AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**MODELAGEM DESCRITIVA DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO PORTLAND EM
AMBIENTE DE REPOSITÓRIO PARA REJEITOS RADIOATIVOS**

EDUARDO GURZONI ALVARES FERREIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Prof. Dr. Roberto Vicente

Coorientador:

Prof. Dr. Júlio Takehiro Marumo

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**MODELAGEM DESCRITIVA DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO PORTLAND EM
AMBIENTE DE REPOSITÓRIO PARA REJEITOS RADIOATIVOS**

EDUARDO GURZONI ALVARES FERREIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Vicente

Coorientador:
Prof. Dr. Júlio Takehiro Marumo

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2017

Fonte de Financiamento: Capes

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

FERREIRA, E. G. A. ***Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos***. 2017. 219 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Eduardo Gurzoni Alvares

Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos / Eduardo Gurzoni Alvares Ferreira; orientador Roberto Vicente; co orientador Júlio Takehiro Marumo. -- São Paulo, 2017. 219 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.

1. Modelagem Descritiva. 2. Materiais Cimentícios. 3. Rejeitos Radioativos. 4. Repositório Geológico Profundo. 5. Desempenho em longo prazo. I. Vicente, Roberto, orient. II. Marumo, Júlio Takehiro, co-orient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Eduardo Gurzoni Alvares Ferreira

Título: Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências

Data: 29/09/2017

Banca Examinadora

Prof(a) Dr(a): _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a) Dr(a): _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a) Dr(a): _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a) Dr(a): _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a) Dr(a): _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Vicente, pelo constante apoio durante toda a minha vida acadêmica, desde a iniciação científica, pelos ensinamentos e pelos conselhos profissionais, acadêmicos e pessoais passados nos nove anos em que estivemos trabalhando juntos neste projeto.

Ao Prof. Dr. Júlio Takehiro Marumo, co-orientador, meus agradecimentos pela dedicação e comprometimento com este projeto e também pelos ensinamentos e conselhos durante os últimos nove anos em que estive na GRR.

Agradeço aos membros da banca examinadora dos exames de qualificação e do seminário de área, Prof(s) Dr(s) Margareth Franco, José Cláudio Dellamano e Xabier Turrillas, pelos conselhos e direcionamentos dados e pelas críticas sempre muito construtivas ao trabalho, que permitiram o melhoramento do mesmo até esta versão final.

Agradeço a todos os funcionários da GRR, aos que ainda lá permanecem e aos que passaram em algum momento durante este projeto: Ademar, Goro, Helcio, Hissae, Ieda, Marcos, Ricardo, Vera, César, Juscelino e Robson pela ajuda constante durante o projeto, pelos momentos de descontração e pelos aconselhamentos profissionais e pessoais durante este período.

Aos funcionários das instituições que me receberam durante o doutorado, seja para aquisição de dados e análises de resultados (HZB e LNLS), seja para um período de estágio (KIT), pelo auxílio e ensinamentos nas técnicas utilizadas nos ensaios deste trabalho. Agradecimento especial ao Dr. Fabiano Yokaichiya e ao Dr. Matthias Schwotzer, por oferecer auxílio e ajuda não somente durante o trabalho, mas também em diversos aspectos durante a minha estadia fora do Brasil.

Aos amigos e colegas alunos e bolsistas, que tanto ajudaram a construir um ambiente de trabalho agradável, agradeço pelos momentos de alegria, pela amizade e pelas imensuráveis contribuições em minha vida: Ana Paula, Bianca, Daiane, Josenilson, Leandro, Rafael, Patrícia, Ricardo, Ludmila, Paloma, Maria Eugenia, Vanessa, Natalie, Valmir e Silvia.

Agradeço a CAPES, pelo auxílio financeiro por meio de bolsa de Doutorado, Processo Número 1231206, e à AIEA, pelo financiamento de projeto relacionado à deposição de rejeitos e de dois meses de estágio, *fellowship*, no KIT.

Aos amigos e familiares, agradeço por sempre acreditarem em mim e por dar força nos momentos de estresse e dificuldades durante este projeto: aos amigos Filipe, Rodrigo, Eduardo, Beatriz, Isadora, Priscila e Vinícius, a Rosaria, aos meus irmãos Juliana e Fernando, ao meu pai Nuno e à minha mãe Eliane.

“Não devemos ter medo das novas idéias! Elas podem
significar a diferença entre o triunfo e o fracasso”

Napoleon Hill

RESUMO

FERREIRA, E.G.A. *Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos*. 2017 219p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo

A deposição de rejeitos radioativos em repositórios geológicos profundos vem sendo estudada nos últimos anos em diversos países. Materiais à base de cimento são utilizados nesses repositórios como material estrutural, matriz de imobilização de rejeitos ou material de preenchimento. Compreender o desempenho desse material é essencial para garantir a segurança da instalação durante o seu tempo de vida útil (de milhares a centenas de milhares de anos, dependendo do tipo de rejeito). Este trabalho objetiva modelar o comportamento em longo prazo do cimento Portland e estudar a influência de diversos fatores na hidratação e na evolução desse material. A modelagem descritiva abordou a hidratação do cimento nas condições ambientais esperadas no repositório e os efeitos desses fatores em propriedades mecânicas, mineralógicas e morfológicas do cimento. Os fatores ambientais considerados relevantes neste trabalho foram: alta temperatura e pressão, penetração de água subterrânea contendo íons quimicamente agressivos ao cimento e a presença do campo de radiação proveniente dos rejeitos. Ensaio acelerados de degradação também foram realizados para corroborar com o modelo descrito. Observou-se uma sinergia entre diversos fatores na degradação do cimento, como a influência da temperatura e da radiação em reações deletérias ao material. O resultado da modelagem apontou três principais possíveis causas de falha nas barreiras artificiais: a) a formação de um caminho preferencial; b) a perda de resistência e coesão do material; e c) o aumento na corrosão das estruturas metálicas. A descrição do modelo apresentada é a base para a modelagem matemática e a análise de segurança dos repositórios estudados no Brasil.

Palavras-chave: Modelagem Descritiva; Materiais Cimentícios; Rejeitos Radioativos; Repositório Geológico Profundo; Desempenho em longo prazo

ABSTRACT

FERREIRA, E.G.A. *Descriptive modeling of Portland cement behavior in a repository environment for radioactive waste*. 2017 219p. Thesis (PhD in Nuclear Technology – Applications) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo (in Portuguese)

The radioactive waste disposal in deep geological repositories has been studied for many countries in the last years. Cementitious materials are used in these repositories as structural material, immobilization matrix and as backfill material. The understanding of the performance of these materials is essential to ensure the safety of the installation during its life time (from thousand to hundreds of thousands of years, depending on the type of waste). This work aims at modeling the long-term performance of Portland cement and study the influence of many environmental factors in the hydration and evolution of this material. The modeling approached the cement hydration in the conditions expected in the repository and the effects of these factors on cement mechanical, mineralogical and morphological properties. The environmental factors considered relevant was: high temperature and pressure, the penetration of groundwater containing aggressive chemical ions, and a radiation field from the waste. Degradation accelerated tests were done to corroborate with the descriptive model. It was observed a synergism between some factors on the cement degradation, as the influence of temperature and radiation field in some deleterious reactions in the material. The results of modeling pointed to three main causes of engineered barrier failure: a) the formation of a preferential pathway; b) loss of resistance and cohesion in the material; and c) the increase in the metallic structures corrosion process. The descriptive model is the basis for a mathematical modeling and to perform the safety assessment of the repositories studied in Brazil

Key-words: Descriptive Modeling; Cementitious Materials; Radioactive Waste; Deep Geologic Repository; Long-term Performance

