como resistência à compressão, dureza, tenacidade, módulo de Young, retração, fluência, difusão e permeabilidade /36/, assim como as propriedades coloidais e capilares da pasta (sucção capilar, ascensão capilar, membrana osmótica, etc.) /33/. Metha /39/, por exemplo, sugere que a resistência e a permeabilidade são mais influenciadas pelo volume de poros maiores do que 50 - 100 nm, enquanto que a retração por secagem e a fluência são mais influenciadas pelo volume de poros menores que 10 nm; porém, mais pesquisas são necessárias para confirmação dessas hipóteses, inclusive do papel dos poros entre 10 e 50 nm.

Como a porosidade é um conceito muito amplo, é necessário estabelecer, ainda, uma outra classificação, envolvendo as características do poros, como por exemplo: poros fechados, poros abertos, geometria dos poros, continuidade dos poros, etc. Os poros fechados não permitem a circulação de fluidos (nem permeabilidade, nem capilaridade), já poros abertos permitem a circulação (líquidos, gases), podendo favorecer propriedades como permeabilidade (poros maiores) ou capilaridade (poros mais finos).

Tabela 8 - Volume de poros de pastas de cimento /29/

1	2	3	4	5
a/c (g/g)	V_{H_2O} (ml/g)	V_{N_2} (ml/g)	densidade (g/ml)	porosidade (%)
0,35	0,1064	0,0748	2,085	23,4
0,40	0,1776	0,1059	2,040	30,8
0,50	0,2615	0,1792	1,959	40,6
0,57	0,3110	0,2493	1,856	44,8
0,70	0,4008	0,2758	1,763	50,4

5.5 - PROPRIEDADES DA MATRIZ ENDURECIDA

Em materiais cimentantes, as propriedades são fortemente influenciadas pela microestrutura da pasta de cimento endurecida, porém na análise das propriedades é importante considerar:

- as argamassas e os concretos: que contém agregados, estabelecendo propriedades distintas ao produto final;
- dosagem dos componentes e métodos de execução;
- a incorporação de ar durante o adensamento;
- a zona de contato entre a pasta e o agregado;
- a formação de fissuras e trincas durante os diferentes estágios de desenvolvimento da estrutura:
 - . no lançamento e compactação, os poros de compactação;
 - . no concreto fresco, as cavidades de exudação;
 - . no endurecimento e secagem do concreto, a retração e a formação de fissuras e trincas;
 - . no concreto sob carga, a formação e propagação de trincas (inclusive nos poros e cavidades de exudação).
- a evolução temporal da própria estrutura com a hidratação dos componentes do cimento (formação de produtos sólidos, alteração da fase líquida e diminuição do sistema de poros, simultaneamente), e o papel das adições.

Em função dessa série de variáveis, não é tão simples desenvolver relações práticas entre a estrutura e as propriedades. Os resultados de ensaios são bastante influenciados pelo tamanho da amostra e pelas condições de teste. Além disso, não são apenas os aspectos dos componentes individuais a nível da microestrutura que irão determinar o comportamento do sistema como um todo, mas sim, suas interações a nível global.

- Resistência Mecânica

Embora a ação cimentante seja determinada pela extensa área superficial e forças de superfície das partículas de gel de CSH e, a resistência da pasta de cimento endurecida dependa do grau com que o gel preenche os espaços disponíveis, parece que a resistência mecânica medida macroscopicamente tem como fator limitante os poros capilares ao invés da porosidade total.

Esse fato foi confirmado experimentalmente por vários pesquisadores e pode ser verificado, por exemplo, nos resultados de Powers /39/ que propôs uma relação exponencial entre a resistência à compressão da pasta (R) e a porosidade capilar (p):

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

onde K e n são constantes que dependem da resistência intrínseca da pastas de cimento com porosidade capilar igual a zero. Numerosas relações modificadas existem na literatura, mas mantém a mesma idéia básica.

A modelagem entre resistência e estrutura ainda é bastante incipiente, devido às dificuldades como: avaliar a

natureza intrínseca das forças de ligações entre os vários produtos de hidratação e dentro de um mesmo produto de hidratação; estabelecer, na distribuição de poros, qual a faixa que influencia e a que não influencia, prejudicialmente, a resistência; e também, obter dados sobre concentração de tensão e fissuras em regiões de heterogeneidade (como interface gel/CH). Essas fissuras surgem devido a efeitos ambientais, como por exemplo variação na temperatura e u.r.

A qualificação de cimento, do ponto de vista de resistência mecânica, permite uma avaliação da ordem de qualidade relativa entre diversos tipos de cimento. Porém, o ensaio de pasta pura não é representativo para argamassas e concretos, pois a quantidade de água de amassamento é bastante distinta, e a pasta apresenta leis de variações de resistência com o tempo, diversa da de um cimento adicionado com um agregado /28/, embora haja, para argamassas e concretos, a mesma influência do excesso de água na formação de poros, comprometendo a resistência mecânica e favorecendo a permeabilidade.

A resistência mecânica do concreto é determinada pela resistência da pasta, pela resistência da ligação pasta-agregado, e por algumas propriedades do agregado. Sabendo da influência da porosidade sobre a resistência da pasta, e de como a porosidade depende da relação a/c, e do grau de hidratação, pode se dizer que, para um mesmo grau de hidratação, a resistência do concreto depende da relação a/c. Abrams /29/, em 1918, em seu trabalho sobre dosagem de concreto propôs a seguinte relação empírica:

$$R = A / B^{a/c}$$

onde R = resistência mecânica do concreto
a/c = relação água/cimento (em volume)
A, B são constantes empíricas,

indicando que a resistência do concreto é função da porosidade da matriz da pasta de cimento, dada pela relação a/c. Atualmente, existem várias relações empíricas para a resistência mecânica dos concretos (bem dosados e nos limites de consistência), porém, todas mantêm a mesma idéia básica em relação a proporção a/c.

O concreto, embora seja um material que resista bem aos esforços de compressão, resiste mal aos esforços de tração. Sua resistência à tração é da ordem de 10% da resistência à compressão, e isso, provalvemente, devido à predominância de forças de superfície em detrimento das ligações químicas.

- Permeabilidade

A permeabilidade é a propriedade de um material que permite a passagem de fluidos através da sua estrutura interna. No caso da matriz à base de cimento, é um fator decisivo na durabilidade, pois controla a penetração de líquidos agressivos (mesmo aqueles que levam à dissolução e lixiviação do Ca(OH)_2 e outros íons), a saturação com água, induzindo danos no congelamento, e a penetração de ar e umidade que podem provocar corrosão da armadura, em concreto armado.

A permeabilidade é expressa como uma medida de vazão (e não deve ser confundida com absorção) de fluidos, normalmente água, através de um corpo poroso, a uma dada temperatura e pressão, sendo controlada pela continuidade do sistema de poros e por sua distribuição.

A passagem de água pode ser por filtração sob pressão, por difusão nos capilares, ou por capilaridade /28/.

Tanto a pasta quanto os agregados contêm poros, além disso, o concreto, como um todo, contém vazios causados por:

- adensamento incompleto, pois não é possível preencher a totalidade dos vazios dos agregados com pasta de cimento;
- misturas trabalháveis requerem mais água do que a necessária para a hidratação do aglomerante, e essa água, ao evaporar, deixa vazios;
- por exudação;
- as reações químicas, durante o processo de endurecimento, diminuem o volume absoluto do cimento mais a água;
- durante a mistura, pode se incorporar uma certa quantidade de ar na massa.

Esses vazios podem ocupar de 1 a 10% do volume do concreto, sendo que este último ocorre em concreto com muitas falhas (ninhos) e resistência muito baixa, não sendo, portanto, de interesse para estudos de permeabilidade /40/.

Como as partículas dos agregados são envolvidas pela pasta de cimento, nos concretos bem adensados é a permeabilidade da pasta que tem maior influência sobre a permeabilidade do concreto.

A permeabilidade não é função simples da porosidade, mas depende de outras propriedades do sistema de poros, como tamanho, distribuição e continuidade dos poros.

O coeficiente de permeabilidade de pastas depende, também, da área superficial dos produtos de hidratação e da energia livre para o fluxo. Pastas de cimento com alta área superficial específica podem reter maiores quantidades de água em condições de equilíbrio, uma vez que a migração de umidade é mais lenta do que em pastas contendo alta porosidade capilar /33/.

Considerando a porosidade da pasta, em termos de poros capilares e poros de gel, esses representam cerca de 28% do volume da pasta, enquanto que os poros capilares podem variar de 0% a 40%, dependendo da relação a/c e do grau de hidratação /40/.

Embora a porosidade do gel seja de cerca de 28%, sua permeabilidade é de apenas cerca de $7,0 \text{ E-16 m/s}$ /35;40/. A resistência ao fluxo nos poros capilares é bem menor que

através do gel, portanto, resulta que a permeabilidade da pasta como um todo é controlada pela porosidade capilar. A relação entre a permeabilidade e porosidade capilar pode ser vista na figura 14 /35/. Entre os fatores que controlam a porosidade capilar, tem-se a relação a/c, que para um mesmo grau de hidratação, também controla a permeabilidade conforme indicado na figura 15 /40/. Notar ainda, comparando com a tabela 8, que o aumento na permeabilidade é muito maior do que o correspondente aumento na porosidade (quando a relação água/cimento passa de 0,35 para 0,70, a porosidade apenas duplica).

Pastas, utilizadas na produção de um concreto de boa qualidade, contém porosidade capilar na faixa de 30 - 40%, e conforme a figura 15, isso corresponde à permeabilidade de 20 a 100 vezes maior do que a permeabilidade do gel. Isso é, entretanto, menos permeável comparado com muitas rochas naturais, conforme tabela 9 /35/. A porosidade do mármore e do granito é menos de 1% /29/, indicando, portanto, que a porosidade total não é o único fator determinante na permeabilidade.

Tabela 9 - Comparação entre permeabilidade de rochas e pastas de cimento /35/

Tipo de rocha	permeabilidade da rocha (m/s)	relação água/cimento*
basalto denso	2,57 E-14	0,38
quartzo diorito	8,56 E-14	0,42
mármore	2,49 E-13	0,48
mármore	6,00 E-12	0,66
granito	5,57 E-11	0,70
arenito	1,28 E-10	0,71
granito	1,62 E-10	0,71

* relação água/cimento de pastas maduras tendo a mesma permeabilidade que a rocha.

Tradicionalmente, os ensaios de permeabilidade, realizados em laboratórios, determinam a permeabilidade do concreto à água, e seguem a relação de vazão, coeficiente de permeabilidade e coluna de líquidos, proposta pela equação de Darcy. Esses estudos permitem comparar os efeitos de variação na dosagem, técnicas de mistura, aplicação, cura, além de dar uma estimativa da durabilidade em relação à água de percolação. Pode ser encontrado, na literatura, uma série de resultados indicando, principalmente, a redução de permeabilidade durante a formação da matriz (3, 7, 28 dias), para diferentes relações a/c e temperaturas de cura.

Pastas de cimento portland que contém adições como "silica fume", cinza volante e escória de alto forno apresentam significantes reduções na permeabilidade, comparadas com pastas sem adições /41/. Verificou-se, também,

que a permeabilidade aumenta com a temperatura de cura e com a relação a/c /41/.

No caso de permeabilidade de gases, como o O_2 , o fluxo de gás atinge rapidamente as condições estacionárias, comparado com o fluxo de água, porém, as medidas de permeabilidade devem ser feitas com a amostra a seco. Os métodos de secagem, provavelmente, provocam alterações na estrutura de poros em relação às condições de saturação, resultando em diferentes valores de permeabilidade /41/.

- Absorção

A absorção é um processo físico pelo qual a matriz retém água nos poros e condutos capilares. A absorção é medida, normalmente, por secagem da amostra até o peso constante, e em seguida, por imersão em água, determinando-se o acréscimo de massa, expresso em % da massa seca /40/.

- Capilaridade

A capilaridade é a propriedade que o material tem de absorver e reter líquidos sob efeito de pressão capilar. Essa propriedade depende da tensão superficial do líquido, e da molhabilidade do líquido na parede dos capilares.

- Penetrabilidade e difusão de íons

A análise da penetrabilidade, difusão e saída de íons em pastas de cimento é diferente da permeabilidade de gases ou líquidos, embora estejam relacionadas.

A avaliação da difusividade é um campo bastante complexo, pois a abordagem, partindo da lei de Fick, em termos de gradiente de concentração, deve ser modificada, levando em conta a adsorção na estrutura interna, os equilíbrios químicos, com formação e desaparecimento de compostos, e a variação espacial e temporal do sistema de poros.

Existem poucos estudos na literatura sobre difusão de íons em pastas de cimento saturada com água /41/. Alguns resultados, porém, mostraram que:

.. a difusão do íon Cl^- combinado com cátions divalentes é maior do que combinado com cátions monovalentes, e diminui na seguinte ordem: $D_{Cl^-} (MgCl_2) \geq D_{Cl^-} (CaCl_2) >$

$D_{Cl^-} (LiCl_2) > D_{Cl^-} (KCl) > D_{Cl^-} (NaCl)$;
 .. o Cl^- se difunde 10 a 100 vezes mais rápido que o SO_4^{2-} , sendo que a taxa de difusão do sulfato parece ser dependente do pH da solução e da formação de etringita;

.. a energia de ativação para o processo de difusão do cloreto, em pastas de cimento portland endurecida, é muito maior do que os valores característicos de difusão do cloreto em soluções eletrolíticas normais; isto parece indicar que o processo governado a difusão, em pastas de cimento, envolve alguma forma de interação de superfície; a magnitude da difusividade é, praticamente, da mesma ordem para pastas com

relação a/c, de 0,4 e 0,5; mas para 0,6 o valor foi menor. A difusão do cloreto é fortemente influenciada pela composição do cimento. Cimento contendo adições de escória ou cinzas volantes, mostraram uma menor taxa de difusão a 25 °C, comparados com pastas de cimento portland comum /42/.

.. células de difusão utilizando Cs^{137+} para seguir a difusão, indicaram que o coeficiente de difusão intrínseco tem uma forte dependência com a relação água/cimento, conforme indicado na figura 16 /41/.

- Lixiviação de radionuclídeos

Independente do aspecto radioativo, é necessário compreender o comportamento químico do rejeito, dentro da matriz, para poder interpretar os resultados de lixiviação e convergir na direção da segurança.

Entre os parâmetros importantes tem-se:

.. a solubilidade relativa dos componentes conforme pode ser verificado na tabela 10, embora nem sempre seja tão simples transformar, concomitantemente, os diferentes radioisótopos numa forma menos solúvel (ex. $CsNO_3$, $SrSO_4$, $Co(OH)_2$)¹⁸;

.. a natureza da matriz de cimento. Estudos acelerados, para avaliar a adsorção de K no gel de CSH, utilizaram-se de traçadores de Cs e verificaram que altas relações de C/S no gel tobermorítico não adsorve significativamente o Cs, e que a adsorção aumenta, rapidamente, à medida que a relação C/S diminui. A explicação, da adsorção do K, é feita em termos de cargas das partículas coloidais: a carga é positiva em superfícies com alta relação C/S; enquanto que, a carga é neutra ou negativa à medida que a relação C/S diminui, atuando, então, as forças de Van der Waals ou quimisorção, respectivamente, com o correspondente aumento de sorção do K /33/. Infere-se, a partir daí, que é necessário procurar o clínquer adequado (predominância de C_2S ao invés de C_3S);

.. a possibilidade de reações químicas entre os componentes do rejeito e os produtos de hidratação do cimento, ou mesmo o comportamento desses componentes frente às condições básicas da matriz de cimento;

.. a permeabilidade relativa das diferentes matrizes: verificar o papel da porosidade capilar, resultante da relação a/c empregada na dosagem, e os métodos de adensamento, de modo a minimizar a formação de poros;

.. para rejeitos mistos¹⁹, avaliar cuidadosamente o impacto químico e o impacto radioativo, uma vez que o elemento radioativo, considerando sua cadeia de decaimento, deverá se transformar em elemento estável; porém, os compostos químicos permanecerão indefinidamente.

18) O Cs, Sr e o Co representam elementos típicos gerados por fissão nuclear e ativação em reatores.

19) Rejeitos mistos - aqueles que são radioativos e quimicamente perigosos, de acordo com regulamentação americana /43/.

Tabela 10 - Solubilidade do céσιο, estrôncio e cobalto /44/

Compostos	solubilidade g/100 cm ³	solubilidade relativa
Hidróxidos		
CsOH	395,5 ¹⁵	1,0 E+6
Sr(OH) ₂	0,41 ⁰	1,0 E+3
Co(OH) ₂	0,00032 ⁰	1
Nitratos		
CsNO ₃	9,16 ⁰	1
Sr(NO ₃) ₂	40,10 ⁰	4
Co(NO ₃) ₂	133,80 ⁰	15
Sulfatos		
Cs ₂ SO ₄	167 ⁰	1500
SrSO ₄	0,0113 ⁰	1
CoSO ₄	36,2 ²⁰	320

o subscrito indica a temperatura na qual a solubilidade foi determinada.

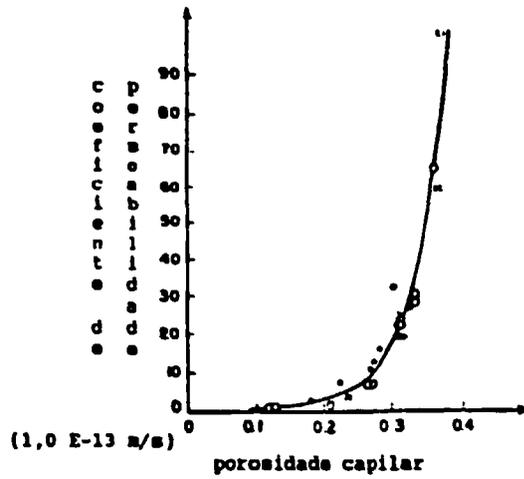


Fig. 14 - Relação entre permeabilidade e porosidade capilar para pasta de cimento. Diferentes símbolos representam diferentes cimentos /35/

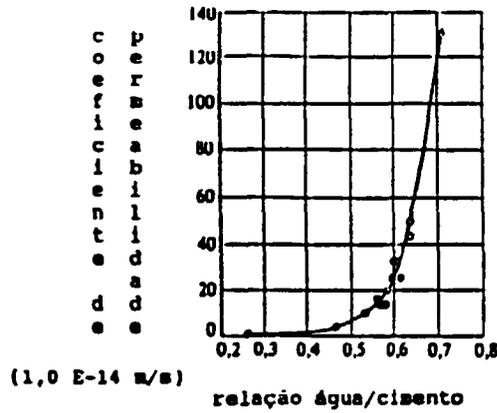


Fig. 15 - Permeabilidade X relação a/c para pasta de cimento curada (93% do cimento hidratado /40/

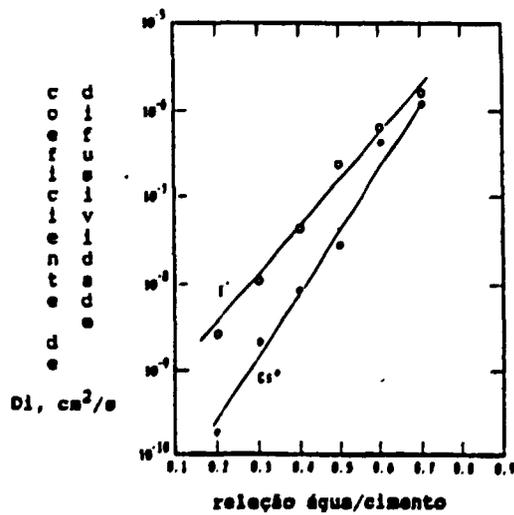


Figura 16 - Coeficiente de difusão intrínseco para o I^- e Cs^{+137} , medidos em função da relação água/cimento a 30°C /41/

5.6 - VARIAÇÕES VOLUMÉTRICAS

A importância do conhecimento das deformações deve-se à possibilidade de formações de fissuras, que é caminho aberto às agressões por agentes exteriores, podendo comprometer a estabilidade e durabilidade da matriz.

De um geral, observando a literatura, nota-se que não há uma sistematização da nomenclatura, descrevendo as deformações. Além disso, as interfaces, entre um e outro tipo de fenômeno, não estão bem definidas. Existem mecanismos que ocorrem simultaneamente, como a sedimentação durante a fase plástica, ou a retração por desidratação, onde as transformações ocorrem em condições de secagem.

As causas podem estar ligadas ao sistema poro-água, às reações químicas ou mesmo à aplicação de cargas. O que induz a um estado de tensão interior que, para ser aliviado, pode levar à formação de fissuras ou trincas, caso a resistência à tração do material seja menor que as tensões de tração geradas.