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 A Gerência de Rejeitos Radioativos.....	18
1.2 Os tipos de rejeitos radioativos	19
1.2.1 Rejeitos de classe 0 e de classe 1	22
1.2.2 Rejeitos de classe 2.1, de classe 2.2 e de classe 2.3	22
1.2.3 Rejeitos de classe 2.4	22
1.2.4 Rejeitos de classe 3	22
1.2.5 O problema das fontes radioativas seladas em desuso	23
1.3 Os tipos de repositório.....	25
1.3.1 Os repositórios de superfície	25
1.3.2 Os repositórios geológicos profundos do tipo galeria (RGP).....	26
1.3.3 Repositório tipo poço tubular profundo (<i>borehole</i>).....	29
1.4 O papel do cimento nos repositórios	35
2 OBJETIVOS	37
2.1 Objetivo Geral	37
2.2 Objetivos Específicos.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
PARTE A – MATERIAIS UTILIZADOS E MÉTODOS DE ANÁLISE	39
3.1 Introdução ao cimento Portland	39
3.1.1 Os tipos de adição ao cimento	40
3.1.2 Os tipos de cimento e suas propriedades	41
3.1.3 As principais propriedades do cimento.....	44
3.2 Técnicas para análise das propriedades do cimento Portland	45
3.2.1 Difração de raios X (DRX).....	45
3.2.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	48
3.2.3 Microtomografia Computadorizada (μ CT) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
PARTE B – MÉTODO DA MODELAGEM DESCRITIVA.....	51
3.3 Modelagem descritiva da hidratação do cimento	52
3.4 Modelagem descritiva dos efeitos de cada fator de exposição	52
3.4.1 Reações e alterações devido à alta temperatura e pressão	53
3.4.2 Reações e alterações devido à penetração de água subterrânea	53
3.4.3 Reações e alterações devido à presença do campo de radiação.....	53

3.5 Modelagem descritiva dos efeitos sinérgicos no cimento	53
PARTE C – MÉTODOS DE ENSAIOS EM LABORATÓRIO.....	55
3.6 Ensaios de Irradiação de pasta de cimento	55
3.6.1 Análise de resistência mecânica	56
3.6.2 Ensaios de composição mineralógica - LNLS	57
3.6.3 Análise de composição mineralógica - KIT	60
3.7 Ensaios Acelerados com pasta de cimento	61
3.8 Ensaios Acelerados com argamassa.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
PARTE A–MODELAGEM DESCRITIVA	68
4.1 A Hidratação do Cimento Portland	68
4.1.1 Hidratação da fase silicato	73
4.1.2 Hidratação da fase aluminato.....	77
4.1.3 O sistema multicomponente – Interação entre as fases na hidratação	77
4.1.4 Características da pasta de cimento hidratada	78
4.1.5 Materiais sólidos no cimento hidratado	79
4.1.6 Espaços vazios no cimento hidratado	80
4.1.7 Água no cimento hidratado.....	81
4.1.8 A resistência do cimento hidratado.....	83
4.1.9 A estabilidade dimensional do cimento hidratado	84
4.1.10 A influência da temperatura na hidratação	85
4.1.11 A evolução do cimento em longo prazo	87
4.1.12 As Reações Álcalis-Agregados (RAA)	88
4.2 Comportamento dos materiais de cimento sob irradiação	90
4.2.1 A radiólise da água	93
4.2.2 Produtos primários de radiólise	94
4.2.3 Produtos secundários de radiólise – reações em cadeia.....	94
4.2.4 A geração de gás hidrogênio.....	96
4.2.5 A formação de peróxido de cálcio octahidratado ($\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).....	96
4.2.6 Os contaminantes das reações de radiólise.....	98
4.2.7 Avaliação da degradação causada pela radiação	99
4.3 Penetração de Água.....	103
4.4 Penetração de íons agressivos.....	106
4.4.1 Reação do cimento com íons sulfato	107
4.4.2 Ataque de íons cloreto	115
4.4.3 Ataque de Íons Carbonato	119
4.4.4 Ataque de Íons Magnésio	121
4.5 Efeitos da Temperatura e Pressão	123
4.5.1 Efeitos da Temperatura.....	123
4.5.2 Efeitos da Pressão	129
4.6 A sinergia entre os diversos fatores estudados.....	132
4.6.1 Os efeitos do composto utilizado, da dosagem e sua composição	139
4.6.2 Efeitos sinérgicos da temperatura e pressão	140
4.6.3 Efeitos sinérgicos dos diferentes íons.....	141
4.6.4 Efeitos sinérgicos da radiação	146

4.6.5	Influência de cada fator em possíveis falhas no cimento	147
PARTE B – ENSAIOS EM LABORATÓRIO.....		155
4.7	Ensaio de Hidratação e Irradiação de pasta de cimento	155
4.7.1	Análise dos efeitos do tempo de cura	155
4.7.2	Análise dos efeitos da irradiação	158
4.8	Ensaio Acelerado com pasta de cimento	168
4.8.1	Corpos de Prova com relação A/C 0,35.....	169
4.8.2	Corpos de Prova com relação A/C 0,45.....	172
4.9	Ensaio Acelerado com argamassa de cimento	178
4.10	Modelagem Descritiva x Ensaio Acelerado.....	190
5	CONCLUSÕES	191
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		194

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 - Fluxograma da gerência de rejeitos radioativos.....	19
Figura 1.2 – Esquema de classificação de rejeitos radioativos.....	20
Figura 1.3 – Princípio de múltiplas barreiras em repositórios profundos.....	28
Figura 1.4 – O Conceito de <i>borehole</i> desenvolvido pela GRR	30
Figura 1.5 – Detalhe da colocação das FRSD no conceito da GRR	31
Figura 1.6 – O Conceito BOSS de <i>borehole</i> desenvolvido pela IAEA.	32
Figura 1.7 – Detalhes do encapsulamento das FRSD no conceito da IAEA.	32
Figura 1.8 – Detalhes da adaptação do conceito BOSS proposto pelo GRR.....	33
Figura 1.9 – Árvore de falhas do cimento em ambiente de repositório	36
Figura 3.1 - Moldes de plásticos utilizados para a confecção dos corpos de prova	56
Figura 3.2 - Corpos de prova cúbicos após a desmoldagem.....	56
Figura 3.3 - Máquina para rompimento dos corpos de prova	57
Figura 3.4 - Corpo de prova posicionado no suporte antes (A) e depois da ruptura (B).	57
Figura 3.5 - Difratômetro Huber e detectores Mythen.	58
Figura 3.6 – Perfurações para retirada de amostra para análises de DRX.	59
Figura 3.7 – Pulverização das amostras em almofariz de ágata.	59
Figura 3.8 - Capilares de 0,7 mm contendo as amostras para DRX.	59
Figura 3.9 - Equipamento para Termogravimetria Mettler Toledo TGA/SDTA 851.	60
Figura 3.10 – Autoclaves para imersão dos corpos de prova em solução de cloreto de cálcio	62
Figura 3.11 – Cortadora metalográfica usada para o corte dos corpos de prova em fatias.....	64
Figura 3.12 – Amostra cortada em fatias com cerca de 2mm cada.	65
Figura 3.13 – Apresentação da configuração do equipamento de radiografia e tomografia do EDDL.	66
Figura 4.1 - Taxa de liberação de calor de uma típica pasta de cimento Portland durante as primeiras idades.....	72
Figura 4.2 – Representação esquemática da hidratação da alita	73
Figura 4.3 – Representação esquemática da hidratação do cimento Portland	78
Figura 4.4 – Modelo de uma pasta de cimento bem hidratada.	79

Figura 4.5 – Enfoque holístico para expansão e fissuração por formação de etringita tardia.	112
Figura 4.6 – Diagrama esquemático do mecanismo de expansão de argamassa e concreto por DEF.....	115
Figura 4.7 – Mapa Conceitual de Falhas no Cimento.....	148
Figura 4.8 – Detalhamento dos efeitos de cada fator no mapa conceitual de Falhas no Cimento.....	149
Figura 4.9 – Detalhamento de cada causa de falhas no mapa conceitual de Falhas no Cimento.....	150
Figura 4.10 – Resistência mecânica dos corpos de prova com diferentes tempos de cura.....	156
Figura 4.11 – Difratoograma experimental e simulado da amostra 04 pelo método de Rietveld.....	156
Figura 4.12 – Porcentagem, em massa, das fases nas amostras após cura de 1, 3, 7 e 28 dias.....	157
Figura 4.13 – Resistência mecânica dos corpos de prova expostos à irradiação.....	160
Figura 4.14 – Difratoograma experimental e simulado da amostra 16 pelo método de Rietveld.....	161
Figura 4.15 – Porcentagem, em massa, de cada fase nas amostras após irradiação.	162
Figura 4.16 – Razão entre a massa das fases nas amostras irradiadas e de referência.	163
Figura 4.17 – Porcentagem, em massa, de cada fase nas amostras após irradiação.	164
Figura 4.18 – Razão entre a massa das fases nas amostras irradiadas e de referência.	164
Figura 4.19 – Quantidade média de cada fase calculada por TG de amostras dos corpos de prova expostos à irradiação	166
Figura 4.20 – Razão entre a massa das fases nas amostras irradiadas e de referência.	166
Figura 4.21 – Razão das quantidades de portlandita e calcita entre as amostras irradiadas e as amostras de referência.....	167
Figura 4.22 – Difratoograma experimental e simulado da amostra de referência pelo método de Rietveld.	169
Figura 4.23 – Porcentagem em massa de portlandita e calcita nas amostras analisadas por TG.....	170
Figura 4.24 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, sal de Friedel e C-S-H nas amostras analisadas por TG.....	170
Figura 4.25 – Comparação entre as porcentagens das fases analisadas por TG e DRX....	171
Figura 4.26 – Dendograma das amostras analisadas por DRX.....	172
Figura 4.27 – Porcentagem em massa de portlandita e calcita nas amostras analisadas por TG.....	173
Figura 4.28 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, sal de Friedel e C-S-H nas amostras analisadas por TG.....	173