As variações dimensionais aparentes das pastas, argamassas ou concretos, observadas desde o final do adensamento até o estado limite de equilíbrio com o ambiente, na ausência de qualquer tensão aplicada, abrangem a retração e a expansão. Em geral, esses fenômenos são traduzidos a partir da medida de deformação numa dada direção, comparada com a dimensão antes da deformação /45/.

J. Baron /46/ distingue cinco fases sucessivas de deformação da pasta de cimento: a sedimentação, a retração inicial (também chamada de retração plástica), a expansão, a retração secundária e a retração a longo prazo. Os principais fatores, agrupados em cinco grandes categorias, que influenciam uma ou outra das quatro fases de contração da pasta, estão indicados na tabela 10.

A sedimentação corresponde ao assentamento dos componentes da pasta, sendo observada entre o período de indução e o início de pega. É decorrente da ação da gravidade, podendo ser provocada por outros fatores tais como vibração prolongada, dosagem excessiva de água, presença de certos eletrólitos (aditivos). Traduz-se por uma contração vertical.

A retração inicial e a retração a longo prazo são conseqüências da evaporação de água interna, se manifestando, inicialmente, nas vizinhanças da superfície exposta. A expansão e a retração secundária estão ligadas à hidratação, sendo também conhecidas como retração autógena.

Tabela 11 - Classificação das cinco grandes categorias dos principais fatores que influenciam a contração da pasta de cimento /46/

FASES	Sedimentação	Retração inicial	Expansão ¹	Retração secundária	Retração a longo prazo
CATEGORIAS					
lançamento e adensamento	gravidade/vibração prolongada	-	-	-	-
geometria da peça	profundidade do concreto fresco	-	-	-	distância da face exposta
duração	antes da pega	durante a pega	-	-	p/atingir equilíbrio f(dimensões) cm - meses dm - anos m - séculos
meio ambiente	-	umidade relativa	-	umidade relativa	umidade relativa
material	estabilidade da suspensão ²			cinética da hidratação	superfície específica do cimento hidratado

1 - apenas para memorização.

2 - influência entre o cimento e os grãos finos inertes.

A) - Variações volumétricas às primeiras idades

- Retração inicial ou retração plástica

É devido à perda de água de amassamento por evaporação²⁰, por absorção pelos agregados ou outros fatores como absorção pelas formas. A baixa umidade relativa, a velocidade do ar e temperaturas da matriz superior a do ambiente são causas que provocam uma rápida evaporação de água superficial /45/. No caso da velocidade de evaporação superar aquela com que a água chega a superfície, por exudação, ocorrerá a fissuração. A figura 17 apresenta um gráfico para determinação da tendência à fissuração do concreto, devido à evaporação de água, antes da pega /28/.

Em geral, para evitar um processo anormal de hidratação e endurecimento, recomenda-se não concretar acima de 40 °C, de modo a prevenir a excessiva evaporação; como precaução, pode-se executar o resfriamento dos agregados e da água, ou adição de gelo, como no caso de concreto massa. No caso de temperaturas baixas, recomenda-se não concretar abaixo de 4 °C /28/.

- Retração capilar

Wittmann /37/ propõe, para as primeiras horas, o mecanismo de retração capilar. A água (nos espaços capilares próximos à superfície), à medida que a superfície vai secando, forma um menisco e fica sob pressão capilar. Esta pressão resulta em uma força atrativa entre as paredes dos capilares, ou entre as partículas separadas pelo líquido capilar. Se este processo não for excessivo, as fissuras formadas podem levar a compactação do concreto fresco.

20) Notar que a água, além de estar numa porcentagem menor em relação à quantidade de cimento, terá uma grande tendência à evaporação, pois a capacidade calorífica da água, de 1 cal/g, é muito pequena perto do calor liberado nas reações de hidratação, 80 - 100 cal/g de cimento

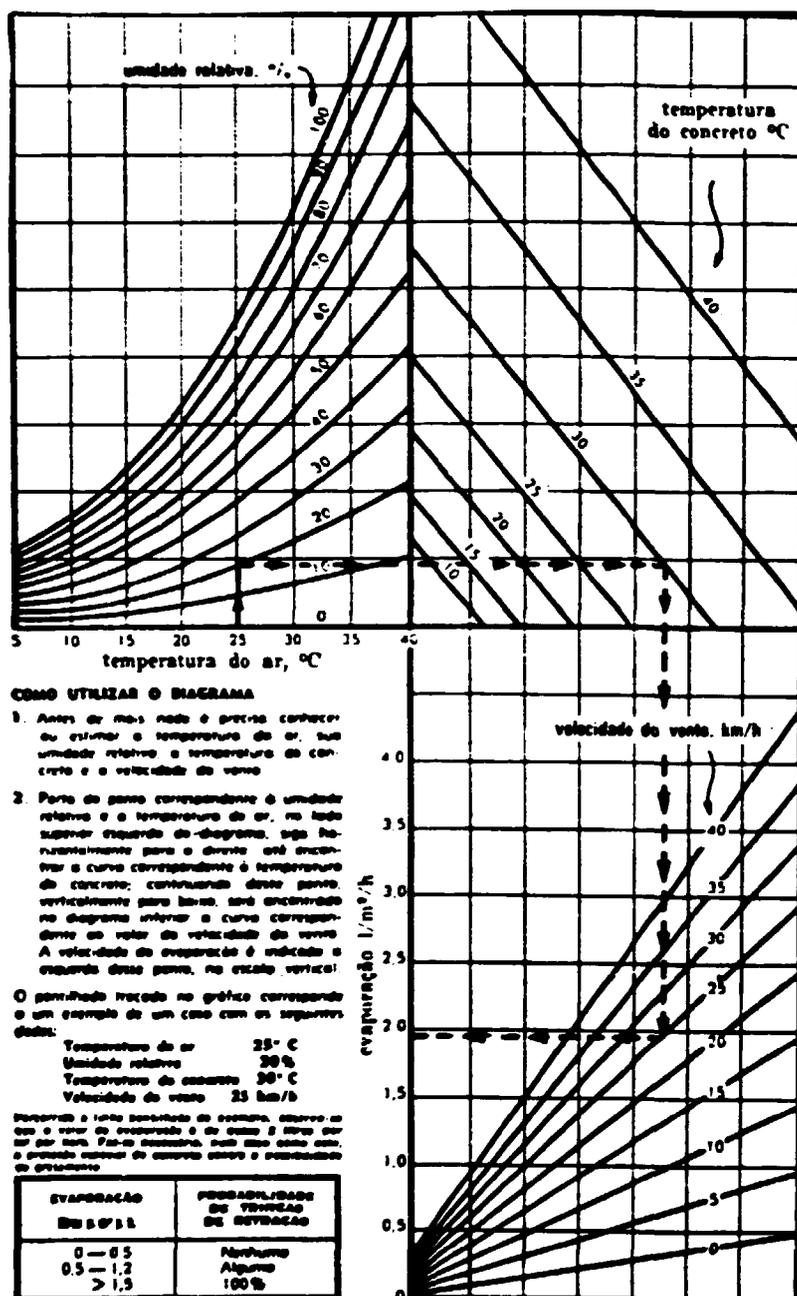


Figura 17 - Gráfico para verificar a tendência à fissuração do concreto /28/

- Retração hidráulica

Em tecnologia do concreto, é bastante citado este tipo de retração, que ocorre nas primeiras idades. Está associada à movimentação de líquido no sistema, à saída de água do concreto conservado ao ar não saturado e, às diferenças de comportamento entre os componentes: o cimento que se hidrata ocupando espaços da água, os agregados minerais que impedem esta movimentação, e a movimentação e evaporação de água. A influência mais importante é devida ao agregado, que restringe a retração que ocorreria com a pasta.

A relação entre a retração do concreto (S) e a retração da pasta pura (So), proposta por Pickett em 1956, depende do teor de agregados (g) e é dada por /29,40/:

$$S = S_o (1-g)^x$$

onde:

S = retração do concreto ou argamassa;

S_o = retração da pasta de cimento;

g = volume de agregado por unidade de volume do concreto ou da argamassa;

x = uma constante que depende da constante elástica da pasta e agregado.

Os valores de x, obtidos experimentalmente, vão de 1,2 a 1,7, sendo as variações devidas ao alívio de tensões na pasta de cimento por efeito da fluência. Essa equação representa bem o efeito restritivo da areia sobre a retração da pasta, para uma série de argamassas. Argamassas preparadas com 50% de areia e 50% de pasta (em volume) apresentam uma retração correspondente a um terço da retração da pasta, conforme pode ser verificado na figura 18 (resultados típicos para x = 1,7).

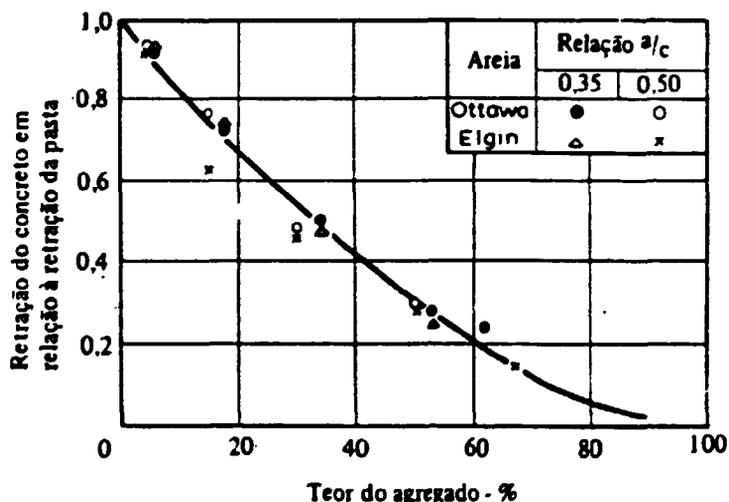


Figura 18 - Influência do teor de agregado (em volume) sobre a relação entre a retração do concreto e da pasta pura /40/

B) - Variações volumétricas autógenas

As variações autógenas dizem respeito, exclusivamente, às reações químicas que envolvem a pasta aglomerante ao longo do tempo, sem troca de umidade ou qualquer outra influência externa.

Dentro deste escopo, uma classificação bastante interessante é a de H. Wittman /37/, que dentro do termo - retração química - engloba vários mecanismos de retração ou expansão, onde todas as mudanças de volume são causadas por reações químicas. Nem todos os mecanismos de retração química podem ser relacionados diretamente com as dilatações observadas macroscopicamente. Em alguns casos, a variação de volume resulta em aumento ou diminuição de porosidade.

Entre os mecanismos de retração química têm-se:

- retração por hidratação;
- retração térmica;
- retração por desidratação;
- expansão por cristalização;
- retração por carbonatação;
- retração por conversão.

- Retração por hidratação

Praticamente, todas as reações químicas são seguidas por variações de volume:



Quando os principais constituintes do cimento portland reagem com a água, ocorre uma mudança de volume característica, com uma redução de cerca de 7% no volume total, ou seja:



A variação de volume devido à hidratação do cimento é proporcional ao grau de hidratação. Antigamente, a retração por hidratação e a retração capilar não eram claramente separadas. As fissuras apresentadas pelo concreto nas duas primeiras horas têm como causa verdadeira a retração capilar, pois o grau de hidratação é muito pequeno e a retração por hidratação é desprezível.

- Retração térmica

As reações de hidratação do cimento são exotérmicas e o calor liberado depende da composição química do cimento. O calor de hidratação para os principais componentes do cimento estão apresentados na tabela 6. Com a hidratação ocorre a elevação de temperatura da matriz. Essa elevação será tanto maior quanto menores forem as facilidades de dissipação de calor. À medida que o volume envolvido começa a preponderar sobre a superfície exposta, torna-se mais lenta a dissipação do calor gerado, podendo a temperatura atingir níveis comprometedores. Com a diminuição da taxa de hidratação, ao longo do tempo, a temperatura decresce e, como consequência, o espécime sofre uma retração térmica, que pode causar sérias fissuras. As medidas empregadas para atenuar o gradiente de temperatura, entre a temperatura de pico e do

ambiente, envolvem a redução no consumo de cimento, o emprego de cimento com baixo calor de hidratação (aumento no teor de C_2S), resfriamento dos agregados, utilização de gelo, etc.

- Retração por desidratação

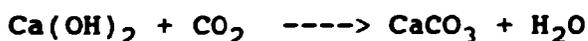
Corresponde a variação de volume devido a perda de água de hidratação sob condições de secagem²¹. Alguns produtos de hidratação não são estáveis frente à diminuição de umidade relativa, sendo que fases bem cristalizadas perdem alguma água de hidratação, em valores bem precisos de umidade relativa, enquanto que, para partículas coloidais, ocorrem em uma faixa ampla de umidade relativa.

- Expansão por cristalização

Durante a hidratação, são formados produtos coloidais e fases bem cristalizadas. Uma vez formado o arcabouço sólido, qualquer crescimento cristalino posterior é impedido criando uma pressão interna. A pressão pode causar moderada expansão do concreto. Sob condições normais, a retração por secagem compensa este tipo de expansão. Os teores de cal livre e de periclásio são controlados para evitar a expansibilidade da matriz, após a sua formação.

- Retração por carbonatação

O hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento é um composto meta-estável, e pode reagir com o CO_2 do ar ambiente de acordo com a seguinte reação:



Sob condições normais, a carbonatação ocorre somente na superfície. A água liberada evapora e, no estado final, a reação é acompanhada por diminuição de volume. Dependendo da qualidade do concreto, o grau de carbonatação pode variar de vários milímetros a vários centímetros.

- Retração por conversão

Algumas fases da pasta de cimento hidratado, especialmente os aluminatos hidratados, sofrem uma lenta transição (conversão) para uma fase mais estável. Esse é o principal mecanismo de retração química, mais precisamente chamado de retração por conversão, em cimentos de alta alumina.

21) Isto ilustra bem um tipo de interface entre a retração química e o meio ambiente, comprometendo a definição proposta para variação autógena.

C) - Retração por secagem (ou expansão por molhagem²²⁾)

Essa retração é definida como a mudança de volume de um sistema inerte coloidal, à medida que o seu conteúdo de umidade é alterado. Nesse caso, todas as reações químicas são consideradas desprezíveis. Os produtos de hidratação da pasta de cimento endurecida, no estado seco, são designados por xerogel. Em regiões de baixa umidade relativa, a energia superficial do xerogel é alterada por adsorção de filmes de água. Em 25% de u.r. ocorre a adsorção de uma monocamada de água. A equação de Bangham (5.1) prediz a relação linear entre a expansão por molhagem (ou a retração por secagem) e a variação da energia superficial.

$$\Delta L/L = \lambda * \Delta \gamma \quad (5.1)$$

onde:

ΔL = variação de comprimento resultante

$\Delta \gamma$ = variação da energia superficial

λ = parâmetro função das propriedades do xerogel

A figura 20 apresenta a variação de comprimento do xerogel em função de: a) da pressão de vapor de água; b) da variação da energia superficial. Até 50% de umidade relativa a equação de Bangham representa uma boa relação, indicando que, em regiões de baixa umidade relativa, a variação da energia superficial, devido à adsorção de filmes de água, é o mecanismo dominante da retração por secagem. Isso tem sido demonstrado, experimentalmente, para diferentes xerogel. Em regiões de alta umidade relativa, o mecanismo proposto é outro, designado de "pressão de distorção"²³⁾, e que ainda está sendo estudado (a água nos capilares mais finos comporta-se diferente da água livre; a interação com a superfície do sólido impõe uma certa estrutura ao movimento da água, além disso, há a formação de uma dupla camada elétrica próximo à superfície; nas regiões mais estreitas a carga espacial - potencial zeta - cria uma força repulsiva; devido a essa peculiaridade da água nas regiões mais estreitas, a mesma exerce uma "pressão de distorção" na parede dos poros).

Outros pesquisadores propõem uma distinção entre os mecanismos de retração por secagem dos poros capilares e a retração resultante da secagem do gel.

Sob condições de secagem, a tensão de tração produzida nas zonas externas de secagem podem ultrapassar a resistência à tração do material, resultando na formação de fissuras ou trincas.

A retração por secagem, juntamente com outras de origem química, como a retração por carbonatação, é que irá predominar no comportamento da conjunto a longo prazo, em resposta às influências do ambiente, como variação de temperatura, umidade relativa, presença de gases, etc.

22) O termo em inglês é "wetting swelling"

23) O termo em inglês é "disjoining pressure".

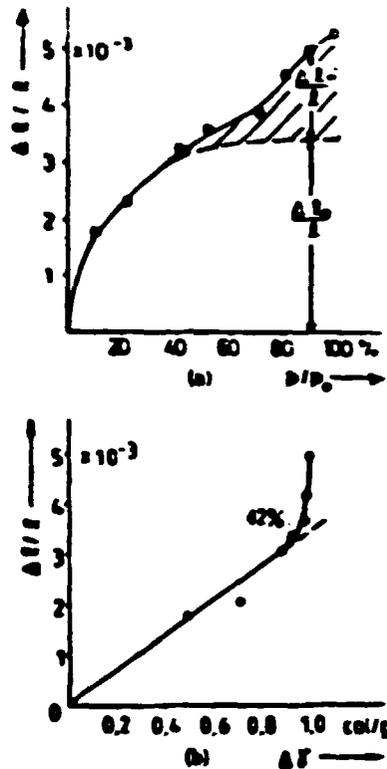


Figura 19 - Variação de comprimento da pasta de cimento endurecida em função de: a) unidade relativa e b) energia interfacial /32/

D) - Fluência ou deformação lenta

É um fenômeno a ser estudado, com mais detalhes, sobretudo para as estruturas de engenharia. Compreendem as variações volumétricas na presença de carga (tensão) aplicada. A fluência pode ser subdividida em:

- fluência instantânea
- fluência a longo prazo

A fluência instantânea é causada pela tensão induzida por movimento e redistribuição de água na estrutura de poros da pasta de cimento endurecida. A fluência a longo prazo é consequência do deslocamento de partículas de gel, com alguma extensão dentro da estrutura do gel, devido à alta concentração de tensão.

E) - Considerações finais

O concreto é um material heterogêneo: enquanto as retrações e expansões ocorrem na matriz de cimento, a maioria dos agregados não sofre influência drástica com a temperatura e umidade relativa, além de restringirem o comportamento da pasta.

Apesar da distinção dos mecanismos de retração e fluência, muitas vezes as deformações observadas macroscopicamente não podem ser relacionadas diretamente com os mecanismos correspondentes, pois ocorrem simultaneamente. Além disso, outros fatores como a influência da geometria, alívio de tensão por fluência, e outros mecanismos aparentes devem ser levados em consideração.

De qualquer forma, para um elemento de volume, a deformação dependerá do estado de tensão existente, que é resultante da distribuição de tensão interna, de carga externa, temperatura, umidade relativa, grau de hidratação, entre outros fatores.

Em termos de qualidade do produto imobilizado, é importante considerar que:

- as variações volumétricas do concreto < da argamassa << da pasta;
- o gel de CSH, como qualquer outro material coloidal hidrófilo, responde a todos os estados de umidade, através de retração e expansão;
- na presença de cargas aplicadas, os poros de compactação e os vazios de exudação são parâmetros importantes na formação e propagação de fissuras; já, na ausência de cargas aplicadas as pastas concentram a formação de fissuras;
- embora seja baixíssima permeabilidade do gel de CSH e de pasta com porosidade capilar reduzida, a formação de fissuras e trincas levam à exposição de maiores áreas superficiais. A partir daí, os mecanismos de difusão podem adquirir mais ênfase na liberação de radionuclídeos para o meio ambiente.

Assim, para cada tipo de rejeito, dependendo da relação volume do rejeito/volume da embalagem, da dissipação de calor, etc., o programa de controle de processo deverá posicionar-se entre:

- "pastas radioativas" - com menor volume final, menor peso, porém, com maior possibilidade de retração, formação de fissuras, e comprometimento da qualidade e durabilidade do rejeito imobilizado;
- "argamassas ou concretos radioativos" - com maior peso e volume final, maior quantidade de componentes "inertes", porém, com menor possibilidade de retração e comprometimento da qualidade do produto final.

5.7 - CONSIDERAÇÕES SOBRE DE DURABILIDADE

Este é um capítulo importante, na problemática de disposição final, que deve ser considerado a partir do condicionamento. A durabilidade expressa o comportamento do rejeito imobilizado e respectivas embalagens sob a ação de agentes agressivos, quer esses exerçam uma ação mecânica, física, química ou biológica. A nível interno, é necessário considerar as possíveis reações, entre o rejeito e a matriz à base de cimento, além dos efeitos da radiação.

Devido à ausência de informações, na literatura, quanto a essa questão, as principais considerações, aqui apresentadas, foram inferidas a partir de resultados disponíveis na literatura sobre tecnologia do concreto.

Algumas informações podem ser aplicadas não apenas à matriz de imobilização de rejeitos radioativos, mas também, aos resíduos industriais perigosos, imobilizados em cimento, aos containers de concreto utilizados como embalagens, ou mesmo às estruturas de engenharia presentes no repositório.

Os requisitos para disposição final ainda não estão estabelecidos no Brasil. Entretanto, de acordo com o 10 CFR61 /4/ os rejeitos de nível baixo, para serem dispostos no solo, são agrupados em três classes (A,B e C), em função do nível crescente de atividade. Para certos radionuclídeos, predispostos à migração, pode ser estabelecido um inventário máximo, baseado nas características do local de disposição, de modo a limitar a exposição potencial. Os rejeitos de maior nível ou containers devem ser projetados para serem estáveis, isto é, manter as propriedades físicas globais e identidade por um período de 300 anos. A estabilidade tem como objetivo garantir que o rejeito não degrade estruturalmente e afete a estabilidade global do local através de "slumping", colapso ou outra falha na unidade de disposição e, assim, leve à infiltração de água. A estabilidade é, também, um fator limitante na exposição de pessoas intrusas, uma vez que permite um rejeito identificável e não dispersivo.

De modo a dar subsídios à compreensão da durabilidade e suas interfaces, é necessário considerar:

- dados iniciais relativos à matriz à base de cimento: composição, propriedades, condição de cura, idade no momento do ataque, etc.;

- os parâmetros relativos à influência do meio ambiente: tais como temperatura, umidade, pressão, permeabilidade do meio ambiente, qualidade da água, presença de substâncias agressivas, concentração, tipo de contato, frequência e duração da exposição, qualidade do ar e outras influências particulares do meio;

- características da deterioração: degradação, erosão, rachaduras, fissuras, trincas, exfoliação, fragmentação, amolecimento, manchas, escarificação, cristalização e outras;

- exames e teste em laboratórios: inspeção visual, análise química, análise térmica, análise de raio X, microscopia (ótica ou eletrônica), testes mecânicos, análise

gravimétrica, e outros, além da elaboração de um programa de ensaios de longa duração.

Nesse trabalho, adotou-se a seguinte classificação dos agentes agressivos:

- mecânico: abrasão, choques, vibração e fadiga;
- físico: variações volumétricas (retração/expansão, reações químicas internas e congelamento/degelo) e ação do fogo;
- químicos: ácidos, águas sulfatadas, águas do mar, águas carbônicas, águas puras, gases, esgotos, etc.;
- intrínsecos: interação rejeito/matriz, reação álcali-agregado;
- biológicos: microorganismos (bactérias, etc.);
- físico-químico: corrosão de embalagens, corrosão de armaduras.

A) - Fatores mecânicos

Do ponto de vista mecânico, fatores associados à abrasão, choques, vibração e fadiga são de importância secundária, tendo em vista as condições esperadas na disposição final. Apenas o choque deve ser avaliado em função das condições previstas no transporte. De qualquer forma, as normas de transporte prevêem testes para demonstrar a habilidade da embalagem resistir as condições normais de transporte /13/.

B) - Fatores físicos

Do ponto de vista físico é necessário considerar:

- Variações volumétricas que podem ser resultantes de:
 - . Retração e expansão, abordadas no item 5.6;
 - . Reações químicas internas, provocando expansão (hidratação da cal livre, do periclásio e reações álcali-agregado);
 - . Congelamento e degelo

O sistema de poros da pasta de cimento endurecida pode estar parcialmente ou completamente preenchido com água, dependendo da umidade relativa do ar. Em temperaturas suficientemente baixas, a água congela nos poros, e, se considerarmos que o gelo é formado com um aumento de volume de cerca de 9 % maior que a água, ocorre uma tensão local, produzindo a expansão no poro preenchido com água, o que pode causar falhas na pasta /29/.

A quantidade de água que congela nos poros capilares depende da temperatura, e aumenta com a relação a/c. Os capilares, na pasta, apresentam uma ampla faixa de tamanho, e o comportamento da água, nos capilares, está sujeito às forças de superfície, resultando numa maior dificuldade de congelamento quanto menor o capilar. Assim, a água em capilares maiores congela numa temperatura um pouco

abaixo do ponto usual de congelamento da água, sendo que, progressivamente, quanto menor o capilar, menor a temperatura em que ocorrerá o congelamento, até que finalmente, em poros tão pequenos como os poros de gel, a água não congela. A introdução de agentes incorporadores de ar na mistura, produzindo um grande número de pequenas bolhas, veio como solução para acomodar o volume adicional necessário durante o congelamento. Tal questão é normalizada por requisitos da ASTM C260, para dotar ensaios de concreto padrão de boa resistência ao congelamento/degelo /47/.

Esta é uma questão importante, e que deve ser estudada, mais detalhadamente, do ponto de vista de disposição final, sobretudo, para regiões de climas frios, pois os ciclos de congelamento/degelo podem conduzir, pelo mecanismos de microfissuras, à destruição do material.

- Ação do fogo

Qualquer produto à base de cimento, se for mantido, permanentemente, exposto ao calor, sofre considerável perda de resistência e uma gradual degradação em temperaturas inferiores a 600 °C. Com o aumento de temperatura, uma série de reações pode ocorrer, como a perda de água do hidróxido de cálcio, a 400 - 450 °C, a expansão do quartzo (principal constituinte das areias) a 573 °C. Até 300 °C a perda de resistência é pequena, mas a 500 °C pode ser da ordem de 50% ou mais /48/.

No campo nuclear, é necessário considerar, com mais detalhes, certas aplicações como a utilização de concreto contendo agregado calcário em reatores, ou mesmo de cimento que contém calcário, conforme permitido pela norma brasileira. Em caso de acidentes, as altas temperaturas atingidas no reator e consequente interação "núcleo-concreto" irão produzir considerável quantidade de gases (CO₂) devido à decomposição do calcário, favorecendo a velocidade de escoamento do núcleo fundido no concreto /49/.

C) Ataque Químico

Como a maioria dos produtos de hidratação são compostos alcalinos de cálcio, a pasta de cimento está sujeita à deterioração química, quando exposta a ambientes ácidos. É necessário, porém, lembrar a importância de outros fatores, como a permeabilidade (poros capilares, vazios de exudação, poros de compactação, etc.) que favorecem a penetração de fluidos agressivos. Do ponto de vista ambiental, é necessário considerar as características atmosféricas, do solo, e da água na região do repositório.

O ataque químico necessita de água, ou no mínimo de umidade, para ocorrer; muitos dos diferentes meios agressivos são principalmente líquidos: água de solo, águas superficiais, águas do mar, efluentes industriais, etc., contendo ácidos, sulfetos, sulfatos, cloretos, e, em geral, sais de Na, K, Ca, Mg, NH₄, etc., ou mesmo compostos orgânicos /50/. O ataque químico pode ser caracterizado pelo processo de alteração envolvido, ou pelo efeito nocivo resultante /51/, conforme indicado abaixo. A taxa e a

extensão da deterioração dependem da natureza e concentração das substâncias em solução, da temperatura e pressão da solução, do tipo de contato e também da qualidade do produto solidificado.

1º) processo de alteração envolvido:

- O - nenhum;
- A - dissolução dos componentes sólido;
- B - transformação dos componentes sólidos (troca de íons, transformações polimórficas, etc.);
- C - formação de compostos expansivos;
- D - reações com agregados;
- E - corrosão (armadura, embalagens);
- X - desconhecido.

2º) efeitos nocivos resultantes:

- O - nenhum;
- K - deformação;
- L - fissuras;
- M - perda de peso;
- N - perda de resistência;
- P - perda de alcalinidade;
- R - enfraquecimento do reforço;
- S - alteração de cor;
- X - outros.

A tabela 12, abaixo, apresenta alguns exemplos desta interação.

Tabela 12 - Interação de alguns agentes químicos sobre o concreto /51/

Agentes químicos	Processo	Efeitos possíveis
fosfato monosódico(NaH_2PO_4)...	O	O
óleo mineral.....	X	Ons
cloreto de cálcio:		
CaCl_2 .diluído.....	Oe	Olsr
CaCl_2 .concentrado.....	CE	LR
ácido sulfúrico diluído.....	Ac	Mk
ácido clorídrico diluído.....	AE	MR
anidrido carbônico:		
CO_2 . na água.....	A	Mp
CO_2 . gas.....	B	F
gordura animal.....	B	Np
sol. cloreto de amônia- NH_4Cl ..	BE	NPR
sol. sulfato de cálcio- CaSO_4 ..	C	L
sol. sulfato de magnésio- MgSO_4 ..	CB	LN
sol. hidróxido de sódio- NaOH	Db	Kn
sol. cloreto de sódio-conc.....	Ed	Rk
vapores de HCl (incêndio-PVC)...	E	r

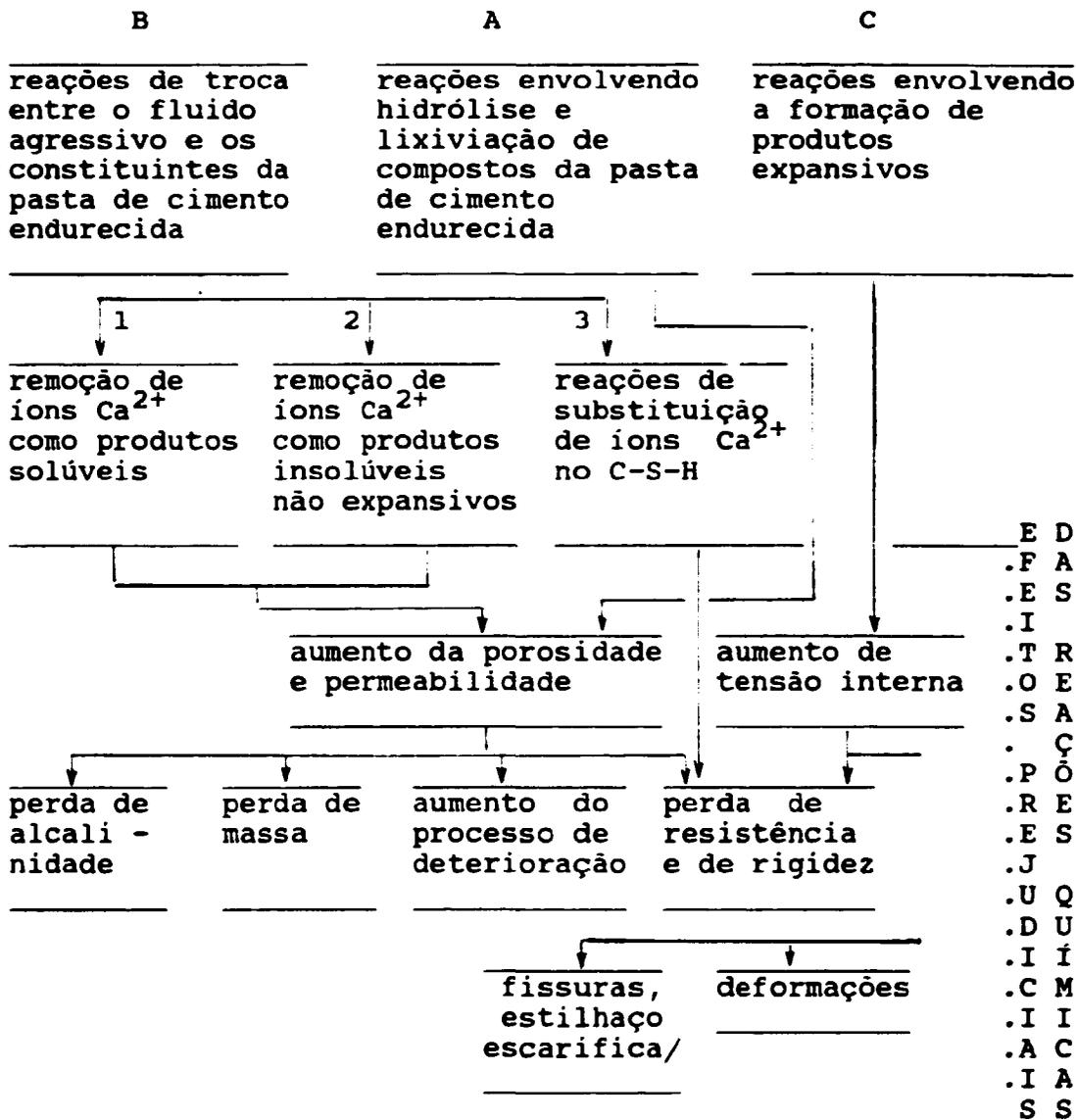
OBS - As letras maiúsculas são utilizadas para os processos e efeitos principais, enquanto que as minúsculas para os efeitos secundários, fracos, ou possíveis.

Algumas informações sobre consequências, de outros agentes químicos que não constam da tabela 12, podem ser encontradas na publicação sobre durabilidade da ACI /47/.

A figura 20 apresenta, esquematicamente, um diagrama de bloco da deterioração da matriz à base de cimento por ataque químico.

Figura 20 - Deterioração da matriz à base de cimento por ataque químico /51/

DETERIORAÇÃO DA MATRIZ À BASE DE CIMENTO POR ATAQUE QUÍMICO



Exemplos: B1 - soluções ácidas formando cloreto de cálcio, acetato de cálcio, etc.;

B2 - soluções de ácido oxálico e seus sais formando oxalato de cálcio.

B3 - ataque prolongado de água do mar pode enfraquecer o C-S-H por substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} .

A - água pura pode atacar o $Ca(OH)_2$ (solubilidade de 1,7 g/L a 20 °C) e o C-S-H.

C - ataque do sulfato formando gesso e etringita; reações álcali-agregado; corrosão do aço no concreto.

Em linhas gerais temos:

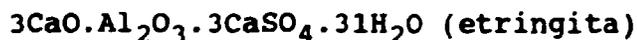
- Ácidos

Os ácidos podem dissolver certos compostos básicos da matriz de cimento, formando compostos solúveis que podem ser lixiviados, aumentando a porosidade, ou mesmo formar compostos insolúveis, dependendo das condições. De um modo geral, a matriz à base de cimento não é resistente a soluções de ácido forte, como o ácido sulfúrico, sulfuroso, hipoclorídrico, nítrico, bromídrico, fluorídrico e poderá ser destruída por contato prolongado; embora não na mesma extensão, soluções mais fracas (< 1%), também atacam, porém, mais lentamente. Numa primeira aproximação, uma acidez representada por pH de 5,5 a 6,0 pode ser considerada o limite prático de tolerância para um concreto de boa qualidade, embora o pH não seja um bom critério para agressividade de ácidos /47/.

- Águas sulfatadas

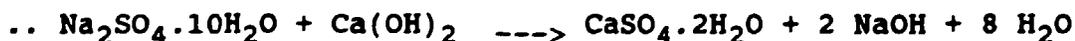
Os sulfatos são os elementos mais agressivos à matriz de cimento e podem, dependendo das condições, levar à desagregação total, ao final de um certo tempo. Os principais sulfatos, tais como os de Ca, Mg, K, Na e NH₄, são encontrados na água do mar, em muitas águas subterrâneas e em alguns efluentes industriais. Assim temos:

. o sulfato de cálcio: reage com o aluminato de cálcio hidratado formando um sal, o sulfoaluminato tricálcico hidratado (a etringita) que por sua ação destrutiva sobre o concreto foi denominado por Michaelis de "bacilo do cimento" /28/:

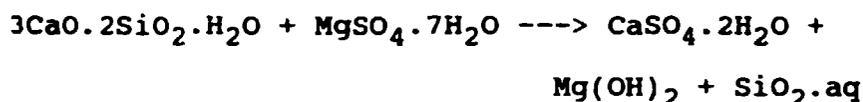


A reação é acompanhada por expansão (uma vez que o produto formado apresenta um volume maior do que o dos componentes em reação), causadora de fissuras com consequente destruição do material.

. o sulfato de sódio: reage com o Ca(OH)₂ formado na hidratação do cimento, produzindo gesso, CaSO₄·2H₂O, podendo, também, reagir com o aluminato hidratado formando etringita:



. sulfato de magnésio - é mais agressivo que o sulfato de cálcio pois ataca, além do aluminato hidratado, o gel CSH, formando mais gesso, hidróxido de magnésio insolúvel e sílica gel:



Adicionalmente, a etringita é instável em presença de sulfato de magnésio e a reação pode continuar levando à formação de mais gesso. A tabela 13 apresenta o grau de deterioração do concreto com a proporção de sais presentes na água ou no solo /52/.

No caso de existir a possibilidade de a matriz à base de cimento estar sujeita à ação de solos ou águas sulfatadas, recomenda-se a utilização de cimentos com baixa proporção de aluminatos. A melhoria na resistência aos sulfatos também pode ser conseguida pela utilização de pozolana, ou mesmo pela substituição parcial do cimento por esses materiais. As pozolanas reagem com o Ca(OH)_2 livre e tornam inativas as fases que contêm alumina, embora seja necessário um tempo suficiente para permitir o desenvolvimento da atividade pozolânica antes da exposição aos sulfatos /28/.

Tabela 13 - Ataque por solos e águas sulfatadas /52/

grau relativo de ataque por sulfato	sulfato solúvel, SO_4 no solo (%)	sulfato em solução ppm*
desprezível	0.00 - 0.10	0.00 - 150
positivo	0.10 - 0.20	150 - 1000
considerável	0.20 - 0.50	1000 - 2000
severo	> 0.5	> 2000

* ppm - parte por milhão

- Água do mar

A degradação de pastas argamassas e concretos pela água do mar pode ser de natureza física, química ou mecânica, e depende da interface: completamente submersa ou na linha das marés.

Do ponto de vista físico e mecânico, o movimento contínuo das ondas, os choques das vagas e ciclos alternados de molhagem e secagem, provocando expansões e retrações, são fenômenos importantes e podem destruir o concreto, sobretudo se o mesmo for permeável, permitindo a penetração de soluções salinas. Se o componente estiver completamente imerso, o ataque será de natureza química e é bastante complexo. Apesar da grande quantidade de sulfato de cálcio e de magnésio presentes na água do mar, o ataque é um pouco diferente comparado com o de águas sulfatadas, devido a grande quantidade de cloretos, com formação de cloreto de cálcio, cloroaluminato de cálcio, entre outros.

- Águas carbonatadas

A maior parte das águas que se encontram na natureza contém, simultaneamente, gás carbônico e bicarbonatos solúveis de cálcio e magnésio. A principal causa de acidez em águas naturais é devida a presença de gás carbônico dissolvido e de ácido húmico /48/.

A formação dos bicarbonatos de cálcio, por exemplo, provém de terrenos calcários, onde a água, carregada de CO₂ absorvido do ar e da oxidação de matérias orgânicas contidas no solo, transforma o carbonato insolúvel em bicarbonato solúvel.

A quantidade de CO₂ contida na água, a uma dada pressão, varia com a temperatura. Assim, à pressão atmosférica tem-se /28/:

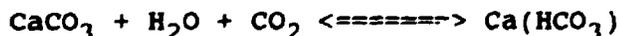
- . 1,713 litro de gás por litro de água a 0 °C
- . 1,194 litro de gás por litro de água a 10 °C
- . 0,878 litro de gás por litro de água a 20 °C

O CO₂ do ar em contato com o Ca(OH)₂, produzido na hidratação do cimento, forma carbonato de cálcio insolúvel:



O carbonato de cálcio formado como um depósito branco, na superfície, é denominado de eflorescência. A carbonatação do concreto resulta em um aumento da resistência e diminuição da permeabilidade, na medida em que o carbonato reduz os vazios do interior da pasta de cimento /40/.

Em presença de excesso de CO₂, porém, o carbonato pode se transformar em bicarbonato solúvel e, pode ser lixiviado (aumentando a porosidade):



Nem todo o gás carbônico dissolvido, porém, é agressivo, pois uma parte está combinada no bicarbonato solúvel e a outra parte, chamada "equilibrante", mantém-se em solução, garantindo a presença do bicarbonato e não está disponível para combinar-se com mais carbonato. Águas com

teores de CO_2 agressivo acima de 20 mg/L pode causar séria deterioração no concreto, em 20 anos ou menos /28/.

Os bicarbonatos dissolvidos na água, também ajudam o processo de carbonatação; pois reagem com o CH do cimento, dando origem ao carbonato de cálcio.