Figura 4.29 – Comparação entre as porcentagens das fases analisadas por TG e DRX....	174
Figura 4.30 – Dendograma das amostras analisadas por DRX.....	174
Figura 4.31 – MEV da amostra armazenada a 5°C.....	175
Figura 4.32 – MEV da amostra armazenada a 20°C.....	176
Figura 4.33 – MEV da amostra armazenada a 80°C.....	176
Figura 4.34 – Difractograma experimental e simulado da amostra 201 pelo método de Rietveld.....	178
Figura 4.35 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, C-S-H e de C3S + C2S nas amostras não irradiadas analisadas por DRX.	180
Figura 4.36 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, C-S-H e de C3S + C2S nas amostras irradiadas analisadas por DRX.....	180
Figura 4.37 – Porcentagem em massa nas amostras expostas à N ₂ analisadas por DRX.....	181
Figura 4.38 – Porcentagem em massa nas amostras expostas à cloreto analisadas por DRX.....	182
Figura 4.39 – Porcentagem em massa nas amostras expostas à sulfato analisadas por DRX.....	182
Figura 4.40 – Porcentagem em massa nas amostras expostas à soluções de água destilada e de cloreto + sulfato analisadas por DRX.	183
Figura 4.41 – Representação em eixo XY das amostra 201 e 801, após reconstrução das imagens obtidas por μ CT.....	186
Figura 4.42 – Esfericidade das amostras analisadas por μ CT.	187
Figura 4.43 – Resultado do volume individual dos poros das amostras analisadas por μ CT.	188

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1 – Definição dos tipos de rejeitos e os métodos de deposição ou dispensa.....	21
Tabela 1.2 – Classificação das fontes radioativas seladas em desuso	24
Tabela 1.3 – Tipos de repositórios geológicos profundos em estudo mundialmente.	27
Tabela 1.4 – Barreiras artificiais de um repositório geológico profundo	29
Tabela 1.5 – Diferenças entre os conceitos de deposição tipo <i>borehole</i> apresentados.....	34
Tabela 3.1 – Compostos sólidos na pasta de cimento hidratados	42
Tabela 3.2 – Compostos sólidos na pasta de cimento hidratados	43
Tabela 3.3 – Condições dos ensaios com corpos de prova de pasta de cimento.	62
Tabela 3.4 – Materiais e quantidades utilizadas para a confecção da argamassa.	63
Tabela 3.5 – Identificação dos lotes e as variáveis dos ensaios acelerados de degradação	67
Tabela 4.1 – Composição mineralógica do clínquer de Cimento Portland	68
Tabela 4.2 – Compostos sólidos na pasta de cimento hidratado	80
Tabela 4.3 – Presença de água na pasta de cimento hidratado.	81
Tabela 4.4 – Efeitos da radiação gama e de nêutrons no concreto e seus componentes	92
Tabela 4.5 – Fatores de influência na quantidade de Al_2O_3 e na expansão por DEF.....	113
Tabela 4.6 – Quadro resumo dos fatores ambientais, modo de ação e seus efeitos nos materiais cimentícios	134
Tabela 4.7 – Quadro resumo dos efeitos da irradiação no cimento	135
Tabela 4.8 – Quadro resumo dos efeitos da temperatura no cimento.....	136
Tabela 4.9 – Quadro resumo dos efeitos da pressão no cimento.....	137
Tabela 4.10 – Quadro resumo dos efeitos da penetração de água no cimento	137
Tabela 4.11 – Quadro resumo dos efeitos da penetração de íons no cimento	138
Tabela 4.12 –Legenda dos efeitos de cada fator identificado no Mapa.....	151
Tabela 4.13 – Legenda dos conectores do Mapa	153
Tabela 4.14 – Resistência mecânica dos corpos de prova com diferentes tempos de cura.....	155
Tabela 4.15 – Porcentagem, em massa, das fases após refinamento Rietveld de amostras após cura de 1, 3, 7 e 28 dias.	157
Tabela 4.16 – Síntese das análises realizadas em amostras irradiadas.	159
Tabela 4.17 – Resistência mecânica dos corpos de prova expostos à irradiação.	159

Tabela 4.18 – Quantidade média de cada fase após refinamento Rietveld de amostras dos corpos de prova expostos à irradiação.....	162
Tabela 4.19 – Quantidade média de cada fase calculada por DRX de amostras dos corpos de prova expostos à irradiação.	163
Tabela 4.20 – Porcentagem em massa de cada fase calculada por TG nas amostras irradiadas.....	165
Tabela 4.21 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, C-S-H e de C3S + C2S nas amostras analisadas por DRX.....	179
Tabela 4.22 – Volume total e de poros e porosidade das amostras analisadas por μ CT.	186
Tabela 4.23 – Porosidade e quantidade de calcita das amostras analisadas	189

LISTA DE ABREVIATURAS

A/C	Relação água/cimento
AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
ANDRA	Agencia Nacional para a Gestão dos Rejeitos Radioativos, da sigla em francês para <i>Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs</i>
BOSS	Deposição tipo borehole para fontes radioativas seladas em desuso, da sigla em inglês para <i>Borehole Disposal of Disused Sealed Sources</i>
Bq, TBq	Becquerel, TeraBecquerel
C/S	Proporção cálcio/sílica
CAC	Centro de Aceleradores Cyclotron
CNEA	Comissão Nacional de Energia Atômica da Argentina, da sigla em espanhol para <i>Comisión Nacional de Energía Atómica</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNU	Combustíveis Nucleares Usados
CP	Cimento Portland
CPH-Z	Cimento Portland tipo H-Z
CPV-ARI	Cimento Portland tipo V de Alta Resistência Inicial
DEF	Formação de Etringita Secundária, as sigla em inglês para <i>Delayed Ettringite Formation</i>
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria Derivada, da sigla em inglês para <i>Derivative Thermo-Gravimetry</i>
EDDI	sigla do inglês <i>Energy Dispersive Diffraction</i>
EDS	Sistema de espectroscopia de raios X por dispersão em energia, da sigla em inglês para <i>Energy Dispersive System</i>
ENRESA	Empresa Nacional de Resíduos Radioativos, da sigla em espanhol para <i>Empresa Nacional de Residuos Radiactivos</i>
FRS	Fontes radioativas seladas
FRSD	Fontes Radioativas Seladas em Desuso
FRX	Fluorescência de raios X
GOF	da sigla em inglês para <i>Goodness-Of-Fit</i>
GRR	Gerência de Rejeitos Radioativos