- Águas puras

Águas quimicamente puras, tais como água destilada, águas de chuvas (em regiões não poluídas) e águas de poços de regiões silicosas não contêm sais dissolvidos e, por isso têm a tendência de dissolver o Ca(OH)_2 formado na hidratação do cimento, tornando a matriz porosa e diminuindo-lhe a resistência. Há autores que asseguram ser a água pura mais nociva do que a que contém CO_2 livre porque age intensamente desde o primeiro contato /28/.

- Gases

. CO_2 - reage com os produtos de hidratação do cimento portland e, dependendo das condições, os resultados podem ser desejáveis ou indesejáveis. Se o CO_2 em concentração suficiente entrar em contato com o concreto fresco, a superfície exposta pode ser seriamente danificada, dependendo da concentração do gás, temperatura e umidade relativa. A reação do CO_2 com a matriz endurecida é bastante lenta, e, mesmo após muitos anos, pode afetar apenas a superfície exposta. O CO_2 reage com o Ca(OH)_2 formando carbonato de cálcio que pode aumentar a resistência do concreto por ataque de soluções químicas /47/.

. SO_2 - é um dos produtos de combustão do carvão, petróleo e muitos outros combustíveis. Quando seco, o gás praticamente não produz nenhum efeito sobre o concreto seco. O SO_2 , porém, combina diretamente com a água, produzindo ácido sulfuroso (H_2SO_3) e este ácido reage gradualmente com o oxigênio do ar, produzindo ácido sulfúrico (H_2SO_4); ambos são corrosivos ao concreto /47/.

- Esgotos

Esgotos domésticos não produzem efeitos prejudiciais em um bom concreto; porém, sob combinação de condições especiais, como alta concentração, baixa velocidade ou alta temperatura, poderá ocorrer a formação de sulfeto de hidrogênio, H_2S , como resultado da ação oxidante de bactérias, anaeróbicas, sobre compostos orgânicos ou inorgânicos contendo enxofre. O gás, em si, não produz nenhuma ação sobre o concreto; porém, sua subsequente condensação sobre a superfície úmida, acima da linha de água, conseqüente oxidação por bactérias aeróbicas, leva à formação de ácido sulfúrico que ataca o concreto.

Se o esgoto contém mais que 150 ppm de sais de sulfato, o ataque poderá ocorrer. Esgotos domésticos

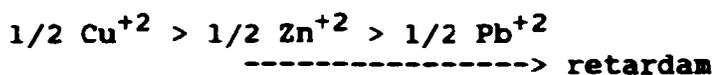
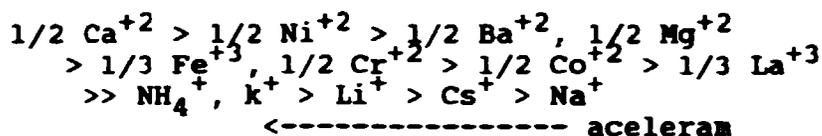
raramente contém esta quantidade de sais de sulfato, o que não ocorre em efluentes industriais, que também podem combinar outras condições /47/.

D) - Fatores intrínsecos

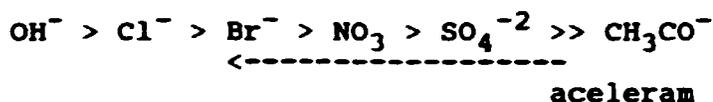
- interação rejeito/matriz

É um dos parâmetros mais importantes na durabilidade e que deve ser considerado a partir do condicionamento. Os rejeitos líquidos contém uma série de cátions e anions que são aceleradores ou retardadores da pega /18/:

cátions:



anions:



As correntes contém, também, outros retardadores de pega como os fluoretos, boratos e agentes complexantes orgânicos, tais como ácidos hidrocarboxílicos, ácidos cítricos, EDTA, etc. As ações desses compostos variam e são dependentes da concentração. Por exemplo, o nitrato é um acelerador de pega em pequenas concentrações, porém se torna um retardador em altas concentrações.

Assim, é difícil de prever, a priori, com base em análises químicas das correntes, qual o efeito do rejeito com uma mistura complexa de aceleradores e retardadores, na pega e desenvolvimento da matriz cimentante. Isso ressalta a importância do PCP de modo a definir, para cada tipo de rejeito, qual a dosagem a ser utilizada no processo, resultando num produto de boa qualidade.

Do ponto de vista radioativo, dependendo do tipo de radiação (alfa, beta, gama, produtos de fissão, etc), provavelmente, as consequências da radiação estão num maior ou menor grau, associadas às clássicas excitação e ionização de átomos e moléculas, podendo ser analisadas, inclusive, em termos de radiólise da água, considerando a energia transferida ao sistema. Algumas particularidades podem ocorrer, como, por exemplo, no caso da incorporação de água tritiada que, além de responder aos estados de umidade, após o decaimento do átomo do trítio, terá a formação de hélio dentro da estrutura, com as prováveis rupturas de algumas ligações.

- reação álcali-agregado

Até 1940, assumia-se que os agregados eram constituintes inertes do concreto. Os trabalhos de Stanton, porém, indicaram os efeitos prejudiciais de certas reações entre os álcalis do cimento e a sílica reativa de determinados minerais (opala, tridimita, cristobalita, vidros vulcânicos, calcedônia, etc.), presentes nos agregados. Posteriormente, um segundo tipo de reação álcali-agregado foi identificado, ocorrendo entre os álcalis e os calcários dolomíticos argilosos, chamada de reação "álcali-carbonato". A adição de pozolanas ou escória granulada de alto-forno tem sido utilizada para prevenir esses tipos de reações /30/.

E) - Ataque biológico

Pode ser definido como efeitos diretos ou indiretos de formas de vida inferiores influenciando a aparência e desempenho do concreto. Pode ocorrer em diversas situações onde estejam presentes umidade, nutrientes orgânicos e microorganismos. As consequências da interação podem variar entre /30/:

- efeitos superficiais - desenvolvimento de microorganismos como fungos, algas, etc., sobre superfícies, porém, raramente produzindo consequências destrutivas;
- levantamento de piso - devido a reações no solo, em presença de microorganismos, cujos volumes molares dos produtos formados são maiores que o dos reagentes (ex. piritita/jarositita - 115%; calcita/gesso - 103%);
- destruição do concreto - devido a formação de ácido sulfúrico ou sulfatos no solo.

Parker /53/, em 1945, isolou cinco espécies de bactérias, do gênero *Thiobacillus*, produtoras de ácido sulfúrico, cuja ação, de forma escalonada, chega a destruir tubulações de concreto. A desintegração compreende, na realidade, a combinação de processos químicos e microbiológicos. A canalização, conduzindo líquidos cloacais, continha uma atmosfera de CO_2 e de H_2S , que provocaram uma diminuição gradual no pH, permitindo que certas bactérias transformassem os compostos de enxofre. Quando o pH atingia o valor de aproximadamente 5,0, entravam em ação o *Thiobacillus concretivorus* e o *Thiobacillus thiooxidans* na formação de ácido sulfúrico, levando o pH a valores extremos de 1,0, destruindo o concreto.

Os danos registrados na literatura por fungos são raros, porém Janezewski, em 1953, identificou sobre o revestimento de um bom concreto, em um túnel, a presença de dois fungos, *Merulius lacrymans* e *Poria vaporaria*. Testes de acidez dos micélios indicaram um pH de 2,8 e 1,9, respectivamente. O concreto foi seriamente afetado na profundidade, pois o ácido dissolveu a argamassa de cimento endurecida /47/.

F) Fatores físico-químico - corrosão de embalagens

O tambor de 200 L em aço carbono, é bastante utilizado em linhas de cimentação. Assim, deverão ser estudadas, com mais detalhes, as seguintes questões:

- os tambores comerciais são galvanizados;
- de acordo com Duriez /54/:

- . é conveniente nunca efetuar o amassamento em recipientes revestidos de zinco; e nunca armar o concreto com armaduras galvanizadas;

- . o zinco é corroído pela cal do cimento portland, com formação de zincato de ferro até corrosão total;

- . traços de óxido de zinco impedem a pega do cimento.

5.8 - CIMENTOS PORTLAND NACIONAIS

Os cimentos Portland brasileiros são produzidos de acordo com especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Do ponto de vista de especificação os cimentos são designados pelo tipo e classe dependendo de sua composição química e propriedades.

Os principais tipos estão indicados abaixo, sendo que as classes estão associadas aos limites de resistência mecânica aos 28 dias.

A) Cimento Portland Comum - (NBR 5732/1988)

- Cimento Portland simples . CPS
- Cimento Portland com escória . CPE
- Cimento Portland com pozolana . CPZ

B) Cimentos Portland Especiais

- Alta resistência inicial . ARI (NBR 5733/1980)
- Moderada resistência a sulfato . MRS (NBR 5737/1986)
- Alta resistência a sulfato . ARS (NBR 5737/1986)

C) Cimentos Portland Compostos

- Cimento Portland de alto forno . AF (NBR 5737/1987)
- Cimento Portland pozolânico . POZ (NBR 5736/1986)

D) outros cimentos

- poços de petróleo (NBR 5831)
- branco (não normalizado)
- alvenaria (não normalizado)
- aluminoso (não normalizado)

A) - Cimento portland comum

- CPS/CPE/CPE: é o aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer portland ao qual se adicionou, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem são permitidas adições a essa mistura, de materiais pozolânicos, escória granulada de alto forno, e materiais carbonáticos, nos teores especificados na tabela 14.

- CP: até 1988, havia apenas um tipo de cimento portland comum, o CP, dividido nas seguintes classes: CP-25, CP-32 e CP-40; sendo que, além do sulfato de cálcio, só era permitido a adição, durante a moagem, de escória granulada de alto-forno, num teor de até 10% do peso total do aglomerante, para as classes CP-25 e CP-32. Quando da realização da parte experimental deste trabalho, utilizou-se o CP-32. A introdução de materiais carbonáticos e pozolânicos no cimento portland comum, foi permitida após a revisão da NBR 5732 em 1988.

B) - Cimentos Portland Especiais

- ARI: é o aglomerante hidráulico que atende às exigências de alta inicial, obtido pela moagem mais intensa do clínquer Portland. Sua maior resistência inicial a baixas idades (24 h, aproximadamente 110 kgf/cm²) deve-se a maior finura (moagem) do clínquer e pela maior proporção de C₃S. É um cimento mais fissurável, desprende maior calor de hidratação e é menos durável devido ao maior teor de Ca(OH)₂. Se considerarmos que para as aplicações na área tratamento de rejeitos as altas resistências iniciais não são fundamentais, mas sim um bom comportamento a longo prazo, deduz-se que este tipo de cimento não seria o mais recomendável para a imobilização de rejeitos radioativos.

- MRS/ARS: é obtido pela moagem do clínquer portland com gesso, porém admitindo-se um máximo teor de C₃A de 8,0% e 5,0%, respectivamente.

C) - Cimento portland com adições:

- POZ - cimento portland pozolânico: aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer com materiais pozolânicos (15% a 40% em peso), moídos em conjunto ou em separado. Durante a moagem, é permitido a adição de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Os materiais pozolânicos empregados na fabricação de cimento compreendem as pozolanas naturais, as pozolanas artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, e outros materiais não tradicionais considerados pozolânicos tais como escórias siderúrgicas ácidas, microsíllica, rejeito sílico-aluminoso de craqueamento do petróleo, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral.

- AF - cimento portland de alto-forno: é o aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer portland e escória granulada de alto-forno (35% a 70% da massa total do aglomerante), moídos em conjunto ou em separado. Durante a moagem, é permitida a adição de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio, desde que atendidas as exigências da tabela 18.

A escória granulada de alto-forno é um subproduto de tratamento de minério de ferro em alto-forno, obtido sob a forma granulada por resfriamento brusco, constituída em sua maior parte por silicatos e aluminossilicatos de cálcio, cuja composição química deve obedecer à relação:

$$(CaO + MgO + Al_2O_3)/SiO_2 > 1$$

D) Outros Cimentos

- Cimento para cimentação de poços de petróleo: é o aglomerante hidráulico destinado, especificamente, para selar o espaço entre o revestimento e a rocha circundante em poços de petróleo; a única adição permitida durante a moagem é a de sulfato de cálcio dihidratado.

- Cimento branco: é um cimento portland comum fabricado com um rigoroso controle no teor de óxido de ferro, para se obter a cor branca, requerida em certas aplicações.

- Cimento de alvenaria: é o aglomerante hidráulico constituído de clínquer moído, ou cimento portland, ao qual se adicionou cal hidratada, escória, materiais pozolânicos, argilas preparadas para tal fim, e aditivos químicos, visando melhorar a plasticidade e a retenção de água; utilizado em argamassas de revestimento.

A tabela 15 apresenta as exigências químicas constante na norma para o cimento portland comum.

A tabela 16 apresenta as exigências físicas e mecânicas para os três tipos de cimento portland comum (CPS, CPE e CPZ). As classes 25, 32 e 40 indicam que os requisitos de resistência mecânica aos 28 dias devem atender o valor de 25 MPa, 32 MPa e 40 MPa, respectivamente.

A tabela 17 apresenta as exigências químicas, físicas e mecânicas para o cimento de alta resistência inicial (ARI), o cimento de moderada resistência a sulfatos (MRS), e o cimento de alta resistência a sulfatos (ARS).

A tabela 18 apresenta as exigências químicas, físicas e mecânicas para o cimento portland de alto forno e cimento portland pozolânico.

A tabela 19 apresenta a produção brasileira para os diferentes tipos de cimento no período 86-88, onde se verifica a importância do cimento Portland comum no mercado nacional.

Tabela 14 - Teores dos componentes do cimento portland comum proposto na norma - NBR 5732/1988

(%) Componentes (em massa)					
Sigla	Classe	Clinker + sulfato de cálcio	Escória	Material pozolânico	Material carbonático
CPS	25	100-95	0	0	≤5
	32				
	40				
CPE	25	100-85	≤10	0	≤5
	32				
	40				
CPZ	25	100-85	0	≤10	≤5
	32				
	40				

Nota - Quando no CPS o teor de material carbonático for igual a zero, o cimento é considerado cimento Portland comum puro, sem adições, composto somente de clínquer e de sulfato de cálcio.

Tabela 15 - Exigências químicas constantes da norma para
cimento portland comum - NBR 5732/1988

Exigências	unidade	Limites			
		CPS	CPE	CPZ	CPS ¹
Determinação química					
perda ao fogo	%	≤4,5	≤4,5	≤4,5	≤3,0
resíduo insolúvel	%	≤1,5	≤1,5	≤12,0	≤1,0
trióxido de enxofre (SO ₃)	%	≤4,0	≤4,0	≤4,0	≤4,0
óxido de magnésio (MgO)	%	≤6,5	≤6,5	≤6,5	≤6,5
anidrido carbônico (CO ₂)	%	-	-	-	≤1,0
Adições² - teor de					
escória	%	-	<10	-	-
material pozolânico	%	-	-	<10	-
material carbonático	%	≤5	<5	<5	-

1 - cimento portland puro

2 - facultativo

Tabela 16 - Exigências físicas e mecânicas para CPS, CPE e CPZ
propostas na norma - NBR 5732/1988

Características e propriedades	unidade	Limites de classe		
		25	32	40
Finura (resíduo na peneira ABNT 0.075 mm) área específica	g m ² /kg	≤12,0 ≥240	≤12,0 ≥260	≤10,0 ≥280
Tempo de pega início de pega fim de pega ¹	h h	≥1 ≤10	≥1 ≤10	≥1 ≤10
Expansibilidade ¹ a quente a frio	mm mm	≤5 ≤5	≤5 ≤5	≤5 ≤5
Resistência . 3 dias à . 7 dias compressão . 28 dias ₂ . 28 dias ²	MPa MPa MPa MPa	≥8,0 ≥15,0 ≥25,0 ≥42,0	≥10,0 ≥20,0 ≥32,0 ≥49,0	≥15,0 ≥25,0 ≥40,0 -

1 - facultativo

2 - corresponde aos limites superiores de resistência aos 28 dias

Tabela 17 - Exigências químicas, físicas e mecânicas constantes das normas para ARI, MRS e ARS - NBR 5733/1980 e NBR 5737/1986

Exigências	unidade	Limites de classe			
		ARI	MRS		ARS
			25	32	
Determinação química					
perda ao fogo	%	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0
resíduo insolúvel	%	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0
trióxido de enxofre (SO ₃)	%		≤ 3,0	≤ 3,0	≤ 3,0
quando C ₃ A ≤ 8%	%	≤ 3,5			
quando C ₃ A > 8%	%	≤ 4,5			
óxido de magnésio (MgO)	%	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 6,5
óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	%	-	≤ 6,0	≤ 6,0	-
óxido de ferro (F ₂ O ₃)	%	-	≤ 6,0	≤ 6,0	-
aluminato tricálcico (C ₃ A)	%		≤ 8,0	≤ 8,0	≤ 5,0
álcalis (Na ₂ O+0.658K ₂ O) ^{1,2}	%	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6
Composição potencial					
aluminato tricálcico C ₃ A	%		≤ 8,0	≤ 8,0	≤ 5,0
C ₄ AF+2C ₃ A para Al ₂ O ₃ /F ₂ O ₃ > 0.64 ou C ₄ AF+C ₂ F para Al ₂ O ₃ /F ₂ O ₃ < 0.64	%				≤ 22,0
Finura (resíduo na peneira ABNT 0.075 mm)					
área específica	m ² /kg	≥ 300	≥ 260	≥ 260	≥ 260
Tempo de pega					
início de pega	h	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
fim de pega ¹	h	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Expansibilidade¹					
a quente	mm	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
a frio	mm	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Resistência à compressão					
24 h	MPa	≥ 11,0	-	-	-
3 dias	MPa	≥ 22,0	≥ 8,0	≥ 10,0	-
7 dias	MPa	≥ 31,0	≥ 15,0	≥ 20,0	≥ 20,0
28 dias ₂	MPa	-	≥ 25,0	≥ 32,0	≥ 20,0
28 dias ₃	MPa	-	≤ 42,0	≤ 49,0	≤ 37,0

1 - facultativo

2 - quando o cimento se destina a emprego em concreto com agregados considerados potencialmente reativos

3 - corresponde aos limites superiores de resistência aos 28 dias

Tabela 18 - Exigências químicas, físicas e mecânicas constantes das normas para AF e POZ - NBR 5735/1987 e NBR 5736/1986

Exigências	unidade	Limites de classe				
		AF-25	AF-32	AF-40	POZ-25 ³	POZ-32 ³
Determinações químicas						
perda ao fogo	%	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
resíduo insolúvel	%	< 1,5	< 1,5	< 1,5	-	-
tróxido de enxofre	%	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
óxido de magnésio	%	-	-	-	< 6,5	< 6,5
Adições						
teor de pozolanas	%	-	-	-	15 - 40	15 - 40
teor de escória	%	> 35 < 70	> 35 < 70	> 35 < 70	-	-
enxofre ¹	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0	-	-
Finura (resíduo na peneira ABNT 0.075 mm)						
	%	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Tempo de pega						
início de pega	h	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1
fim de pega ¹	h	< 12	< 12	< 12	< 10	< 10
Expansibilidade¹						
à quente	mm	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
a frio	mm	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Resistência						
. 3 dias	MPa	> 8,0	> 10,0	> 12,0	> 8,0	> 10,0
. 7 dias	MPa	> 15,0	> 20,0	> 23,0	> 15,0	> 20,0
à . 28 dias	MPa	> 25,0	> 32,0	> 40,0	> 25,0	> 32,0
compressão . 28 dias ²	MPa	> 42,0	> 49,0	-	> 42,0	> 49,0
. 91 dias	MPa	> 32,0	> 40,0	> 48,0	> 32,0	> 40,0

1 - facultativo

2 - corresponde ao limite superior de resistência à compressão a 28 dias de idade

3 - a atividade pozolânica deve ser feita de acordo com NBR 5753

Tabela 19 - Produção nacional de cimento portland no período de 1986 - 1988

TIPO	PRODUÇÃO					
	1986		1987		1988	
	t	%	t	%	t	%
comum	18.578.948	73,6	17.958.386	70,5	17.855.122	70,5
pozolânico	4.115.403	16,3	4.752.512	18,6	4.427.497	17,5
alto forno	2.464.143	9,7	2.670.667	10,5	2.962.376	11,7
alta resistência inicial	*		*		*	
moderada resist. a sulfato	*		*		*	
alta resistência a sulfato	*		*		*	
branco	66.666	0,26	57.794	0,23	49.326	0,19
alvenaria	31.980	0,13	28.688	0,11	34.448	0,14
cimentação de	*		*		*	
poços de petróleo	*		*		*	
Total	25.257.140		25.468.027		25.328.769	

Fonte: SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
 (*) Não se dispõe de estatística em separado

6) - POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A determinação de tamanho de poros por penetração de mercúrio é baseada no comportamento de líquidos não molhantes em capilares.