Gy, MGy	gray, Megagray
H/S	Proporção água/sílica
HZB	sigla em alemão para <i>Helmholtz-Zentrum Berlin</i>
IAEA	Sigla em inglês para Agência Internacional de Energia Atômica (<i>International Atomic Energy Agency</i>)
IPEN-CNEN/SP	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
KIT	Instituto de Tecnologia de Karlsruhe, da sigla em alemão para <i>Karlsruher Institut für Technologie</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEVA	Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental
NECSA	Companhia Sul Africana de Energia Nuclear, da sigla em inglês para <i>South African Nuclear Energy Corporation</i>
OECD	Sigla em inglês para Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (<i>Organisation for Economic Co- operation and Development</i>)
RAA	Reações Álcalis-Agregados
RAC	Reação Álcali-Carbonato
RAN	Rejeitos de Alto Nível de Radiação
RAS	Reação Álcali-Sílica
RBMN	Rejeitos de Baixo e Médio Níveis de Radiação
RBMN-RN	Rejeitos de Baixo e Médio Níveis de Radiação contendo Radionuclídeos Naturais
RBMN-VC	Rejeitos de Baixo e Médio Níveis de Radiação e Meia-Vida Curta
RBMN-VL	Rejeitos de Baixo e Médio Níveis de Radiação e Meia-Vida Longa
RGP	Repositórios geológicos profundos
RI	Rejeitos Isentos
RVMC	Rejeitos de Meia-Vida Muito Curta
SKB	Sigla, em sueco, para Companhia Sueca de Gestão de Rejeitos e Combustível Nuclear (<i>Svensk Kärnbränslehantering Ab</i>)
TG / TGA	Termogravimetria, ou da sigla em inglês para <i>Thermogravimetric Analysis</i>
U.R.	Umidade Relativa
μCT	Microtomografia Computadorizada

1 INTRODUÇÃO

O presente estudo objetiva contribuir para o gerenciamento seguro de um tipo de rejeito radioativo que, embora presente na maioria dos países, muito ou pouco desenvolvidos no uso de tecnologias nucleares, está ainda a merecer soluções para alguns problemas, em particular métodos de deposição final. Trata-se das fontes radioativas seladas utilizadas em várias aplicações médicas, industriais e de pesquisa que atingiram o fim da vida útil e que ainda apresentam níveis perigosos de radiação.

Embora o problema seja eminentemente tecnológico, há muita ciência básica envolvida na busca de soluções que satisfaçam aos requisitos de segurança radiológica em longo prazo, ‘longo’ significando, aqui, períodos de tempo bem superiores aos usados na engenharia moderna.

O detalhamento dos aspectos envolvidos no problema e na sua solução está apresentado a seguir.

1.1 A Gerência de Rejeitos Radioativos

O uso da tecnologia nuclear já faz parte do cotidiano das sociedades em todo o mundo, tem uma série de vantagens sobre tecnologias concorrentes e traz uma série de benefícios únicos, tanto em seu uso para geração de energia elétrica como em suas diversas aplicações na medicina, na indústria e na pesquisa.

Um dos custos dessas aplicações é a geração de rejeitos radioativos que, como os rejeitos comuns, devem ser gerenciados de forma adequada para não oferecer riscos ao Homem e ao Ambiente.

Segundo a norma CNEN NN 6.06, rejeito radioativo é um material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção e para o qual a reutilização é imprópria ou ainda não prevista (CNEN, 1990). O conjunto de ações que devem ser realizadas no gerenciamento desse rejeito para alcançar o objetivo de proteção do Homem e ao Ambiente está apresentado na Figura 1.1 (HIROMOTO et al., 1999).

Figura 1.1 - Fluxograma da gestão de resíduos radioativos – adaptado de HIROMOTO et al (1999).

No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e seus institutos associados, entre eles o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), são os responsáveis pelo gerenciamento dos resíduos radioativos, executando todas as atividades descritas no fluxograma da Figura 1.1.

Os resíduos radioativos podem ser gerados em diferentes formas físicas (sólidos, líquidos e gasosos) e em diferentes formas químicas e podem ou não necessitar de etapas de tratamento e imobilização antes de chegar ao ambiente, por dispensa ou deposição.

1.2 Os tipos de resíduos radioativos

Os resíduos radioativos podem ser classificados por diversos critérios:

1. Por atividade: baixa, média e alta;
2. Por meia-vida: muito curta, média e longa;
3. Por origem: operação de instalação do ciclo do combustível nuclear, aplicações de tecnologia nuclear, descomissionamento de instalações e minerações;
4. Por tipo de tratamento: compactável, não compactável, incinerável e outros;

A classificação mais geral dos resíduos radioativos, segundo guia geral de segurança da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA ou IAEA, da sigla em inglês para *International Atomic Energy Agency*), é feita de acordo com o teor de atividade

e meia-vida dos radionuclídeos presentes nesse rejeito. A Figura 1.2 apresenta um esquema da classificação adotada pela AIEA, contendo os tipos de rejeitos e os tipos de deposição para cada caso (IAEA, 2009), e a correspondência com a classificação brasileira.

A CNEN, classifica os rejeitos radioativos em 3 classes, seguindo padrões semelhantes aos adotados pela AIEA. A Tabela 1.1 apresenta a definição e as classes dos rejeitos, bem como os métodos de dispensa ou deposição de cada tipo de rejeito descrito pela norma CNEN 8.02 (CNEN, 2014a).

Obs: Valores de atividade e de meia-vida de referência para diferentes tipos de rejeitos, com diferentes tipos de emissões.

Figura 1.2 – Esquema de classificação de rejeitos radioativos. Adaptado de (IAEA, 2009).

Tabela 1.1 – Definição dos tipos de rejeitos e os métodos de deposição ou dispensa (CNEN, 2014a)

Classe e Sigla	Nomenclatura	Definição CNEN	Método de dispensa ou deposição
Classe 0 RI	Rejeitos Isentos	Rejeitos contendo radionuclídeos com níveis de atividade inferiores ou iguais aos respectivos níveis de dispensa;	Dispensados sem restrições
Classe 1 RVMC	Rejeitos de Meia-Vida Muito Curta	Rejeitos com meia-vida inferior ou da ordem de 100 dias, com níveis de atividade superiores aos respectivos níveis de dispensa;	Armazenados até decaimento e posteriormente dispensados
Classe 2 RBMN	Rejeitos de Baixo e Médio Nível de Radiação	Rejeitos com meia-vida superior à dos rejeitos da Classe 1, com níveis de atividade superiores aos níveis de dispensa, bem como com potência térmica inferior a 2 kW/m ³	–
Classe 2.1 RBMN-VC	Meia-Vida Curta	Rejeitos contendo emissores beta/gama de meia-vida inferior a 30 anos e com concentração de radionuclídeos emissores alfa de meia-vida longa inferior a 3700 Bq/g em volumes individuais e 370 Bq/g para a média do conjunto;	Depositados em depósitos próximos à superfície
Classe 2.2 RBMN-RN	Rejeitos Contendo Radionuclídeos Naturais	Rejeitos de extração e exploração de petróleo, contendo radionuclídeos das séries do urânio e tório em concentrações de atividade ou atividades acima dos níveis de dispensa;	Classes 2.2 e 2.3: Depositados em depósitos próximos à superfície ou em profundidade definida pela análise de segurança
Classe 2.3 RBMN-RN	Rejeitos contendo Radionuclídeos Naturais	Rejeitos contendo matérias primas minerais, naturais ou industrializadas, com radionuclídeos das séries do urânio e do tório em concentrações de atividade ou atividades acima dos níveis de dispensa;	
Classe 2.4 RBMN-VL	Rejeitos de Meia-Vida Longa	Rejeitos não enquadrados nas Classes 2.2 e 2.3, com concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa que excedem as limitações para classificação como rejeitos de meia-vida curta;	Depositados em formações geológicas com profundidade definida pela análise de segurança
Classe 3 RAN	Rejeitos de Alto Nível de Radiação	Rejeitos com potência térmica superior a 2kW/m ³ e com concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa que excedam as limitações para classificação como rejeitos de meia-vida curta.	Aguardando definição sobre deposição

1.2.1 Rejeitos de classe 0 e de classe 1

Rejeitos de classe 0 (RI) ou classe 1 (RVMC) são gerenciados nas próprias instalações geradoras. Os de classe 0 podem ser liberados diretamente sem qualquer restrição radiológica. Já os rejeitos de classe 1 são armazenados nas instalações geradoras até o seu decaimento e posteriormente são liberados (CNEN, 2014a).

1.2.2 Rejeitos de classe 2.1, de classe 2.2 e de classe 2.3

Os rejeitos de baixo ou médio nível com radionuclídeos de meia-vida curta (RBMN-VC, classe 2.1) devem ser armazenados pelos institutos da CNEN até a deposição final em repositório de superfície.