A capilaridade trata de geometrias de equilíbrio entre interfaces sólido-líquido e ângulos de contato entre o líquido e a parede de poros /55/. Um líquido não pode entrar espontaneamente em um pequeno poro, se o ângulo de contato for maior do que 90° , devido a tensão superficial (depressão capilar). Entretanto, esta resistência pode ser vencida por aplicação de pressão. A pressão requerida é função do tamanho do poro.

Assim, é possível acompanhar a penetração de mercúrio, nos poros de uma amostra seca e que foi submetida a vácuo, relacionando a variação de nível de mercúrio em um tubo capilar com a pressão exercida para promover a penetração de mercúrio nos poros da amostra. A relação entre o tamanho do poro e a pressão exercida é dada por:

$$p r = 2 T_s \cos \theta$$

onde:

- r - raio do poro
- T_s - tensão superficial do mercúrio
- θ - ângulo de contato do mercúrio
- p - pressão absoluta exercida

Em um capilar, com secção circular, a tensão superficial do líquido é exercida na área de contato, de comprimento total, igual à circunferência do poro. Esta força, que não permite a penetração do líquido no capilar é $2 \pi r T_s \cos \theta$; contra essa força, é necessário exercer uma pressão externa na área de contato da circunferência, $\pi r^2 p$. Quando o equilíbrio é alcançado, as duas forças atingem o mesmo valor:

$$2 \pi r T_s \cos \theta = \pi r^2 p$$

indicando que o raio do poro é inversamente proporcional à pressão:

$$r = 2 T_s \cos \theta / p$$

Quando se utiliza o mercúrio, com tensão superficial de 480 dinas/cm e ângulo de contato de $141,3^\circ$ e, assumindo que todos os poros são cilíndricos, a seguinte relação é obtida:

$$r = 75.000/p$$

onde:

- r = raio do poro, em Angstroms
- p = pressão absoluta aplicada em Kg/cm^2 .

Aumentando a pressão de 1 a 2000 Kg/cm^2 , podem ser calculadas as frações de volume que contribuem para todos os poros entre 7500 e 37 \AA .

O gráfico da distribuição de poros como uma função de seus raios é uma curva de distribuição de tamanhos. Cada ponto da curva irá dar o volume de poros com raio maior que um dado valor.

Essa equação é exata para poros circulares, somente. Para poros de geometria irregular, a relação entre a seção transversal do poro (relacionado com a pressão externa) e o comprimento do poro (relacionado com a tensão superficial) não é proporcional ao raio, mas depende da forma do poro, podendo resultar em valores um pouco menores.

O ângulo de contato depende da natureza da amostra, e deve, portanto, ser considerado como um valor médio. Através de medidas de raio X, o ângulo de contato do mercúrio foi medido para uma série de amostras, apresentando valores entre 135° e 142° ; o valor de $141,3^{\circ}$ foi assumido como sendo o ângulo médio de contato /56/.

Os resultados da distribuição de poros podem ser apresentados na forma de histograma, curva diferencial ou integral.

Essa técnica pode ser utilizada para determinação da superfície específica dos poros, porém é válida para comparar uma série de determinações iguais, para amostras que não contém poros abaixo de 37 \AA e, na hipótese de que todos os poros são circulares.

A partir do volume de mercúrio que penetrou na amostra, é possível determinar a porosidade da amostra, expressa pela razão: volume de vazios/volume total, onde o volume de vazios é tomado como o volume de mercúrio e o volume total é igual ao volume da amostra mais o volume de mercúrio.

Atualmente, as pesquisas estão no sentido de relacionar os resultados de porosimetria, identificando parâmetros como máximo raio de poro contínuo ou raio de poro crítico, com os resultados de permeabilidade, considerando inclusive a presença de adições.

7 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 - MATERIAIS

a) - Os cimentos utilizados foram:

- Portland Comum - 32 (CP-32)
- Portland de Alto-Forno - 32 (AF-32)
- Portland Pozolânico - 32 (POZ-32)

b) - As análises químicas dos cimentos foram efetuadas no Laboratório de Química e Física dos Materiais, do Agrupamento de Construção Civil, IPT, seguindo as recomendações das normas, conforme indicado no anexo A.

c) - O nitrato de sódio, NaNO_3 P.A., foi utilizado nas proporções de 5,0%, 10,0%, e 15,0% em relação à massa de cimento (sal/cimento = s/c), sendo adicionado diretamente na água de amassamento da pasta. A água utilizada para o preparo das soluções era desmineralizada, sendo as soluções mantidas a uma temperatura de $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

7.2 - METODOLOGIA UTILIZADA

a) - Devido à não existência de uma metodologia padronizada para avaliação de matrizes de imobilização de rejeitos radioativos, optamos, tanto quanto possível, por trabalhar com a metodologia padronizada para ensaio normal de cimento portland.

b) - Em razão das características diferentes dos cimentos trabalhados, optamos, também, por fixar a consistência das diferentes misturas. A escolha de uma mesma relação água/cimento (a/c), para todas as amostras, poderia resultar em variações muito grande na plasticidade das pastas (misturas mais secas ou com excesso de água), considerando os três tipos de cimento e as adições.

c) - Adaptou-se o método da NBR-7215/82 para determinação de:

- consistência das misturas;
- tempo de pega;
- finura do cimento;
- resistência à compressão;

d) - De acordo com o método da NBR-7215, o procedimento de mistura da pasta é manual, assim, para minimizar a introdução de erros experimentais, optou-se pelo método mecânico da ASTM-C.305/82.

e) - De acordo com NBR-7215 a consistência da pasta medida no aparelho de Vicat, operando com sonda de Tetmajer, é considerada normal quando o índice de consistência da mistura for igual a $6 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Inicialmente (trabalhando com AF-32), determinaram-se as diferentes relações a/c para as várias composições NaNO_3 /cimento (s/c = 0,0%, 5,0%, 10,0%, 15,0% e 20,0%), de tal forma que o índice de consistência fosse mantido igual a $6 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ para todas as misturas. Entretanto, na moldagem destes corpos de prova, a mistura perdeu rapidamente a plasticidade, dificultando a moldagem. Isto levou à busca de um novo valor para o índice de consistência. Para tal, utilizamos inicialmente o método de abatimento do corpo de prova tronco-cônico (NBR-6118) utilizado para argamassa, sendo que a nova relação a/c adotada, transportada para o aparelho de Vicat (sonda de Tetmajer), fixava um novo valor de índice de consistência em $2 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Assim, todas as amostras foram estudadas em função deste novo valor de índice de consistência.

f) - Uma vez definida as relações a/c para as várias misturas de s/c, a determinação do tempo de pega foi realizada no aparelho de Vicat, com a agulha de Vicat, sendo as misturas preparadas com o procedimento mecânico da ASTM-C-305/82.

g) - As condições da câmara úmida para o estudo do tempo de pega e hidratação dos corpos de prova foram mantidas com umidade relativa 95%, e temperatura na faixa de $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com recomendações da norma.

h) - Para avaliação da resistência mecânica das misturas, trabalhou-se com pastas de nitrato (a metodologia padronizada de cimento recomenda a utilização de argamassa preparada com areia normal), sendo que para cada mistura s/c foram moldados seis corpos de prova (diâmetro = 5,0 cm, e altura = 10,0 cm) a serem rompidos nas diferentes idades. As idades escolhidas para a ruptura dos corpos de prova foram:

7 dias \pm 2 h
28 dias \pm 4 h
90 dias \pm 1 d
180 dias \pm 1 d

A não utilização de idades menores (ex.: 3 dias \pm 30 min) deve-se ao maior interesse no comportamento de matriz de imobilização a longo prazo. A idade de cada corpo de prova é contada a partir do instante em que o cimento é posto em contato com a água ou a solução de amassamento da mistura.

i) - Na preparação dos corpos de prova, para avaliação de cimento Portland, a norma recomenda a preparação de argamassa com traço fixo, sendo a moldagem dos corpos de prova feita imediatamente após o amassamento e com a maior rapidez possível. A argamassa é colocada em seis moldes, sucessivamente, com o auxílio de uma espátula, em 4 camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo, cada uma, trinta golpes moderados, uniformemente distribuídos, com o auxílio de um soquete.

Já a moldagem da pasta é um pouco mais trabalhosa que a moldagem da argamassa, pois a argamassa contém areia que

auxilia no adensamento com soquete, enquanto que para a pasta, a utilização de soquete, durante a sua fase plástica, faz com que mais ar seja incorporado na mistura.

Assim, iniciamos a moldagem, buscando padronizar o adensamento, da seguinte forma: a pasta foi colocada em 4 camadas, sendo que, após a colocação de cada camada nos 6 moldes, sequencialmente, procedia-se ao adensamento, com o auxílio de uma espátula, através de trinta golpes moderados na parte externa do molde e, de dez golpes manuais sobre a bancada. Entretanto, houve duas exceções a esse método de adensamento: misturas de CP-32 15% de s/c²⁴. Após a preparação dos corpos de prova, os mesmos foram cobertos com placa de vidro e transferidos para a câmara úmida (para cura inicial), onde após 24 horas foram removidos do molde.

j) - De acordo com a norma, após a desmoldagem, os corpos de prova devem ser imersos em tanque de água (não corrente) saturada de cal, da câmara úmida, onde devem permanecer até o momento do ensaio. Apesar desta recomendação, optamos por não fazer a cura final por imersão, mas deixar os corpos de prova expostos ao ar saturado da câmara úmida.

k) - Após o período de cura, estabelecido para os vários grupos de corpos de prova, procedeu-se ao capeamento dos mesmos (enxofre + escória, fundidos) e à determinação da carga de ruptura de acordo com o procedimento descrito na norma (NBR-7215). A medida foi efetuada numa prensa do tipo Mohr Federhaff (MANNHEIN) com capacidade máxima de 20 t.

l) - Esses os ensaios foram executados no Laboratório de Concreto, Agrupamento de Materiais de Construção Civil- IPT.

m) - O ensaio de porosimetria foi realizado em amostras com idade de 90 dias \pm 1 dia, sendo que para tal, utilizou-se um dos corpos de prova destinados à resistência mecânica. O corpo de prova foi cortado longitudinalmente e transversalmente em lâminas com aproximadamente 2 mm de espessura, mantidas imersas em banho de acetona (as amostras foram retiradas da parte central do corpo de prova, porém, efetuou-se também um ensaio de porosidade para uma amostra da base do corpo de prova). Posteriormente, as amostras foram secas em estufas a 60 °C e mantidas em dessecador com sílica gel, até o momento do ensaio. Em seguida, o procedimento adotado foi o mesmo utilizado para análise de catalizadores, sendo os ensaios realizados num porosímetro Série 200 da Carlos Erba Strumentazione, pertencente ao Laboratório de Catalise do IPT.

As amostras foram pesadas (\pm 0.5 g) num dilatômetro ao qual se ajustou uma haste capilar na sua parte superior. O conjunto foi submetido à vácuo por 1 hora (200 mm Hg), quando, então,

24) Essa mistura, com relação s/c de 15%, utilizava uma baixa relação a/c e, perdia rapidamente a plasticidade, tornando-se seca, principalmente na colocação das últimas camadas; nos dois últimos corpos de prova foi necessário a utilização do soquete. Na desmoldagem, praticamente todos os corpos de prova grudaram no molde, e um novo lote teve que ser feito.

se procedeu ao preenchimento com mercúrio. Em seguida, o conjunto foi transferido para a autoclave do porosímetro e submetida, lentamente, à pressurização. A penetração de mercúrio nos poros da amostra é medida pela variação do nível de mercúrio no tubo capilar, até que a pressão atinja aproximadamente 200 MPa (2000 kgf/cm²). Foram realizados dois ensaios para cada tipo de amostra, num total de 24 ensaios;

n) - A escolha da acetona, no preparo da amostra, atendeu a duas condições:

- . paralização das reações de hidratação;
- . a secagem da amostra deveria ser feita abaixo de 100 °C, para evitar alterações na estrutura.

A questão da secagem da amostra ainda é bastante polêmica, não existindo uma padronização na literatura.

Como justificativa, baseou-se nos resultados de medidas do equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona-água, a 760 mm Hg, conforme apresentadas na tabela 31, anexo B.

o) - Utilizou-se o método de ensaio IPT-M14, do Laboratório de Tecnologia de Rochas, Agrupamento de Petrologia, para determinação dos índices físicos das amostras destinadas à porosimetria de mercúrio:

- . massa específica aparente seca: relação entre o peso seco e o volume externo total da amostra;
- . absorção de água: relação entre o peso de água absorvido em 48 horas de imersão em água, CNTP, e o peso seco, expressa em porcentagem;
- . porosidade aparente: relação entre o volume de vazios acessíveis à água em 48 horas de submersão em água, CNTP, e o volume externo total, expressa em porcentagem.

p) - Com os resultados da massa específica aparente seca e do volume total de mercúrio que penetrou nas amostras, determinou-se a porosidade da amostra a partir dos resultados de porosimetria de mercúrio.

7.3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A) - Caracterização do cimento portland

A tabela 20, anexo A, apresenta os resultados das análises químicas para o AF-32 e CP-32, o teor de escória para o AF-32 e a composição potencial de Bogue para o CP-32.

A tabela 21, anexo A, apresenta os resultados da análise química para o POZ-32.

A tabela 22 e figura 21, anexo A, apresentam os resultados do ensaio de pozolanicidade para o POZ-32.

A tabela 23, anexo A, apresenta os resultados das análises físicas para os três tipos de cimento.

B) - Resultados preliminares para ajuste do índice de consistência

A tabela 24, anexo A, apresenta os resultados experimentais obtidos para o AF-32, na fase preliminar de ajuste de consistência normal, em relação a quantidade a/c. São apresentados, também, os tempos de pega para as várias misturas.

A tabela 25, anexo A, apresenta os resultados da adaptação do método de abatimento do corpo de prova tronco-cônico na busca de um novo valor para o índice de consistência, considerando o AF-32 e as várias relações s/c. Esses resultados transportados para a sonda de Tetmajer definem o novo valor de índice de consistência em $2 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$.

C) - Definição do traço: Relação a/c X s/c

A tabela 26 apresenta os resultados obtidos da relação a/c em função do teor de s/c para os três cimentos trabalhados, considerando o índice de consistência fixo em $2 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Verifica-se que, para os três tipos de cimento, a introdução de nitrato aumenta a plasticidade da mistura. Para manter a consistência fixa foi necessário reduzir a relação a/c, sendo que o cimento de alto-forno e o cimento pozolânico permitiram uma maior incorporação de água na mistura comparado com o portland comum, para uma mesma relação s/c. Entretanto, tal informação não deve ser considerada isoladamente, uma vez que uma relação a/c muito baixa não possibilita uma hidratação completa da matriz.

D) - Início e fim de pega

A tabela 27 apresenta os resultados de início de pega e fim de pega para os três tipos de cimento, demonstrando claramente que o NaNO_3 (nessa concentração), se comporta como retardador da pega em matriz de cimento portland.

s/c	a/c		
	AF-32	CP-23	POZ-32
0,00	0,33	0,27	0,31
0,05	0,31	0,23	0,29
0,10	0,28	0,20	0,27
0,15	0,25	0,18	0,25

Tabela 26 - Variação da relação água/cimento em função da relação NaNO_3 /cimento, em massa

Tabela 27 - Tempo de pega para as várias misturas NaNO_3 /cimento

s/c	AF-32		CP-32		POZ-32	
	t_I (h:min)	t_F (h:min)	t_I (h:min)	t_F (h:min)	t_I (h:min)	t_F (h:min)
0,00	4:50	11:30	3:45	11:00	6:20	13:00
0,05	6:00	16:00	5:00	13:00	6:32	17:00
0,10	10:05	28:40	10:00	23:00	8:00	22:45
0,15	21:50	43:30	31:30	56:00	23:00	45:00

t_I - tempo de início de pega

t_F - tempo de fim de pega

E) - Resistência Mecânica

As figuras 22, 23 e 24 apresentam os resultados de resistência mecânica para os cimentos AF-32, CP-32, e o POZ-32, respectivamente, considerando as várias idades e relações s/c.

Os resultados individuais para os vários corpos de prova estão apresentados nas tabelas 28, 29 e 30, anexo B, respectivamente.

F) - Porosimetria de mercúrio

As tabelas 32/33, 34/35, 36/37, e 38/39, anexo C, apresentam os resultados de distribuição de poros para as amostras de $\text{NaNO}_3/\text{AF-32}$, com idade de 91 dias, e 0%, 5%, 10% e 15% de relação s/c, respectivamente.

A tabela 40, anexo C, apresenta o resultado de uma amostra coletada do fundo do corpo de prova, 0% s/c - AF-32, parecendo indicar a influência do adensamento.

As tabelas 41/42, 43/44, 45/46, e 47/48, anexo C, apresentam os resultados de distribuição de poros para as amostras de $\text{NaNO}_3/\text{CP-32}$, com idade de 91 dias, e 0%, 5%, 10% e 15% de relação s/c, respectivamente.

As tabelas 49/50, 51/52, 53/54, e 55/56, anexo C, apresentam os resultados de distribuição de poros para as amostras de $\text{NaNO}_3/\text{POZ-32}$, com idade de 91 dias, e 0%, 5%, 10% e 15% de relação s/c, respectivamente.

Os anexos apresentam, também, os histogramas; o valor d indicado, refere-se ao diâmetro do capilar utilizado para acompanhar a penetração de mercúrio na amostra.

A tabela 57 apresenta alguns resultados de índices físicos para as várias amostras. Para determinação da porosidade, a partir dos resultados de porosimetria de mercúrio, considerou-se o valor médio das duas amostras (os resultados individuais estão apresentados no anexo C).

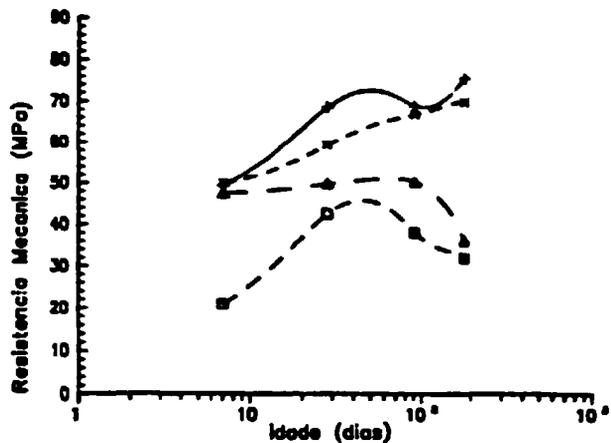


FIGURA 22 - RESISTÊNCIA MECÂNICA PARA MISTURAS NaNO3/AF-32

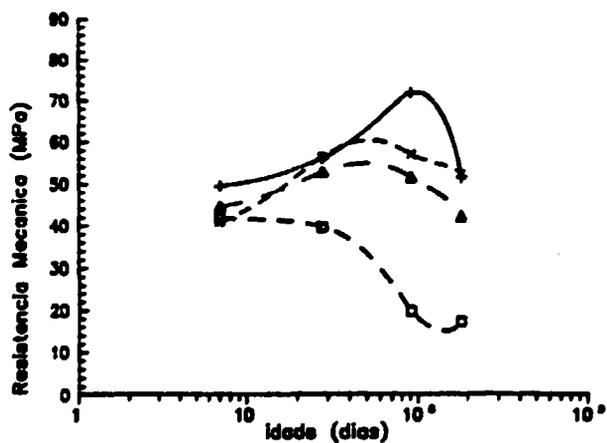


FIGURA 23 - RESISTÊNCIA MECÂNICA PARA MISTURAS NaNO3/CP-32

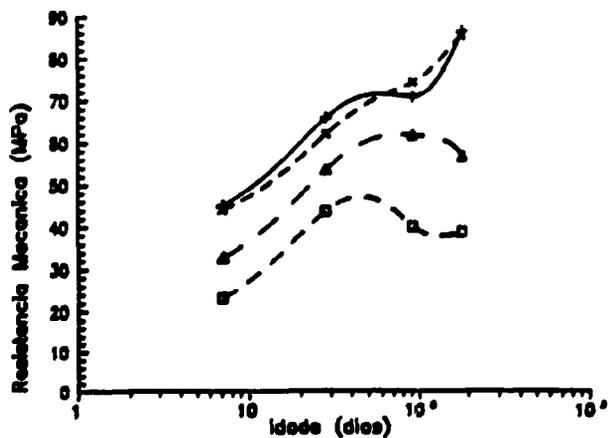


FIGURA 24 - RESISTÊNCIA MECÂNICA PARA MISTURAS NaNO3/POZ-32

LEGENDA
 S/C
 0.05 +
 0.05 x
 0.10 Δ
 0.15 □

Tabela 57 - Índices físicos para as várias misturas de NaNO_3 /cimento

Tipo de amostra	massa específica aparente seca (g/cm^3)	absorção de água (%)	porosidade aparente (%)	porosidade (penetração de Hg) (%)
AF - 0%	1,83	11,99	22,00	14,54
5%	1,86	13,73	25,48	19,43
10%	1,95	10,62	20,68	20,89
15%	1,99	8,19	16,28	18,30
CP - 0%	2,04	9,62	19,67	18,05
5%	2,11	8,60	18,17	19,04
10%	2,12	7,22	15,35	21,80
15%	2,09	8,59	17,95	20,08
POZ - 0%	1,83	11,94	21,81	23,42
5%	1,80	13,57	24,48	23,54
10%	1,85	12,75	23,57	23,26
15%	1,84	12,81	23,61	23,59
AF - 0% (amostra da base)	1,83	-	-	24,03

8 - CONCLUSÕES

Entre as conclusões que podem ser inferidas deste trabalho, tem-se:

A) O conhecimento disponível sobre a microestrutura da matriz à base de cimento está esquematizada em vários modelos, pois ainda avançam os estudos sobre os produtos sólidos de hidratação, a distribuição de poros e os estados de unidade; e isso se deve, de início, à variabilidade nos tipos de cimento, pois cada clínquer é resultante de matéria-prima e condições de processo específicas, além de relações de fase única a altas temperaturas.