O Brasil está desenvolvendo um projeto de uma instalação para deposição de rejeitos radioativos de Baixo e Médio Nível de Radiação no país. Os requisitos para armazenamento, caracterização e licenciamento do repositório estão definidos nas normas CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014b) e CNEN NN 8.02 (CNEN, 2014a).

Os rejeitos de extração e exploração de petróleo, e contendo matérias primas minerais, naturais ou industrializadas (RBMN-RN, classes 2.2 e 2.3) dependem da análise de segurança para a colocação em repositório de superfície ou em repositórios profundos.

1.2.3 Rejeitos de classe 2.4

Os Rejeitos de Meia-Vida Longa (RBMN-VL) devem ser depositados em repositórios geológicos profundos, com profundidade definida pela análise de segurança. Essa classe de rejeitos engloba rejeitos oriundos do ciclo do combustível nuclear e de algumas aplicações industriais.

1.2.4 Rejeitos de classe 3

Os rejeitos de alto nível de atividade (RAN) são rejeitos de alta potência térmica, altos níveis de atividade e com radionuclídeos de meia-vida longa (normalmente superior a 30 anos). O combustível nuclear usado (CNU), quando declarado sem mais utilidade, está entre os principais RAN.

CNU, também comumente chamado de combustível nuclear queimado ou de elemento combustível irradiado, é a denominação dada ao elemento combustível quando ele é retirado de um reator por não sustentar mais a reação em cadeia necessária para o

funcionamento do mesmo em condição economicamente vantajosa. Após ser retirado de uso, no entanto, o elemento combustível ainda possui grande quantidade dos isótopos físséis, apresenta elevada geração de calor e contém atividade alta de radionuclídeos produtos de fissão do urânio e de isótopos transurânicos (ROMANATO, 2004).

As opções para o gerenciamento dos CNU são a deposição final diretamente, quando for declarado sem utilidade, ou o reprocessamento, quando há a intenção de recuperar os isótopos físséis residuais. Nesse último caso, os produtos de fissão e os elementos transurânicos não físséis restantes passam a ser o RAN. O CNU considerado como rejeito radioativo ou os resíduos do reprocessamento devem ser armazenados em piscinas ou cascos secos apropriados aguardando deposição final em um repositório geológico profundo. Atualmente, não há nenhum repositório geológico profundo operacional para a deposição final do RAN, embora pesquisas estejam sendo feitas em todo mundo para desenvolver esses repositórios e alguns estejam em fase de construção (IAEA, 2012).

1.2.5 O problema das fontes radioativas seladas em desuso

Fontes radioativas seladas (FRS) são muito utilizadas em diversas aplicações na medicina, em equipamentos de braquiterapia, teleterapia, irradiadores de sangue e de tecidos, entre outras aplicações; na indústria, em equipamentos para controle de processo e controle de qualidade; na pesquisa, em instrumentos para análises físico-químicas em ciências ambientais, agropecuárias e outras. A utilização de FRS cresceu muito nas últimas décadas, tanto no Brasil como no resto do mundo (REIS e HEILBRON FILHO, 2000; VICENTE, 2002).

FRS são constituídas de uma substância radioativa, fechada hermeticamente em uma cápsula robusta, de forma a não haver dispersão da substância em condições normais ou severas de uso. Apesar de ser improvável a dispersão de radionuclídeos provenientes de fontes seladas no ambiente, o perigo da ocorrência de um acidente radiológico, por exposição de pessoas à fonte sem blindagem, é real e decorre da perda de controle sobre elas durante o uso ou após entrarem em desuso. Pelo seu tamanho pequeno e pela falta de controle, o perigo associado com esse material passa muitas vezes despercebido (CABRERA et al., 2017).

Muitos acidentes radiológicos estão associados com esse material, como o ocorrido em Goiânia em 1987, que resultou em fatalidades e contaminação de grandes

áreas. Além disso, as FRS são uma preocupação quanto a possíveis ataques terroristas com bombas fabricadas com esse material incorporado, as chamadas bombas sujas (IAEA, 1988; GRIMM, 2004; MCFEE et al., 2006).

No fim da sua vida útil, as fontes que não podem mais ser utilizadas para sua finalidade primária são denominadas fontes radioativas seladas em desuso (FRSD) e são consideradas rejeitos radioativos (VICENTE et al., 2004).

Atualmente, estão armazenadas nos depósitos dos institutos da CNEN cerca de 15.000 FRSD provenientes de equipamentos industriais (em sua maioria fontes de ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{226}Ra e ^{241}Am) e cerca de 180 mil FRSD provenientes de pára-raios radioativos ou de detectores de fumaça (^{241}Am). Considerando as fontes que ainda estão para ser recolhidas, o inventário brasileiro conta com cerca de trezentas mil fontes radioativas.

As FRSD, classificadas de acordo com o tempo de meia-vida de seus radioisótopos e da atividade atual, poderiam ser enquadradas nas classes 1, 2.1, 2.4 ou 3 da classificação da CNEN para os rejeitos radioativos. Aquelas que contêm radionuclídeos com meia-vida menor que 100 dias seriam consideradas classe 1. As FRSD com radioisótopos de meia-vida entre 100 dias ou 30 anos, são consideradas classe 2.1. As fontes com radioisótopos de meia-vida superior a 30 anos podem ser classificadas como 2.4 ou 3, dependendo da sua atividade. No entanto, as fontes de classe 2.1 não atendem aos critérios estabelecidos na norma da CNEN 6.09 (CNEN, 2002) para deposição em repositório de superfície. As atividades em algumas dessas fontes podem chegar a ordem de terabecquerel (TBq), com meia-vida de até milhares de anos (VICENTE, 2007). A Tabela 1.2 apresenta as possíveis classes das FRSD em uso na indústria, pesquisa e medicina.

Tabela 1.2 – Classificação das fontes radioativas seladas em desuso

Classe	Radionuclídeos	Características
Classe 1	^{192}Ir	$0 \text{ d} < T_{1/2} < 100 \text{ d}$
Classe 2.1	^3H , ^{14}C , ^{22}Na , ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{44}Ti , ^{63}Ni , ^{68}Ge , ^{75}Se , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{109}Cd , ^{133}Ba , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{147}Pm , ^{204}Tl , ^{210}Po , ^{244}Cm , ^{252}Cf	concentração de atividade de emissores alfa de meia-vida longa inferior a 3700 Bq/g $100 \text{ d} < T_{1/2} < 30 \text{ a}$
Classe 2.4	^{226}Ra , $^{226}\text{RaBe}$, ^{232}Th , ^{238}Pu , ^{241}Am , $^{241}\text{AmBe}$, ^{244}Cm , ^{252}Cf	concentração de atividade de emissores alfa de meia-vida longa superior a 3700 Bq/g
Classe 3	^{60}Co , ^{137}Cs	potência térmica $> 2\text{kW/m}^3$

É preciso notar, contudo, que no caso da Classe 3, a intenção do regulador deve ter sido a de que, nessa categoria, entrassem somente aqueles rejeitos com volume da ordem de grandeza de 1 m^3 , ou pouco menos e não rejeitos com volume seis ordens de grandeza menor, como é o caso das FRSD. De qualquer forma, não se estabeleceu uma classificação de rejeitos radioativos que sirva para as FRSD pelos órgãos reguladores no Brasil e no mundo.

Em consequência disso, o IPEN-CNEN/SP vêm estudando os tipos de instalação para deposição de FRSD que possam atender a requisitos de segurança bastante exigentes, entre eles um repositório tipo poço tubular profundo, conhecido como *borehole* na comunidade científica internacional. Esse método de deposição permitiria a colocação de todas as fontes do inventário brasileiro em um único repositório, reduzindo os riscos associados a esse rejeito, tanto no curto prazo, incluindo a fase operacional da deposição, como no longo prazo. Por deposição entende-se que não há intenção de se recuperar este material para uso posterior (IAEA, 2011a).

1.3 Os tipos de repositório

Uma descrição sucinta sobre os dois grandes grupos de repositórios em uso ou em desenvolvimento põe em perspectiva a escolha de um método de deposição de rejeitos radioativos num terceiro tipo de repositório que está ganhando aceitação mundial.