B) Além disso, cada matriz à base de cimento será definida não apenas pelo tipo de cimento e suas propriedades, mas das condições de preparo da mistura: relação a/c, adições (agregados e aditivos), adensamento, etc., das condições de cura, resultando na evolução temporal de uma microestrutura que, mesmo depois de endurecida, pode responder às influências ambientais. A interpretação do comportamento da matriz, a nível macroscópico, requer o entendimento da contribuição dos vários níveis.

C) Do ponto de vista da pasta de cimento endurecida, o gel de CSH é o componente mais importante, responsável pela ação cimentante e pela resistência mecânica; porém, são os poros capilares presentes na estrutura da pasta que serão os fatores limitantes da resistência e não a porosidade total da estrutura; do ponto de vista do concreto, é necessário considerar: a resistência dos agregados; a aderência; e a presença de poros de compactação ou vazios de exudação comprometendo a resistência.

D) Entre os componentes da estrutura, o hidróxido de cálcio poderá ter um papel importante na presença de adições, por reação de pozolanicidade, formando mais gel de CSH, ou, mesmo, poderá ser dissolvido e lixiviado da matriz, dependendo das condições ambientais (condições ácidas), com aumento da porosidade e comprometimento da durabilidade; já os aluminatos são importantes em relação ao ataque por sulfatos, com formação de etringita que é expansiva, podendo levar à desagregação da matriz.

E) Permeabilidade:

- embora a porosidade do gel de CSH seja de cerca de 28%, sua permeabilidade é de apenas $7,0 \times 10^{-16}$ m/seg;

- pastas produzidas normalmente em um concreto de boa qualidade têm porosidade capilar na faixa de 30-40%, e isso representa um valor de cerca de 20 a 100 vezes a permeabilidade do gel. Isso é, entretanto, menos permeável do que muitas rochas naturais;

- na ausência de poros de compactação e de cavidades de exudação na estrutura, a porosidade capilar, acima de um certo valor (40%), poderá contribuir de forma acentuada para o aumento da permeabilidade;

- quando a permeabilidade, em pastas com porosidade capilar reduzida, deixa de ser um parâmetro importante na penetração de líquidos agressivos e na liberação de radionuclídeos, são as variações volumétricas, provocando fissuras e trincas, que podem levar à exposição de maiores áreas superficiais e dar ênfase aos mecanismos de difusão.

F) Variações volumétricas:

- deve-se procurar minimizar as retrações nas primeiras idades: seleção cimento, minimizando o calor de hidratação; dosagem adequada, evitando vazios de exudação; adensamento; e cura cuidadosa; pois, o aparecimento de vazios, fissuras e trincas durante a formação do arcabouço sólido representará caminho aberto à penetração de agentes agressivos;

- o gel de CSH, como qualquer outro material coloidal hidrófilo, responde a todos os estados de umidade; o mecanismo que leva retração por secagem (ou expansão por molhagem) em até aproximadamente 50% de u.r é a sorção de filmes de água que altera a energia superficial do gel; acima de 50% de u.r., o mecanismo proposto é o de "pressão de distorção"; os agregados, porém, restringem o comportamento da pasta;

- a retração da pasta >> retração da argamassa > retração do concreto; argamassas preparadas com 50% de areia e 50% de pasta (em volume) apresentam uma retração correspondente a 1/3 da retração da pasta.

- embora seja possível associar a retração a vários mecanismos: retração química, retração por secagem, etc., na prática, do ponto de vista macroscópico, muitos mecanismos ocorrem simultaneamente e não é tão simples separar as deformações em termos de componentes.

G) Em termos de difusão:

- a difusão do céσιο aumenta com a relação água/cimento;

- a adsorção de cátions (Cs, K) diminui à medida que há um aumento da relação C/S do gel de CSH; a adsorção é explicada em termos de cargas das partículas coloidais;

- a energia de ativação do processo de difusão do íon cloro, na matriz da pasta de cimento endurecida, é maior do que em soluções eletrolíticas normais; isso parece indicar que, nesse caso, o processo de difusão é influenciado por alguma forma de interação de superfície;

- a difusão é uma propriedade que deve ser estudada em conjunto com: os equilíbrios químicos, a sorção e a evolução temporal/espacial do sistema de poros da matriz.

H) Se considerarmos o volume de rejeito a ser tratado por embalagem, a qualidade requerida pelo produto final e a necessidade de dissipação do calor de hidratação, é necessário, para cada tipo de rejeito, que o PCP se posicione entre pasta, argamassa ou concreto, buscando minimizar a formação de fissuras e produzir um volume mínimo, com um máximo de rejeito incorporado; além disso, deve-se buscar trabalhar com cimentos de baixo calor de hidratação (predominância do C_2S em relação ao C_3S). Não utilizar cimento de alta resistência inicial (ARI), uma vez que esse requisito é insignificante frente à qualidade exigida para o

produto final a longo prazo, sem considerar que o mesmo pode induzir a formação de fissuras devido ao maior calor de hidratação.

I) Considerando a importância da permeabilidade em relação a durabilidade, é necessário minimizar a formação de poros capilares. Assim, entre as questões importantes no PCP, tem-se que:

- buscar trabalhar com baixas relações a/c, que, além de atenderem às exigências da hidratação, devem estar compatíveis com a trabalhabilidade mínima exigida no processo;
- melhorar a compacidade através de meios mecânicos;
- cura eficiente, evitando perdas de água por evaporação;
- estudar com mais detalhes os tratamentos superficiais.

J) A cura por imersão, em solução saturada de cal, conforme recomendação da norma para ensaio normal de cimento portland, não deve ser aplicável, na prática, para rejeitos radioativos, principalmente na presença de compostos solúveis que podem sair da matriz. Em escala normal, os cuidados devem ser em manter a embalagem fechada após a mistura, numa condição de "cura selada" (auto cura), evitando a influência direta das condições ambientais sobre a taxa de evaporação.

K) Após a determinação de uma consistência adequada para trabalho em laboratório, a transposição dos valores encontrados para escala industrial pode não ser tão simples. É necessário analisar e quantificar as diferenças, como por exemplo, o adensamento por soquete ou espátula no laboratório e a mesa vibratória na instalação, o tipo de misturador, o tempo de mistura, as velocidades de rotação do misturador, etc.

L) Considerando o caráter básico da microestrutura da pasta de cimento endurecida, evitar a disposição final sujeita a ambientes ácidos: solos ácidos ou contendo sulfatos, águas ácidas ou mesmo em regiões com muita poluição industrial.

M) Do ponto de vista de resistência mecânica:

- as estruturas de engenharia do repositório, os containers de concreto e os rejeitos sólidos "quimicamente inertes" podem se enquadrar dentro das boas práticas de engenharia;
- os rejeitos sólidos "quimicamente ativos" e os rejeitos radioativos líquidos, principalmente os que contêm compostos que interferem nas reações de hidratação e desenvolvimento da microestrutura, poderão comprometer a resistência;
- dos três cimentos trabalhados, apenas o AF-32 e o POZ-32 com até 5% de nitrato apresentaram resistência crescente após 182 dias;
- as amostras com 10% e 15% de s/c, para os três tipos de cimento, indicaram uma queda na resistência à compressão após 182 dias; sem dúvida, os resultados foram mais acentuados para s/c=15%, uma vez que essas amostras contêm menos gel de CSH, que é responsável pela resistência;
- os cimentos com adições, sem nitrato, se mostraram melhor em termos de resistência a longo prazo, na seguinte ordem:

POZ > AF > CP, (embora essa comparação deva ser feita para o mesmo clínquer).

N) Em termos de porosidade:

- a porosidade é uma propriedade que depende do tipo, da idade e das condições de preparo da amostra;

- para medir a distribuição de poros, a mostra deve ser seca, e dependendo do método de secagem poderão ocorrer modificações estruturais comparadas com as condições saturadas;

- para a maior incorporação de nitrato (s/c=15%, de acordo com tabelas 28/29 e 30 - idade 91 dias), os valores de resistência encontrados foram:

AF-32 - 37,9 MPa; CP-32 - 19,7 MPa; POZ-32 - 40,0 MPa, assim, o cimento pozolânico se mostrou o melhor em termos de resistência mecânica e com uma maior porcentagem de poros (tabela 57 - 23%), na faixa medida pela porosimetria de Hg;

- o POZ-32 mostrou praticamente o mesmo resultado de porosidade "total" por penetração de mercúrio, para os quatro tipos de amostras (s/c), moldadas com a mesma consistência; a maior porosidade do cimento pozolânico, nessa faixa de poros, pode ser atribuída a formação de mais gel de CSH a partir do CH disponível pela hidratação do C_3S ou C_2S , segmentando mais os capilares;

- o AF-32 e o CP-32 apresentaram resultados distintos para as várias relações s/c; observa-se que há um aumento na porosidade "total" com a relação s/c até 10%, e uma queda para 15% de s/c, para os dois tipos de cimento; porém, é necessário considerar que houve uma queda acentuada de resistência com a relação s/c;

- isso mostra que a porosidade é uma medida bastante relativa e que não deve ser considerada isoladamente; como exemplo, pode-se citar o caso do CP-32 - 15% de s/c: apesar do menor valor de porosidade total comparado com o CP-32 - 10% e, da mesma consistência inicial, requereu uma quantidade de água que foi insuficiente para hidratação (a/c=0,18), sendo que a amostra auto dessecou, apresentando trincas longitudinais depois de endurecida;

- a porosimetria de mercúrio, embora seja utilizada para uma ampla faixa de poros (7,5 μ - 3,7 nm), não representa os poros entrecristalitos (2,5 - 0,5 nm) e os poros intercristalitos (< 0,5 nm); é uma técnica cujos resultados, como apresentados, são válidos para poros cilíndricos, o que não ocorre na pasta de cimento endurecida, onde os poros são resultantes de distribuição ao acaso dos produtos de hidratação; além disso, fica mascarado o "efeito gargalo": um poro pequeno como entrada de uma cavidade maior;

- para caracterização completa de uma amostra, é necessário considerar os macroporos (1000 - 15 μ), cuja presença, na estrutura, minimiza o papel limitante dos poros capilares na resistência mecânica e, acentua a permeabilidade.

- o maior resultado de porosidade encontrado, para uma amostra da base do corpo de prova (AF-32), ressalta a questão da padronização do adensamento.

9 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A utilização de cimento portland como matriz para imobilização de rejeitos radioativos, ou mesmo para resíduos industriais perigosos, requer um maior grau de conhecimento e de segurança comparável com as aplicações tradicionais.

Apesar da série de informações disponível na literatura, caracterizando o cimento, os produtos de hidratação e a própria microestrutura, é necessário uma abordagem mais detalhada do aspecto químico do conjunto.

Muitas informações são disponíveis de uma forma isolada.

A maior dificuldade encontrada foi na falta de dados para previsão do comportamento químico, tanto a nível de estrutura, interação rejeito/matriz, quanto a nível de durabilidade, considerando as múltiplas situações que podem ser encontradas na disposição final.

Entende-se que é necessário uma modelagem do comportamento do sistema cimento/rejeito, matriz/meio ambiente, do ponto de vista essencialmente químico, pois isso favoreceria a previsão de comportamento e interpretação de resultados.

Assim, a partir do quadro analítico dos compostos, deve-se conhecer com mais detalhes a previsão de comportamento químico, ou seja, considerando:

- posição dos relativa dos elementos na tabela periódica, e seus compostos;
 - peridiocidade da estrutura eletrônica;
 - tamanho dos átomos; raio iônico e covalente;
 - diferença de eletronegatividade;
 - natureza das ligações;
 - caráter ácido-básico dos componentes,
 - solubilidade relativa, variando cátions e anions, etc.,
- deve-se ter mais subsídios para determinar a direção da estabilidade dos compostos, pensando na qualidade do rejeito imobilizado e na durabilidade requerida na disposição final.

Além disso, em se tratando das dimensões envolvidas na matriz cimentante, faz-se necessário uma análise do conjunto, em termos de propriedades coloidais e influências no comportamento do sistema. Isso favorecerá a compreensão da difusividade ou adsorção de cátions e de anions na matriz e, conseqüentemente, a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente.

Enfim, qualquer que seja o rejeito, é necessário uma caracterização cuidadosa do impacto químico e do impacto radioativo, pois o elemento radioativo, considerando sua cadeia de decaimento, deverá se transformar em um elemento estável, enquanto que os componentes químicos, não radioativos, poderão permanecer indefinidamente.

ANEXO A - Análise dos cimentos

Tabela 20 - Análise química dos cimentos - AF-32 e CP-32

Ensaio	AF-32 (%)	CP-32 (%)	Método
perda ao fogo	0,68	2,48	NBR 5743/77
SiO ₂	27,60	20,50	Gravimetria após desidratação com ácido perclórico
Al ₂ O ₃	7,99	-	Complexometria com EDTA
	-	5,46	NBR 5742/77
Fe ₂ O ₃	1,80	3,27	NBR 5742/77
CaO	52,40	63,20	NBR 5749/77
MgO	4,91	2,32	Espectrofotometria de absorção atômica
SO ₃	2,26	1,86	NBR 5745/77
Na ₂ O	0,24	0,06	Espectrofotometria de absorção atômica
K ₂ O	0,71	0,68	Espectrofotometria de absorção atômica
Mn ₂ O ₃	0,60	-	Espectrofotometria de absorção atômica
TiO ₂	-	0,20	Colorimetria com H ₂ O ₂
sulfeto (S ⁻²)	0,49	-	Gravimetria após oxidação à sulfato
insolúveis	0,22	0,80	NBR 5744/77
cal livre (em CaO)	0,40	0,60	NBR 7227/82
teor de álcalis (em Na ₂ O)	0,71	0,51	
teor de escória	49,00	-	NBR 5754/77

Composição potencial de Bogue CP-32

gesso (CaSO ₄ .2H ₂ O)	4,00%
aluminoferrita tetracálcico (C ₄ AF)	9,85%
aluminato tricálcico (C ₃ A)	8,99%
silicato tricálcico (C ₃ S)	58,40%
silicato dicálcico (C ₂ S)	12,50%

ANEXO A - continuação

Tabela 21 - Análise química do cimento - POZ-32

Ensaio	POZ-32 (%)	Método
perda ao fogo	2,28	NBR 8347/84
resíduo insolúvel	19,80	NBR 8347/84
SiO ₂	12,60	NBR 8347/84
Al ₂ O ₃	4,94	NBR 8347/84
F ₂ O ₃	2,66	NBR 5742/77
CaO	49,30	NBR 8347/84
MgO	4,81	Espectrofotometria de absorção atômica
SO ₃	3,04	NBR 5745/77
Na ₂ O	0,13	Espectrofotometria de absorção atômica.
K ₂ O	0,55	Espectrofotometria de absorção atômica.
Cal livre (em CaO)	0,78	NBR 7227/82
Teor em álcalis (em Na ₂ O)	0,49	

Tabela 22 - Determinação da atividade pozolânica para o
POZ-32 (NBR 5753/80)

Determinação	:	7 dias	14 dias
Alcalinidade total (milimol OH ⁻ / L) :		54,9	55,0
Óxido de cálcio (milimol OH ⁻ / L) :		11,2	6,1

Nota: As coordenadas obtidas permitiram marcar no gráfico anexo os pontos P7 e P14, respectivamente, para os ensaios realizados a 7 dias e a 14 dias.

ANEXO A - continuação

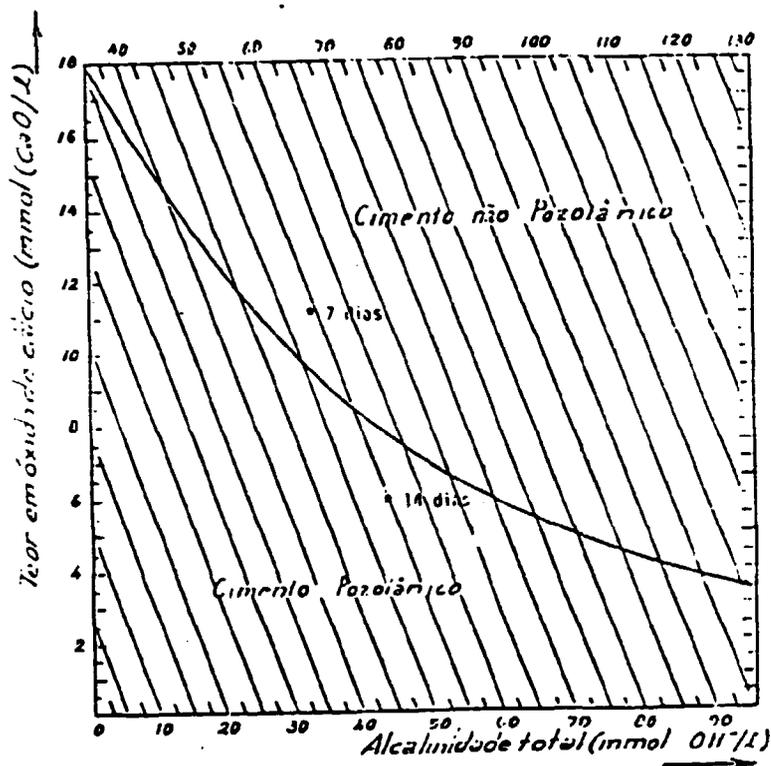


Figura 21 - Ensaio de pozolanicidade - Gráfico de solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em presença de álcalis a 40 °C.

Método	: NBR 6474	NBR 7224	NBR 7215
Tipo de Cimento	• Massa Específica • (g/cm ³)	• Superfície Específica (Blaine) • (cm ² /g)	• Índice de Finura • (%)
AF-32	• 3,04	• 3354,3	• 3,25
CP-32	• 3,13	• 3312,0	• 5,24
POZ-32	• 2,89	• 3180,0	• 3,96

Tabela 23- Ensaios físicos dos cimentos AF-32, CP-32 e POZ-32

ANEXO A - Continuação

Tabela 24 - Relação água/cimento (AF-32) e tempos de pega para as várias misturas de consistência normal

s/c	Temperatura (°C)	índice de consistência (mm)	a/c	início de pega (h:min)	fim de pega (h:min)
0,00	24	7,0	0,30	4:00	8:00
0,05	24	6,0	0,28	7:15	11:30
0,10	24	6,5	0,26	-	22:00
0,15	24	7,0	0,23	25:00	36:00
0,20	27*	7,0	0,21	>25:00	72:00

* O trabalho previa inicialmente a avaliação de misturas com teor de s/c = 20,0%, entretanto, devido aos problemas apresentados na preparação dessas amostras (a solução de amassamento apresentava-se saturada na temperatura de trabalho e o tempo de pega foi muito longo), decidiu-se por não trabalhar com amostras nesta porcentagem a/c.

Tabela 25 - índice de consistência (IC) e relação a/c em função da relação NaNO₃/cimento (AF-32)

s/c	IC *	IC **	a/c
	(mm)	(mm)	
0,00	284	2,0	0,33
0,05	278	2,0	0,31
0,10	285	2,5	0,28
0,15	285	2,0	0,25

* - medido pelo método do corpo de prova tronco-cônico, considerando um tempo de 15 segundos.

** - medido pelo aparelho de Vicat, operando com a sonda de Tetmajer.

ANEXO B

Tabela 28 - Resistência mecânica (MPa) para misturas
NaNO₃/AF-32

		idade em dias			
s/c (%)	corpo de prova	7	28	91	182
0,0	: 1	49,0	64,0	70,4	74,0
	: 2	50,0	72,7	73,0	71,7
	: 3	47,2	68,9	61,2	78,8
	: 4	48,0	61,5	70,7	83,9
	: 5	49,5	74,7	63,8	68,4
	: 6	52,8	69,1	73,5	*
	: média	49,4	68,5	68,8	75,4
	:D.R.máx.	6,9%	10,2%	11,0%	11,3%
5,0	: 1	58,9	60,2	68,9	71,4
	: 2	47,7	61,2	71,9	68,1
	: 3	50,0	57,4	66,8	70,4
	: 4	46,7	61,2	64,0	72,7
	: 5	49,2	61,0	66,6	66,6
	: 6	46,4	54,1	62,0	*
	: média	49,8	59,2	66,7	69,8
	:D.R.máx.	18,3%	8,6%	7,8%	4,6%
10,0	: 1	46,4	58,7	52,0	32,7
	: 2	46,2	47,7	49,2	34,4
	: 3	46,9	50,3	54,6	39,3
	: 4	51,8	50,5	51,3	37,8
	: 5	46,9	46,4	46,9	35,5
	: 6	46,4	44,4	46,7	*
	: média	47,4	49,7	50,1	35,9
	:D.R.máx	9,3%	18,1%	9,0%	9,5%
15,0	: 1	20,7	50,8	38,3	29,6
	: 2	20,3	40,3	40,8	33,2
	: 3	20,6	43,4	36,5	33,3
	: 4	20,7	41,3	37,8	30,8
	: 5	20,3	39,5	40,6	31,9
	: 6	21,6	39,3	33,2	*
	: média	20,7	42,4	37,9	31,8
	:DM.R.máx	4,3%	19,8%	12,4%	6,9%

* - corpo de prova foi utilizado no ensaio de porosimetria

ANEXO B - continuação

Tabela 29 - Resistência mecânica (MPa) para misturas
NaNO₃/CP-32

		idade em dias			
s/c (%)	corpo de prova	7	28	91	182
0,0	: 1	58,7	52,8	67,6	49,0
	: 2	50,3	54,1	62,2	50,0
	: 3	48,5	57,7	70,9	40,8
	: 4	40,1	58,2	70,9	61,2
	: 5	50,9	55,9	78,1	57,1
	: 6	47,8	57,9	81,6	*
	: média	49,5	56,1	71,9	51,6
	: D.R.máx.	19,0%	5,9%	13,5%	20,9%
5,0	: 1	40,1	61,5	67,6	64,3
	: 2	39,9	62,8	56,6	43,4
	: 3	36,0	49,0	46,9	51,5
	: 4	43,9	52,6	63,8	48,0
	: 5	42,9	57,7	54,8	54,1
	: 6	41,8	55,1	51,5	*
	: média	40,8	56,4	56,9	52,2
	: D.R.máx.	11,8%	13,1%	18,8%	23,2%
10,0	: 1	45,9	52,3	54,1	46,4
	: 2	43,7	55,6	50,0	36,2
	: 3	44,7	51,8	52,0	43,6
	: 4	44,9	48,2	51,0	38,9
	: 5	44,2	51,3	51,5	44,4
	: 6	42,9	56,9	50,0	*
	: média	44,4	52,7	51,4	42,1
	: D.R.máx.	3,4%	8,5%	5,2%	14,0%
15,0	: 1	42,1	40,6	19,7	15,8
	: 2	41,1	42,3	19,1	13,9
	: 3	42,2	33,7	18,6	19,0
	: 4	41,5	37,2	22,6	20,0
	: 5	41,9	42,1	19,2	17,3
	: 6	41,6	41,6	19,1	*
	: média	41,8	39,6	19,7	17,2
	: D.R.máx.	1,7%	14,9%	14,7%	9,2%

* - corpo de prova foi utilizado no ensaio de porosimetria

ANEXO B - continuação

Tabela 30 - Resistência mecânica (MPa) para misturas
NaNO₃/POZ-32

		idade em dias			
s/c (%)	corpo de prova	7	28	91	182
0,0	1	40,9	69,6	67,1	83,2
	2	42,9	63,8	78,8	83,9
	3	45,9	60,2	64,3	82,9
	4	44,7	67,6	67,9	86,7
	5	49,2	65,3	74,5	94,9
	6	46,3	68,1	72,4	*
	média	45,0	65,8	70,8	86,3
	D.R.máx.	9,3%	8,5%	11,3%	10,0%
5,0	1	43,8	60,2	68,4	83,7
	2	45,1	63,3	76,0	93,4
	3	43,6	59,9	71,2	77,6
	4	43,2	57,9	74,7	84,2
	5	45,2	64,8	76,3	88,3
	6	43,7	65,3	78,8	*
	média	44,1	61,9	74,2	85,4
	D.R.máx.	2,5%	6,5%	7,8%	9,4%
10,0	1	31,6	55,9	65,1	57,7
	2	34,4	50,8	61,5	54,1
	3	33,0	49,2	61,0	57,1
	4	32,4	49,7	58,2	58,9
	5	31,2	53,8	60,7	55,1
	6	33,7	61,7	63,0	*
	média	32,7	53,5	61,6	56,6
	D.R.máx.	5,2%	15,3%	5,7%	4,4%
15,0	1	22,6	41,6	38,3	40,3
	2	23,0	44,6	40,6	35,7
	3	22,4	45,7	37,2	40,8
	4	23,7	40,3	45,2	38,3
	5	23,3	45,4	41,1	39,0
	6	23,9	44,4	37,8	*
	média	23,1	43,7	40,0	38,8
	D.R.máx.	3,4%	7,8%	13,0%	8,0%

* - corpo de prova foi utilizado no ensaio de porosimetria

ANEXO B

Tabela 31 - Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona-água medidos a 760 mm Hg /55/

Temperatura de ebulição (°C)	X, acetona no líquido		Y, acetona no vapor	
	% peso	% molar	% peso	% molar
100,0	1,0	0,3	13,1	4,4
103,2	3,3	1,1	35,8	14,7
100,0	3,8	1,1	45,3	20,4
84,7	7,7	2,5	70,2	42,2
75,0	15,6	5,4	85,1	61,5
75,1	22,3	8,2	87,1	67,8
68,3	27,2	10,4	89,8	73,0
64,6	37,3	15,6	92,4	79,1
64,0	43,7	19,4	92,6	79,5
63,8	61,4	33,0	93,8	82,5
62,4	72,1	44,5	94,1	83,2
63,3	84,2	62,2	95,1	85,5
60,4	92,6	79,5	96,6	89,6
60,0	98,1	94,1	98,7	95,9

ANEXO C - RESULTADOS DE POROSIMETRIA

Tabela 32 - Distribuição de poros - 0% s/c - AF-32

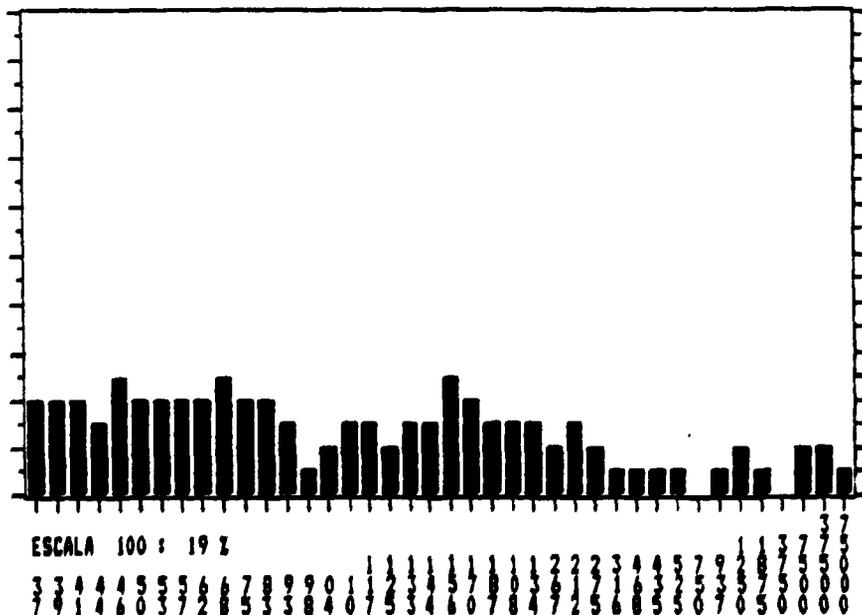
AMOSTRA : AF S/C=0.0% 29/01/85
 MASSA (g) : 0.8254
 DIAMETRO (mm) : 3

 *** DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS ***

P (ata)	PEN (mm)	SOM DE VOL POROS(m ³ /g)	VOLUME (%)	(%) VOL ACUMUL	RAIO (A)
1	0.1	0.85	0.93	0.93	75000
2	0.3	2.56	-1.86	2.8	37500
10	0.5	4.28	1.86	4.67	7500
20	0.5	4.28	0	4.67	3750
40	0.6	5.13	0.93	5.6	1875
60	0.8	6.85	1.86	7.47	1250
80	0.9	7.7	0.93	8.41	937
100	0.9	7.7	0	8.41	750
120	1	8.56	0.93	9.34	625
140	1.1	9.42	0.93	10.28	535
160	1.2	10.27	0.93	11.21	468
180	1.3	11.13	0.93	12.14	416
200	1.5	12.94	1.86	14.01	375
240	1.8	15.41	2.8	16.82	312
280	2	17.12	1.86	18.69	267
320	2.3	19.49	2.8	21.49	224
360	2.6	22.26	2.8	24.29	208
400	2.9	24.83	2.8	27.1	187
440	3.3	28.26	3.73	30.84	170
480	3.8	32.54	4.67	35.51	156
520	4.1	35.11	2.8	38.31	144
560	4.4	37.68	2.8	41.12	133
600	4.6	39.39	1.86	42.99	125
640	4.9	41.96	2.8	45.79	117
680	5.2	44.53	2.8	48.59	110
720	5.4	46.24	1.86	50.46	104
760	5.5	47.1	0.93	51.4	98
800	5.8	49.67	2.8	54.2	93
900	6.2	53.09	3.73	57.94	83
1000	6.6	56.52	3.73	61.68	75
1100	7.1	60.8	4.67	66.35	68
1200	7.5	64.22	3.73	70.09	62
1300	7.9	67.65	3.73	73.83	57
1400	8.3	71.07	3.73	77.57	53
1500	8.7	74.5	3.73	81.3	50
1600	9.2	78.78	4.67	85.98	46
1700	9.5	81.35	2.8	88.78	44
1800	9.9	84.78	3.73	92.52	41
1900	10.3	88.2	3.73	96.26	39
2000	10.7	91.63	3.73	100	37

 *** GRAFICO DA DISTRIBUICAO DE POROS ***

ε = 14,36%



ANEXO C - continuação

Tabela 37 - Distribuição de poros - 10% s/c - AF-32

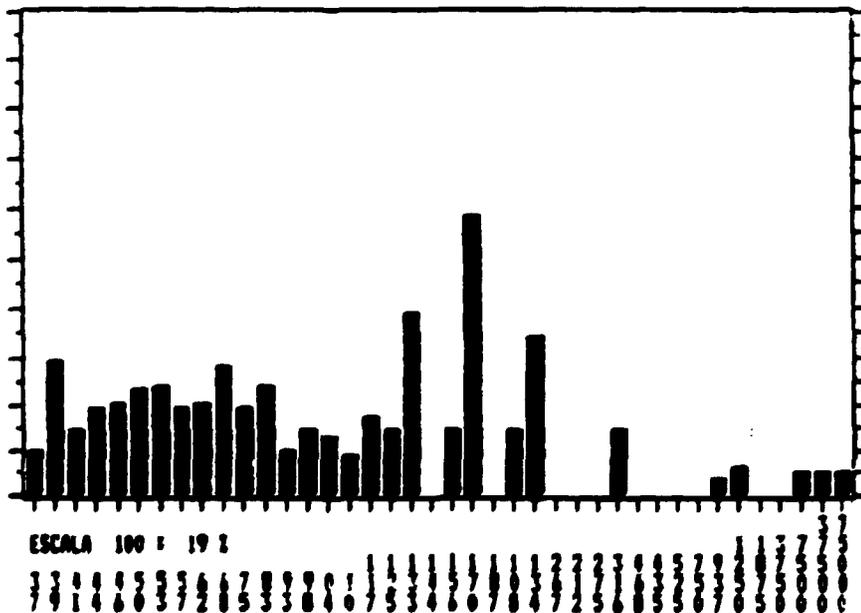
AMOSTRA : AF-320 S/C= 10.02 91 DIAS 1/04/85
 MASSA (g) : 0.556
 DIAMETRO (mm) : 3

 DADOS DA DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS

P (ate)	FEN (mm)	SEP DE VOL POROS (cc/g)	VOLUME (%)	(Z) VOL ACUMUL	PAIS (G)
1	0.1	1.27	0.91	0.91	7500
2	0.2	2.54	0.91	1.83	3750
10	0.3	3.81	0.91	2.75	750
20	0.3	3.81	0	2.75	375
40	0.3	3.81	0	2.75	187
60	0.43	5.45	1.17	3.94	175
80	0.5	6.35	0.64	4.58	97
100	0.5	6.35	0	4.58	75
120	0.5	6.35	0	4.58	62
140	0.5	6.35	0	4.58	53
160	0.5	6.35	0	4.58	46
180	0.8	10.17	2.75	7.33	41
200	0.8	10.17	0	7.33	37
240	0.8	10.17	0	7.33	31
280	0.8	10.17	0	7.33	26
320	1.5	19.06	6.42	13.76	20
360	1.8	22.86	2.75	16.51	17
400	1.8	22.86	0	16.51	16
440	3	38.13	11	27.52	17
480	3.3	41.95	2.75	30.27	15
520	3.3	41.95	0	30.27	14
560	4.1	52.12	7.33	37.61	13
600	4.4	55.93	2.75	40.36	12
640	4.75	60.28	3.21	43.57	11
680	4.93	62.67	1.55	45.22	11
720	5.2	66.1	2.47	47.7	10
760	5.5	69.92	2.75	50.45	9
800	5.7	72.46	1.83	52.29	9
840	6.2	78.82	4.58	56.88	8
880	6.6	83.9	3.66	60.55	7
920	7.18	91.28	5.32	65.87	6
960	7.6	96.62	4.85	69.72	6
1000	8	101.7	3.66	73.39	5
1400	8.5	108.06	4.58	77.98	5
1500	8.98	114.16	4.4	82.38	5
1600	9.4	119.5	3.85	86.23	4
1700	9.8	124.59	3.66	89.9	4
1800	10.1	129.4	2.75	92.66	4
1900	10.7	136.07	5.5	98.16	3
2000	10.9	138.57	1.83	100	2

 DADOS DO GRAFICO DA DISTRIBUICAO DE POROS

E = 21.27%



ANEXO C - continuação

Tabela 41 - Distribuição de poros - 0% s/c - CP-32

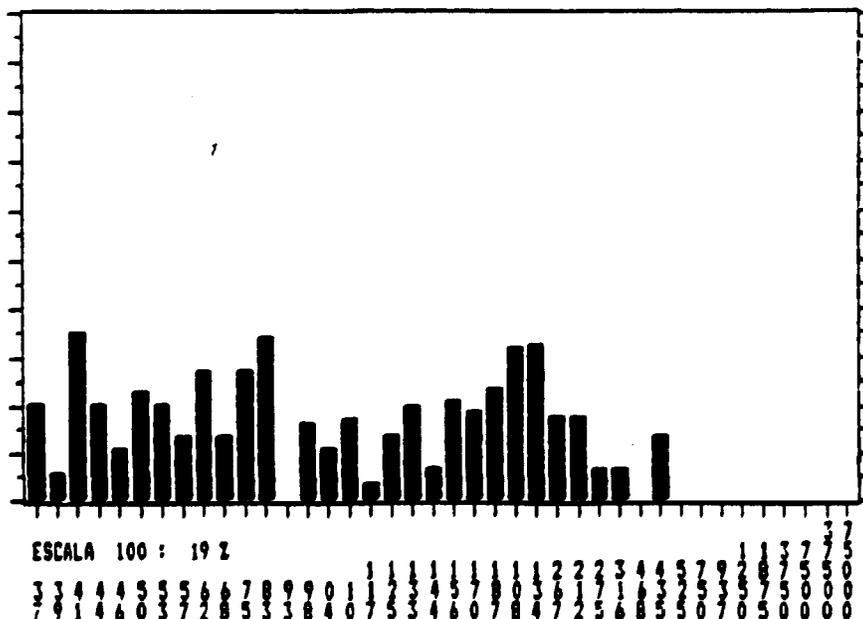
AMOSTRA : CP-320 S/C=0.02 91 DIAS 11/04/85
 MASSA (g) : 0.482
 DIAMETRO (mm) : 3

 *** DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS ***

P (ata)	PEN (mm)	SOM DE VOL POROS (cm ³ /g)	VOLUME (Z)	(%) VOL ACUMUL	RAIO (A)
1	0	0	0	0	75000
2	0	0	0	0	37500
10	0	0	0	0	7500
20	0	0	0	0	3750
40	0	0	0	0	1875
60	0	0	0	0	1250
80	0	0	0	0	937
100	0	0	0	0	750
120	0	0	0	0	625
140	0.2	2.93	2.56	2.56	535
160	0.2	2.93	0	2.56	468
180	0.3	4.39	1.28	3.84	416
200	0.4	5.86	1.28	5.12	375
240	0.66	9.67	3.33	8.46	312
280	0.92	13.49	3.33	11.79	267
320	1.4	20.53	6.15	17.94	224
360	1.87	27.42	6.02	23.97	208
400	2.22	32.55	4.48	28.46	187
440	2.5	36.66	3.58	32.05	170
480	2.81	41.2	3.97	36.02	156
520	2.91	42.67	1.28	37.3	144
560	3.2	46.92	3.71	41.02	133
600	3.4	49.86	2.56	43.58	125
640	3.45	50.59	0.64	44.23	117
680	3.7	54.26	3.2	47.43	110
720	3.86	56.6	2.05	49.48	104
760	4.1	60.12	3.07	52.56	98
800	4.1	60.12	0	52.56	93
900	4.6	67.45	6.41	58.97	83
1000	5	73.32	5.12	64.1	75
1100	5.2	76.25	2.56	66.66	68
1200	5.6	82.12	5.12	71.79	62
1300	5.8	85.05	2.56	74.35	57
1400	6.1	89.45	2.84	78.2	53
1500	6.44	94.44	4.35	82.56	50
1600	6.6	96.78	2.05	84.61	46
1700	6.9	101.18	2.84	88.46	44
1800	7.42	108.91	6.66	95.12	41
1900	7.5	109.98	1.02	96.15	39
2000	7.8	114.38	3.84	100	37

 *** GRAFICO DA DISTRIBUICAO DE POROS ***

E = 18.92%



ANEXO C - continuação

Tabela 54 - Distribuição de poros - 10% s/c - POZ-32

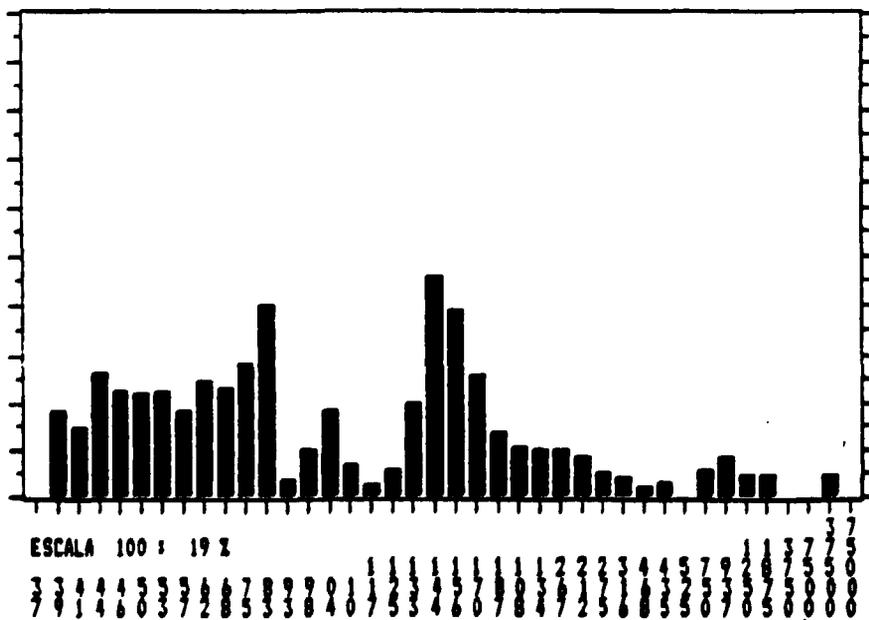
AMOSTRA : POZ-320 S/C=10.0% 91 DIAS 24/04/85
 MASSA (g) : 0.5149
 DIAMETRO (mm) : 3