1.3.1 Os repositórios de superfície

Os repositórios de superfície são comuns em toda parte do mundo e é um meio seguro de se depositar rejeitos de baixa e média atividade e meia-vida curta. Entre os vários repositórios em funcionamento no mundo, destaca-se o de *L'Aube*, na França, desenvolvido pela Agência Nacional para a Gestão dos Rejeitos Radioativos francesa (ANDRA, da sigla em francês para *Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs*) e que tem servido de modelo para repositórios em outros países, como o de El Cabril, na Espanha, gerenciado pela Empresa Nacional de Resíduos Radioativos espanhola (ENRESA, da sigla em espanhol para *Empresa Nacional de Residuos Radiactivos*) e o de Ezeiza, na Argentina, gerenciado pela Comissão Nacional de Energia Atômica argentina (CNEA, da sigla em espanhol *Comisión Nacional de Energía Atómica*) (CNEA, 1994; LALANA, 1994). Vários outros países possuem repositórios desse tipo, entre eles Estados

Unidos, Bulgária, Noruega, Romênia, Ucrânia, Eslováquia e República Tcheca (FERREIRA et al., 2012).

O Brasil está desenvolvendo um projeto de repositório, baseado no projeto de L'Aube da ANDRA, para deposição desse tipo de rejeitos. O projeto foi lançado em 2008 e tem como objetivo atender à ação judicial do ministério público de Angra dos Reis, que determinou a construção do repositório, inicialmente, até o ano de 2018, porém este prazo já foi estendido (CNEN, 2015).

Esse tipo de repositório aceita para deposição rejeitos sólidos ou líquidos imobilizados em uma matriz cimentícia dentro de tambores, e esses dentro de contêineres preenchidos com argamassa de cimento, dispostos abaixo da superfície, dentro de estruturas em forma de trincheiras revestidas de concreto (LALANA, 1994).

Esses repositórios são projetados para operar durante algumas décadas recebendo os rejeitos. Depois de esgotada a capacidade, são fechados e selados com uma série de coberturas isolantes, e, por fim, supervisionados por cerca de 300 anos, pelo órgão responsável por sua segurança.

1.3.2 Os repositórios geológicos profundos do tipo galeria (RGP)

Rejeitos que necessitam de isolamento por tempo muito superior aos poucos séculos admitidos para os repositórios de superfície devem ser depositados em repositórios geológicos. A AIEA define o termo “deposição geológica” como a deposição de rejeitos radioativos sólidos em uma instalação subterrânea localizada em uma formação geológica estável de modo que forneça a contenção dos rejeitos e o isolamento do mesmo da biosfera em longo prazo (IAEA, 2011a). A Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OECD, da sigla em inglês para *Organisation for Economic Co-operation and Development*) define a deposição geológica como um sistema capaz de isolar os rejeitos da biosfera por longos períodos de tempo e de garantir que, quando as substâncias radioativas atingirem a biosfera, as concentrações serão consideradas insignificantes (OECD-NEA, 2003).

Atualmente a deposição em repositórios geológicos profundos é a mais estudada e a mais aceita na comunidade internacional para deposição de RAN e CNU e rejeitos de médio nível de atividade que contenham radionuclídeos de meia-vida longa (APTED e AHN, 2010). Suécia, Finlândia e França já estão em processos avançados para licenciar uma instalação e começar a operação nos próximos anos. Outros países como

Canadá, Estados Unidos, Reino Unido e Suíça também escolheram por depositar todo ou parte do CNU nesse tipo de repositório (BENNETT e GENS, 2008; BOSGIRAUD et al., 2017; NORRIS, 2017; SEVOUGIAN et al., 2017).

A profundidade deste tipo de repositório depende de vários fatores, como as condições climáticas e da água subterrânea, a estabilidade e composição da formação geológica e a natureza e periculosidade dos rejeitos (IAEA, 2011a). Os tipos de formações geológicas mais estudadas são formações de sal (ERIKSSON, 2016; BOURRET et al., 2017), argila (ABADIE et al., 2016) ou rochas cristalinas (SEVOUGIAN et al., 2017). A Tabela 1.3 apresenta um resumo dos principais projetos desenvolvidos pelo mundo de deposição geológica profunda para deposição de rejeitos de classes 2.4 e 3.

Tabela 1.3 – Tipos de repositórios geológicos profundos em estudo mundialmente.

Países	Formação Geológica	Profundidade	Materiais de Tampões	Materiais de preenchimento	Rejeitos	Referência
Suécia	Granito	460m	Bentonita	Argila, bentonita, concreto	Classe 3	(SKB, 2016)
Canadá	Não Definido	500 m	Argila	Bentonita	Classe 3	(NORONHA, 2016)
EUA WIPP	Sal	655 m	Sal, argila, concreto, asfalto	Óxido de Magnésio	Classes 2.4	(MATTHEWS e REISER, 1998)
EUA Yucca Mountain	Tufo	300 m	Concreto, cimento, bentonita	Argamassa	Classe 3	(HANKS et al., 1999)
França	Argila	100 m	Concreto	Concreto	Classes 2.4 e 3	(ANDRA, 2013)
Holanda	Sal, argila	800 m	-	-	-	(HART et al., 2016)
Reino Unido	Não Definido	Até 1000m	Bentonita	Cimento, argila	Classes 2.4 e 3	(DECC-UK, 2014)

Os princípios de segurança de um RGP estão baseados em sistemas de múltiplas barreiras, contendo barreiras naturais e artificiais para se isolar os rejeitos da biosfera. Um esquema do sistema de múltiplas barreiras está apresentado na Figura 1.3. As barreiras artificiais e naturais são consideradas um sistema integrado e elas devem garantir

a integridade desse sistema pelo tempo requerido para o decaimento dos rejeitos (OECD-NEA, 2003; VICENTE et al., 2004; APTED e AHN, 2010; IAEA, 2011a).

Figura 1.3 – Princípio de múltiplas barreiras em repositórios profundos. Adaptado de (HART et al., 2016)

As barreiras naturais são a própria formação geológica e seu entorno, enquanto o sistema de barreiras artificiais são materiais adicionados ao projeto para garantir a segurança da instalação em longo prazo (OECD-NEA, 2003).

A Tabela 1.4 apresenta algumas das barreiras artificiais em RGP, os materiais que podem ser utilizados em cada barreira e a função de cada um. O sistema de barreiras artificiais de um repositório não deve necessariamente conter todos os componentes listados, mas o design do repositório deve ser o mais seguro possível, considerando todos os elementos envolvidos (DAYAL, 2004).

Entre os repositórios geológicos profundos, os repositórios tipo *borehole* estão ganhando destaque na comunidade internacional para a deposição de certos tipos de rejeitos, como as FRSD e CNU.

Tabela 1.4 – Barreiras artificiais de um repositório geológico profundo

Barreira	Material	Função
Recipiente original do rejeito	Encapsulamento das FRSD e CNU – aço inoxidável	Manter o isolamento do material radioativo
Cápsulas	Cápsulas e Contêineres adicionais - aço inoxidável ou aço carbono	Contenção da atividade e aumentar resistência à corrosão
Contêineres	Cápsulas e Contêineres adicionais - aço inoxidável, aço carbono ou cobre	Contenção da atividade e aumentar resistência à corrosão
Materiais de preenchimento (entre contêiner, cápsula, encamisamento e formação geológica.)	Pasta de cimento; Argamassa de cimento; Bentonita.	Manter a matriz sólida, aumentar a resistência à corrosão, barreira contra a difusão de radionuclídeos
Revestimento das paredes	Pasta de cimento; Concreto	Aumenta a resistência à corrosão e à degradação indesejada
Tampões	Tampões de argila, materiais de cimento ou bentonita	Selar a zona de deposição e impedir o fluxo de água entre as diferentes camadas

1.3.3 Repositório tipo poço tubular profundo (*borehole*)

A deposição em poços tubulares profundos tipo *borehole* é vantajosa tanto do ponto de vista tecnológico como de segurança. Nos últimos 35 anos, muitos conceitos diferentes de deposição de rejeitos em *borehole* foram propostos, mas poucos foram além de projetos de engenharia iniciais (GIBB, 2016).

Um projeto de deposição tipo *borehole* tem um custo menor do que outros projetos de deposição geológica profunda, sua implementação é mais fácil e possui segurança radiológica e operacional em longo prazo adequada. Além disso, é conceitualmente simples, fácil de ser construído e instalado em qualquer sítio e pouco intrusivo ao meio ambiente. A possibilidade de intrusão humana é reduzida devido à área superficial pequena desse repositório (OJOVAN et al., 2003; DAYAL, 2004; VICENTE, 2007).

Dentre os vários conceitos propostos, destacam-se os estudados pelos Estados Unidos, Inglaterra e Suécia. Nesses países, vários tipos de *borehole* foram estudados para deposição de cápsulas contendo estrôncio e césio em altas concentrações e atividades, combustíveis usados de diferentes tamanhos, rejeitos de reprocessamento do ciclo do

combustível nuclear vitrificados, etc. As profundidades totais desses *boreholes* variaram entre 4 e 6 quilômetros e com diâmetros entre 216 e 840 mm (COCHRAN e HARDIN, 2016; GIBB, 2016; GRUNDFELT et al., 2016; TRAVIS e GIBB, 2016; FREEZE e GUNTER, 2017; PRICE et al., 2017)

A Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN-CNEN/SP iniciou há alguns anos um projeto para deposição de FRSD em repositórios tipo *borehole*. O conceito original consistia na construção de um poço de cerca de 300 a 400 metros de profundidade, com um encamisamento de aço e o condicionamento das FRSD em contêineres de chumbo fechados dentro desse tubo de aço. O espaço anular entre o tubo de aço e a formação geológica seria preenchido com pasta de cimento Portland (VICENTE et al., 2004; VICENTE, 2007). A Figura 1.4 representa um esboço do conceito originalmente proposto pela GRR e a Figura 1.5 detalhes da colocação das FRSD no repositório.

Figura 1.4 – O Conceito de *borehole* desenvolvido pela GRR. Fonte (VICENTE, 2007)

Figura 1.5 – Detalhe da colocação das FRSD no conceito da GRR.

Concomitantemente com o projeto desenvolvido pela GRR, a AIEA desenvolveu um projeto com a Companhia Sul Africana de Energia Nuclear (NECSA, sigla em inglês para *South African Nuclear Energy Corporation*) para a deposição de FRSD em repositório tipo borehole em países sem programa nuclear desenvolvido (i.e. países que não possuem usinas nucleares para geração de energia). Esse projeto foi batizado de BOSS (da sigla em inglês para *Borehole Disposal of Disused Sealed Sources*) (IAEA, 2011b).

No conceito proposto do BOSS, as FRSD são colocadas dentro de uma cápsula de aço, e esta cápsula dentro de um contêiner de aço, que por sua vez, é colocado dentro de um encamisamento de polietileno de alta densidade e este dentro do furo do poço. O espaço entre a cápsula e o contêiner, entre o contêiner e o tubo de encamisamento e entre o tubo de polietileno e a formação geológica são preenchidos com argamassa de cimento Portland. A Figura 1.6 representa um esboço do conceito proposto pela IAEA e a Figura 1.7 detalhes da colocação das fontes nos contêineres de aço dentro do poço (IAEA, 2011b).

Figura 1.6 – O Conceito BOSS de *borehole* desenvolvido pela IAEA. Fonte (IAEA, 2011b).

Figura 1.7 – Detalhes do encapsulamento das FRSD no conceito da IAEA.

O conceito BOSS possui algumas vantagens em relação ao conceito da GRR, entre elas a análise de segurança preliminar já realizada e publicada em relatórios da

AIEA, o fato do conceito ser respaldado por grupo internacional de especialistas, estar em estado de implementação em alguns países membros da AIEA e poder ser implementado em diversos meios geológicos diferentes. No entanto, a principal desvantagem do BOSS é que ele é adequado para um inventário reduzido de fontes e para deposição de todo o inventário brasileiro, seriam necessárias algumas dezenas de poços. A altura da zona de deposição total para deposição de todo o inventário brasileiro em um *borehole* tipo BOSS seria em torno de 2.500 metros. Por esta razão, a GRR propôs algumas adaptações ao conceito original do BOSS para se adequar ao problema brasileiro. A Figura 1.8 apresenta um esquema da proposta do GRR à adaptação do BOSS (FERREIRA et al., 2017a).

Figura 1.8 – Detalhes da adaptação do conceito BOSS proposto pelo GRR.

Na proposta de adaptação feita pela GRR, as FRSD seriam colocadas diretamente nos contêineres, sem a utilização da cápsula. Essa modificação aumentaria a capacidade do borehole e possibilitaria a deposição de todo o inventário brasileiro em um único *borehole*.

A Tabela 1.5 apresenta as principais diferenças entre os três conceitos apresentados: o conceito desenvolvido pela GRR, pela IAEA (BOSS) e a adaptação ao conceito da IAEA proposta pelo GRR (BOSS adaptado).

Em todos os conceitos apresentados, materiais à base de cimento (pasta, argamassa ou concreto) são utilizados como material de preenchimento entre os diferentes componentes do repositório e atua como uma das barreiras artificiais. O papel da pasta de cimento e as incertezas referentes a esse material estão apresentados na próxima sessão.

Tabela 1.5 – Diferenças entre os conceitos de deposição tipo *borehole* apresentados.

Componente / conceito	GRR	BOSS	BOSS adaptado
Profundidade total	400m	100m	110m
Diâmetro do poço	250mm	260mm	260mm
Altura da zona de isolamento	300m	30m	30m
Altura da zona de deposição	100m	70m	80m
Profundidade necessária para deposição de todo o inventário brasileiro	400m	> 2000m	200m
Formação geológica	Batólito granítico	Não especificado	Batólito granítico
Encamisamento	Aço	Polietileno	Aço
Contêineres	Chumbo	Aço	Aço
Cápsulas	Não há	Aço	Não há
Material de preenchimento	Pasta de cimento Portland	Argamassa de cimento Portland	Argamassa de cimento Portland
Preenchimento entre cápsula e contêiner	Não Aplicável	SIM	Não Aplicável
Preenchimento dentro do contêiner	NÃO	SIM	NÃO
Preenchimento entre contêiner e camisa	NÃO	SIM	SIM

1.4 O papel do cimento nos repositórios

Materiais à base de cimento são utilizados de diversas formas nos repositórios. Nos diversos conceitos de deposição apresentados, pasta de cimento, argamassa ou concreto são utilizados como material de preenchimento de contêineres ou cápsulas ou como preenchimento entre a formação geológica e a estrutura dos repositórios.

Como material de preenchimento em repositórios tipo *borehole*, o cimento tem como principais funções atuar como material estrutural, como barreira contra o fluxo de água entre as diferentes camadas do meio geológico e como uma barreira adicional contra a migração de radionuclídeos (USEPA, 1988; IAEA, 2013).

O cimento estará exposto a condições deletérias no repositório, como temperatura e pressão elevadas, penetração de água e íons agressivos e a irradiação proveniente do campo de radiação gama e de nêutrons dos rejeitos.

Quanto à temperatura, a variação é dada pelo grau geotérmico, dependendo da profundidade, e pelo calor resultante da radiação dos rejeitos radioativos (diferente para cada tipo de rejeito). Já a pressão varia de acordo com o tamanho da coluna acima do material e é maior nas regiões mais profundas do repositório.

A penetração de água ocorre através de fissuras e rachaduras presentes na formação geológica e pode causar a lixiviação e decomposição de alguns compostos do cimento. Ao mesmo tempo, ocorre a penetração de íons agressivos, que podem reagir com os compostos presentes no cimento e alterar a sua microestrutura e composição.

A intensidade do campo de radiação proveniente dos rejeitos e o tipo de radiação que alcança o cimento dependerão do tipo de rejeitos que serão depositados (para FRSD radiação gama, para CNU radiação gama e nêutrons) e de onde os materiais à base de cimento serão colocados (materiais internos ao poço receberão doses maiores).

Entre todas as barreiras propostas para utilização em repositórios geológicos, o cimento é a que tem seu comportamento em longo prazo menos conhecido. Além disso, o cimento estará exposto diretamente às condições ambientais adversas na interface entre o poço e a formação geológica. Nessa condição é necessário avaliar o desempenho deste material durante o prazo de vida útil da instalação, de milhares de anos (VAN BREUGEL, 2004; SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008; FERREIRA et al., 2017a).