 *** DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS ***

P (atm)	PEN (mm)	SOM DE VOL PORES (mm ³ /g)	VOLUME (Z)	(Z) VOL ACUMUL	RAIO (A)
1	0	0	0	0	75000
2	0.1	1.37	0.86	0.86	37500
10	0.1	1.37	0	0.86	7500
20	0.1	1.37	0	0.86	3750
40	0.2	2.74	0.86	1.72	1875
60	0.3	4.11	0.86	2.58	1250
80	0.48	6.58	1.55	4.13	937
100	0.6	8.23	1.03	5.17	750
120	0.6	8.23	0	5.17	625
140	0.66	9.06	0.51	5.68	535
160	0.7	9.6	0.34	6.03	468
180	0.79	10.84	0.77	6.81	416
200	0.9	12.35	0.94	7.75	375
240	1.08	14.82	1.55	9.31	312
280	1.29	17.7	1.81	11.12	267
320	1.51	20.72	1.89	13.01	234
360	1.74	23.88	1.98	15	208
400	2.04	28	2.58	17.58	187
440	2.6	35.69	4.82	22.41	170
480	3.45	47.36	7.32	29.74	156
520	4.45	61.08	8.62	38.36	144
560	4.89	67.13	3.79	42.15	133
600	5.01	68.77	1.03	43.18	125
640	5.06	69.46	0.43	43.62	117
680	5.2	71.38	1.2	44.82	110
720	5.6	76.87	3.44	48.27	104
760	5.82	79.89	1.89	50.17	98
800	5.9	80.99	0.68	50.86	93
900	6.78	93.07	7.58	58.44	83
1000	7.4	101.58	5.34	63.79	75
1100	7.9	108.45	4.31	68.1	68
1200	8.44	115.86	4.65	72.75	62
1300	8.84	121.35	3.44	76.2	57
1400	9.33	128.08	4.22	80.43	53
1500	9.81	134.67	4.13	84.56	50
1600	10.3	141.39	4.22	88.79	46
1700	10.88	149.36	5	93.79	44
1800	11.2	153.75	2.75	96.55	41
1900	11.6	159.24	3.44	100	39
2000	11.6	159.24	0	100	37

 *** GRAFICO DA DISTRIBUICAO DE POROS ***

$\epsilon = 22.65\%$



ANEXO C - continuação

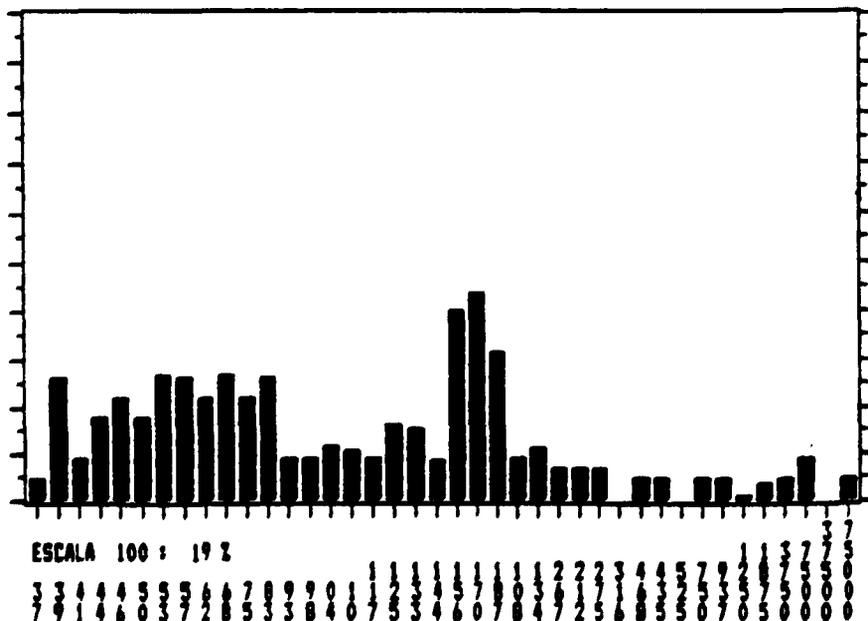
Tabela 55 - Distribuição de poros - 15% s/c - POZ-32

AMOSTRA : POZ-32 S/C=15.0% 91 DIAS 26/04/85
 MASSA (g) : 0.5111
 DIAMETRO (mm) : 3

 *** DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS ***

P (ata)	PEM (mm)	SOM DE VOL POROS(mm3/g)	VOLUME (%)	(Σ) VOL ACUMUL	RAIO (A)
1	0.1	1.38	0.83	0.83	75000
2	0.1	1.38	0	0.83	37500
10	0.3	4.14	1.66	2.5	7500
20	0.4	5.53	0.83	3.33	3750
40	0.48	6.63	0.66	4	1875
60	0.5	6.91	0.16	4.16	1250
80	0.6	8.29	0.83	5	937
100	0.7	9.68	0.83	5.83	750
120	0.7	9.58	0	5.83	625
140	0.8	11.06	0.83	6.66	535
160	0.9	12.44	0.83	7.5	468
180	0.9	12.44	0	7.5	416
200	1.05	14.52	1.25	8.75	375
240	1.2	16.59	1.25	10	312
280	1.35	18.67	1.25	11.25	267
320	1.6	22.12	2.08	13.33	234
360	1.8	24.89	1.66	15	208
400	2.51	34.71	5.91	20.91	187
440	3.5	48.4	8.25	29.16	170
480	4.4	60.85	7.5	36.66	156
520	4.59	63.48	1.58	38.25	144
560	4.93	68.18	2.83	41.08	133
600	5.3	73.29	3.08	44.16	125
640	5.5	76.06	1.66	45.83	117
680	5.74	79.58	2	47.83	110
720	6	82.98	2.16	50	104
760	6.2	85.74	1.66	51.66	98
800	6.4	88.51	1.66	53.33	93
900	7	96.81	5	58.33	83
1000	7.5	103.72	4.16	62.5	75
1100	8.1	112.02	5	67.5	68
1200	8.6	118.93	4.16	71.66	62
1300	9.2	127.27	5	76.66	57
1400	9.8	135.55	5	81.66	53
1500	10.2	141.06	3.33	85	50
1600	10.7	147.98	4.16	89.16	46
1700	11.1	153.51	3.33	92.5	44
1800	11.3	156.28	1.66	94.16	41
1900	11.9	164.57	5	99.16	39
2000	12	165.96	0.83	100	37

 *** GRAFICO DA DISTRIBUICAO DE POROS *** $\epsilon = 23.39\%$



ANEXO C - continuação

Tabela 56 - Distribuição de poros - 15% s/c - POZ-32

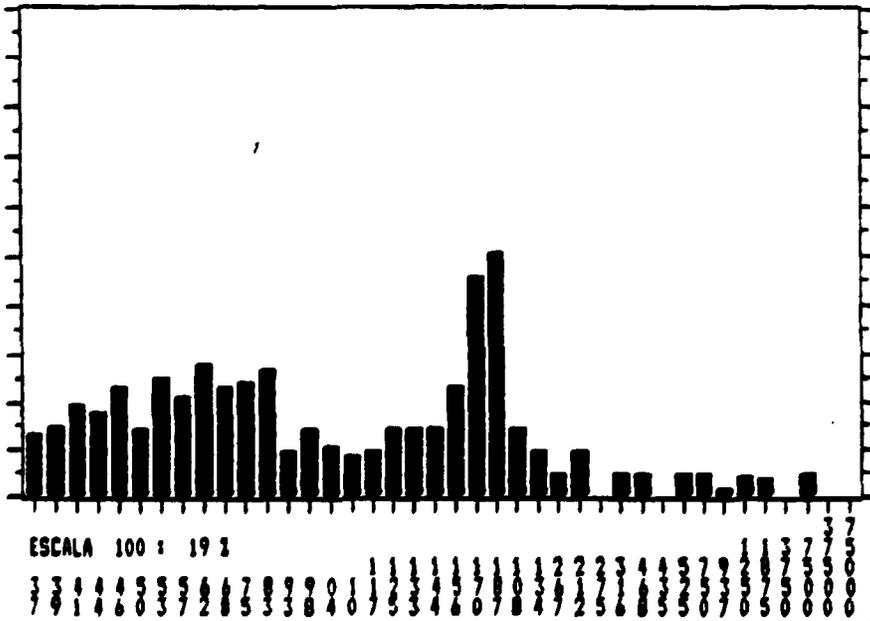
AMOSTRA : FOZ-320 S/C=15.0% 91 DIAS 26/04/85
 MASSA (g) : 0.5082
 DIAMETRO (mm) : 3

 ### DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS ###
 #####

P (atm)	PEN (mm)	SOM DE VOL POROS(mm ³ /g)	VOLUME (%)	(%) VOL ACUMUL	RAIO (A)
1	0	0	0	0	75000
2	0	0	0	0	37500
10	0.1	1.39	0.86	0.86	7500
20	0.1	1.39	0	0.86	3750
40	0.18	2.5	0.69	1.56	1875
60	0.27	3.75	0.78	2.34	1250
80	0.3	4.17	0.26	2.6	937
100	0.4	5.56	0.86	3.47	750
120	0.5	6.95	0.86	4.34	625
140	0.5	6.95	0	4.34	535
160	0.6	8.34	0.86	5.21	468
180	0.7	9.73	0.86	6.08	416
200	0.7	9.73	0	6.08	375
240	0.9	12.51	1.73	7.82	312
280	1	13.9	0.86	8.69	267
320	1.2	16.69	1.73	10.43	234
360	1.5	20.86	2.6	13.04	208
400	2.6	28.16	9.56	22.6	187
440	3.6	50.07	8.69	31.3	170
480	4.1	57.02	4.34	35.65	156
520	4.4	61.19	2.6	38.26	144
560	4.7	65.37	2.6	40.86	133
600	5	69.54	2.6	43.47	125
640	5.2	72.32	1.73	45.21	117
680	5.38	74.83	1.56	46.78	110
720	5.6	77.89	1.91	48.69	104
760	5.9	82.06	2.6	51.3	98
800	6.1	84.84	1.73	53.04	93
900	6.68	92.91	5.04	58.08	83
1000	7.2	100.14	4.52	62.6	75
1100	7.7	107.09	4.34	66.95	68
1200	8.3	115.44	5.21	72.17	62
1300	8.75	121.7	3.91	76.08	57
1400	9.3	129.35	4.78	80.86	53
1500	9.6	133.52	2.6	83.47	50
1600	10.1	140.48	4.34	87.82	46
1700	10.48	145.76	3.3	91.13	44
1800	10.9	151.6	3.65	94.78	41
1900	11.22	156.05	2.78	97.56	39
2000	11.5	159.93	2.43	100	37

 ### GRAFICO DA DISTRIBUICAO DE POROS ###
 #####

E = 23.79%



11 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Standardization of radioactive waste categories. Vienna, 1970. (TRS, 101).
- 2 - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Gerenciamento de rejeitos radioativos em instalações radiativas. nov. 1985. (CNEN-NE-6.05).
- 3 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Conditioning of low and intermediate level radioactive wastes. Vienna, 1983. (TRS, 222).
- 4 - UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Licensing requirements for land disposal of radioactive waste. (10-CFR-61). In: CODE of Federal Regulations. Title 10- Energy, p.61-1 to 61-14.
- 5 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Techniques and practices for pretreatment of low and intermediate level solid and liquid radioactive waste. Vienna, 1987. (TRS-272).
- 6 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low and intermediate-level solid radioactive wastes. Vienna, 1983. (TRS, 223).
- 7 - MALASEK, E. Waste management review. In: TRAINING course in management of radioactive waste: training course held in Rio de Janeiro, 14-15 Oct. 1968.
- 8 - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Diretrizes básicas de radioproteção. Nov. 1986. (CNEN-NE-3.01).
- 9 - SAUTERON, J. Les combustibles nucleaires. Hermann, Paris, 1965.
- 10 - JOHNSON, A.J.; MELLE, L.J.; JASKOT, G.F. Commercial and defense nitrate waste and processing alternatives. Golden, Co., Dow Chemical, 1982. (RFP-3282).
- 11 - OTTAWAY, J.H. Bioquímica da poluição. São Paulo, EDUSP, 1982. (Temas de Biologia, 29).
- 12 - BENN, F. R. & McAuliffe, C.A. Química e poluição, SÃO Paulo, EDUSP, 1981.
- 13 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Regulations for the safe transport of radioactive materials. Vienna, 1985, (Safety series, 6).
- 14 - ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION, Alternatives for managing wastes from reactors and post-fission operations in LWR Fuel Cycle. Washington, D.C., 1976. v.2 (ERDA-76-43).

- 15 - PELTONEN, E.K.; HEINONEN, J.U.; KUUSI, J. Incorporation of radioactive waste from nuclear power plants into concrete and bitume. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Management of radioactive waste from the nuclear fuel cycle: symposium on ... , held in Vienna, Austria, 22 - 26 March, 1976. v.2, p.96-111
- 16 - NESET, K.M.; LUNDBY, J.E.; NIELSEN, P.O. Developments in the treatment and disposal of low-and intermediate-level wastes at the Institute for Atomic Energy, Norway. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of low- and intermediate-level radioactive wastes: symposium on... , held in Aix en Provence, 7-11 September, 1970. p.45-56
- 17 - AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, American National Standard of solid radioactive waste processing system for light water cooled reactor plants. 1979. (ANS/ANSI-55.1)
- 18 - MOGHISSI, A.A.; GODBEE, H.W.; HOBART, S.A. Radioactive Waste Technology, New York, ASME, 1986.
- 19 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Treatment of spent ion-exchange resins for storage and disposal. Vienna, 1985. (TRS-254).
- 20 - BURNS, R.H. Solidification of low-and intermediate-level waste. At. Energy Rev., 9: 547-99, 1971.
- 21 - PALMER, J.D. & SMITH, G.L.D. The incorporation of low and medium level radioactive waste (solids and liquids) in cement. Winfrith, UKAEA, Atomic Energy Establishment, 1985. (AEEW-R-1951).
- 22 - BROWN, D.J., JAMES, J.M., LEE, D.J., SMITH, D.L., WALKER, A.T. Cement radwaste solidification studies. Winfrith, UKAEA, Atomic Energy Establishment, 1982. (AEEW-R-1534).
- 23 - ANGRA Nuclear Power Plant. Unit 1. Final Safety Analysis Report, Nuclear Center Almirante Álvaro Alberto. Rio de Janeiro, Furnas Centrais Elétricas, 1981. v. 10 Cap.11.
- 24 - VOLUME reduction and solidification systems, Alzenau, Nukem, nov. 1987 (Catálogo comercial).
- 25 - LEE, D.J. & BROWN, D.J. The effects of large scale on processing of caesium leaching from cemented simulant sodium nitrate waste, Winfrith, UKAEA, Atomic Energy Establishment, 1982. (AEEW-R-1496).
- 26 - SHREVE, R.N. & BRINK Jr, J.A. Indústrias de processos químicos, 4ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.
- 27 - REGOURD, M. Caracteristiques et activation des produits d'addition, In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, Rio de Janeiro, 22-27 Sep., 1986. v.1 p.199-229.

- 28 - PETRUCCI, E.G.R. Concreto de cimento Portland, 9ed. Rio de Janeiro, Globo, 1982.
- 29 - BRUNAUER, S. The structure of hardened portland cement paste and concrete. In: Tamás, F. Silicate industry: proceedings of the 8th conference, held in Budapest, 8-13 June, 1965. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1966, p.205-30. (SILICONF 1965).
- 30 - RAMACHANDRAN, V.S.; FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J., Concrete Science. Treatise on current research. London, Heyden, 1981.
- 31 - TAYLOR, H.F.W., Chemistry of cement hidratation. In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, held in Rio de Janeiro, 22-27 September, 1986. v.1 p.82-110
- 32 - WITTMANN, F.H. Deformation of concrete at variable moisture content. In: WITTMANN, F.H. Comp. Five years laboratory of building materials. Lausanne, Swiss Federal Institute of Technology, Nov.1986. p.223-48.
- 33 - CALLEJA, J. Future trends in the research of the structure, properties and behaviour of blended cements, In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, held in Rio de Janeiro, 22-27 September, 1986. v.1 p.223-48.
- 34 - DIAMOND, S. The microstructure of cement paste in concrete. In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, held in Rio de Janeiro, 22-27 September, 1986. v.1 p.122-47.
- 35 - POWERS, T. C. Structure and physical properties of hardened portland cement paste. J. Amer. Ceram. Soc., 41(1);1-6, 1958.
- 36 - OBERHOLSTER, R.E. Pore structure, permeability and diffusivity of hardened cement paste and concrete in relation to durability: status and prospects, In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, held in Rio de Janeiro, 22-27 September, 1986. v.1 p.323-35.
- 37 - WITTMANN, F.H. Creep and Shrinkage Mechanisms, In: WITTMANN, F.H., Comp. Five years laboratory of building materials. Lausanne, Swiss Federal Institute of Technology, Nov.1986. p.51-83.
- 38 - KONDO, R. & DAIMON, M. Phase composition of hardened cement paste. In: Chemistry of cement: 6th international congress, held in Moscow, september, 1974. p.82-109.
- 39 - METHA, P.K. Hardened cement paste - Microestructure and its relationship to properties. In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, held in Rio de Janeiro, 22-27 September, 1986. v.1 p.113-21.

- 40 - NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. Sao Paulo, Pini, 1982.
- 41 - FELDMAN, R.F. Pore structure and diffusivity as related to durability. In: CHEMISTRY of cement: 8th international congress, held in Rio de Janeiro, 22-27 September, 1986. v.1 p.336-56.
- 42 - PAGE, C.L.; SHORT, N.R.; El TARRAS, A.E. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. Cem. Conc. Res., 11:395-406, 1981.
- 43 - AUSMUS, B.S. The scope and approach to management of mixed waste. Trans. Amer. Nucl. Soc., 52:21-2, (Ann. Meet., Reno Nevada, 15-19 June, 1986).
- 44 - LEE, D.J., BROWN, D.J. Factors effecting the leachability of caesium an strontium from cemented simulated evaporator wastes. Winfrith, UKAEA, Atomic Energy Establishment, 1981. (AEEW-R-1461)
- 45 - PRISZKULNIK, S. O cimento e as variações volumétricas da pasta. IN: RETRAÇÃO e deformação lenta do concreto, colóquio sobre ..., realizado em São Paulo, maio 1978. São Paulo IBRACON, s.d.
- 46 - BARON, J. "Essai sur une vue d'ensemble de la fissuration spontanée accidentelle du béton hydraulique non armé et armé. Bull. Liaison des Lab. Ponts et Chaussées (87):69-78, 1977.
- 47 - WOODS, H. Durability of concrete constructions, Detroit, American Concrete Institute, 1968 (Monograph, No 4).
- 48 - LEA, F.M. The chemistry of cement an concrete. 3ed. London, Edwar Arnold, 1970.
- 49 - PLYS, M. G., Curso sobre análise de acidentes severos em reatores nucleares. São Paulo, IPEN, 1989.
- 50 - CALLEJA, J. Durability. In: CHEMISTRY of cement: international congress held in Paris, 1980. v.1/VII. p.1-48.
- 51 - REGOURD, M. Résistance chimique du beton. Commision 32-RCA. Mater. Constr., 14(80):130-38, 1981.
- 52 - BAUER, L. A. F. Materiais de Construção. Rio de Janeiro Livros Técnicos Científicos, 1979.
- 53 - VIDELA , H. A. Corrosão Microbiológica. Rio de Janeiro Edgard Blucher, 1981.
- 54 - DURIEZ, M., ARRAMBIDE, J. Nouveau traité de matériaux de construction. Paris, Dunod, 1961. v.1, p.557.

- 55 - LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. Powder surface area and porosity. 2ed. London, Chapman and Hall, 1984.
- 56 - POROSIMETER 200 serie. Carlos Erba Strumentatione, Montedison Group. (Catálogo comercial).
- 57 - YORK JR.,R., HOLMES, R.C. Vapor liquid equilibria of the system acetone-acetic acid-water, Ind. Eng. Chem. 34(3):345-49, 1945.