O estudo em longo prazo do comportamento do cimento está em pauta na comunidade internacional. Nos últimos anos a AIEA organizou um Programa Coordenado de Pesquisa, do qual o IPEN-CNEN/SP fez parte, para pesquisar o comportamento de

materiais à base de cimento em ambientes de repositórios para rejeitos radioativos. Esse projeto gerou um documento técnico disponível na página da AIEA, o TECDOC 1701 (IAEA, 2008; DRACE e OJOVAN, 2011; IAEA, 2013).

PHILIPOSE, em 1988, já apresentava uma árvore de falhas do cimento em ambientes de repositório, apresentada na Figura 1.9. Outros autores também apresentaram questões relacionadas à durabilidade do cimento em longo prazo nesse ambiente. As falhas que podem ocorrer no cimento podem ser provenientes de causas internas (ex. retração, deformação no material ou cristalização de fases) ou externas (deterioração por ataques de agentes químicos agressivos, corrosão ácida, lixiviação e dissolução de compostos, etc) (PHILIPOSE, 1988; BERNER, 1992; DEBY et al., 2009).

Figura 1.9 – Árvore de falhas do cimento em ambiente de repositório – adaptado de PHILIPOSE (1988).

A caracterização do cimento, provida pela modelagem descritiva, é um pré-requisito para avaliar sua durabilidade e garantir a segurança da instalação. A análise de risco (ou análise de segurança) do repositório está relacionada ao correto funcionamento de todas as barreiras do repositório, sendo de fundamental importância o conhecimento em longo prazo de todos os materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Prever o comportamento de materiais à base de cimento em longo prazo no ambiente de repositório profundo para rejeitos radioativos por meio de modelagem descritiva dos processos físicos e químicos que ocorrem nesse material submetido a diferentes fatores ambientais.

2.2 Objetivos Específicos

1) Identificar a composição típica do cimento Portland, caracterizar as reações que ocorrem durante sua hidratação e os produtos formados nessa etapa nas condições ambientais esperadas.

2) Identificar os fatores externos e ambientais relevantes (p.ex. radiação, temperatura, composição química da água subterrânea, etc.) que podem afetar as propriedades da pasta endurecida.

3) Estudar a influência de cada um, isoladamente ou sinergicamente, nas alterações da composição química, mineralógica e morfológica do cimento, levando em conta os fatores externos e ambientais relevantes e o prazo requerido para o funcionamento da instalação.

4) Validar os resultados obtidos durante a modelagem descritiva por meio de diferentes ensaios experimentais, expondo materiais à base de cimento aos fatores ambientais estudados e definidos como deletérios ao material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em três partes. Na parte A, estão apresentados os materiais utilizados na modelagem descritiva e nos ensaios de laboratório. Uma introdução ao cimento Portland, sua utilização e os principais tipos de cimento no Brasil e no mundo estão apresentados na sessão 3.1. Os métodos utilizados para análise dos dados obtidos durante os ensaios de laboratório estão discutidos na sessão 3.2.

Na parte B está descrita a metodologia utilizada para realização da modelagem descritiva. A modelagem foi realizada pela descrição dos processos que ocorrem durante a hidratação do cimento Portland e quando este material já endurecido é exposto a diversas condições ambientes, como aquelas esperadas em ambientes de repositório. Os fatores ambientais modelados foram a alta temperatura e pressão, a penetração de água subterrânea contendo espécies químicas agressivas e a presença de campo de radiação, proveniente dos rejeitos radioativos. Por fim, os efeitos sinérgicos foram descritos com o intuito de se modelar o comportamento do cimento em longo prazo.

Na parte C está apresentada a metodologia dos ensaios acelerados em laboratório que foram realizados neste trabalho. Foram realizados três ensaios diferentes. No primeiro ensaio, corpos de prova de pasta de cimento foram submetidos à irradiação gama e os efeitos foram avaliados pelas alterações na resistência mecânica (por meio de ensaio de compressão axial) e na composição mineralógica (por meio de ensaios de Difração de raios X e Termogravimetria). No segundo ensaio, corpos de prova de pasta de cimento foram submetidos a ensaios acelerados de degradação em temperaturas diferentes e imersos em solução de cloreto, com os efeitos sendo avaliados pelas alterações na composição mineralógica (por meio de ensaios de Difração de raios X e Termogravimetria). Por último, foram confeccionados corpos de prova de argamassa de cimento, com formulação específica para perfuração de poços tipo *borehole*, que foram submetidos a ensaios acelerados de degradação, com diversos fatores como irradiação, temperatura e imersão em soluções salinas. A composição mineralógica dessas amostras foi avaliada por meio de Difração de raios X e análise de Microtomografia Computadorizada.

PARTE A – MATERIAIS UTILIZADOS E MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1 Introdução ao cimento Portland

O cimento Portland (CP) é um ligante hidráulico que reage rapidamente quando adicionada água, endurecendo e gerando um produto de elevada resistência mecânica. Desde sua descoberta, em 1824, é o material cimentício mais utilizado no mundo. A sua ampla utilização se deve ao seu baixo custo e à ampla disponibilidade de suas matérias primas no mundo.

No entanto, a utilização de ligantes pozzolânicos como material de construção de estruturas pelo homem ocorre desde antigas civilizações, como a babilônica, assíria, egípcia e romana. Esses últimos foram os responsáveis pela descoberta das calças hidráulicas que, quando adicionadas ao material pozzolânico, geravam um material de maior durabilidade. Materiais pozzolânicos são aqueles que, quando finamente moído e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades aglomerantes. O cimento romano foi utilizado até a descoberta do cimento Portland, por Joseph Aspdin, na Inglaterra, em 1824 (GOBBO, 2009; BATTAGIN, 2011).

O cimento Portland é produzido a partir de matérias primas de origem calcária e alumino-silicosas e é constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, principalmente. O material em pó resultante da queima e moagem das matérias primas é chamado de clínquer. Os principais constituintes do clínquer do cimento Portland são os silicatos dicálcico (Ca_2SiO_4 ou C_2S), chamado de belita, e tricálcico (Ca_3SiO_5 ou C_3S), conhecido como alita, o aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ou C_4AF) (BATTAGIN, 2011). Outros minerais como a cal livre (CaO), o periclásio (MgO) e os sulfatos alcalinos podem estar presentes.

A alita e a belita constituem grande parte da massa do cimento anidro. A alita constitui cerca de 50-70% da massa do clínquer do cimento Portland, enquanto a belita cerca de 10-20%. A hidratação desses compostos leva à formação do silicato de cálcio hidratado, conhecido na indústria do cimento como C-S-H, e do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conhecido como portlandita. Como a reação da alita com a água é muito mais rápida em comparação com a belita, a primeira predomina no início da hidratação do cimento, enquanto a última é mais importante após alguns dias da adição de água (BATTAGIN, 2011).

As fases aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico correspondem a cerca de 15-20% da massa do clínquer do cimento Portland. A hidratação dessas fases gera

as chamadas fases AFt, que contém três moléculas de ânions bivalentes (como por exemplo a etringita, que contém três moléculas de sulfato), e as chamadas fases AFm, que contém uma molécula de ânions bivalente (por exemplo o monossulfato, que contém uma molécula de sulfato e o monocarbonato, que contém um carbonato). O aluminato reage muito rapidamente com a água, sendo necessária a adição de gipsita para retardar a pega. O ferroaluminato é importante pois, além de também inibir a reação do aluminato, aumenta a resistência do cimento hidratado a agentes agressivos, em especial ao ataque de sulfatos (VICHOT e OLLIVIER, 2008; WINTER, 2009; BATTAGIN, 2011).

Os óxidos de cálcio e magnésio, respectivamente cal livre e periclásio, são indesejados em grandes quantidades no cimento. Enquanto o primeiro não pode passar de 2% da massa, o segundo deve estar abaixo de 5% da massa do clínquer do cimento Portland. A hidratação de ambos leva à formação de seus hidróxidos, de cálcio e magnésio, que são produtos que causam a expansão do cimento quando hidratado de forma indesejada (BATTAGIN, 2011).

Os sulfatos alcalinos são formados devido à presença de álcalis no clínquer. São compostos altamente solúveis quando ocorre a adição da água e podem acelerar o início da pega e diminuir a resistência final do cimento. Os álcalis desempenham papel fundamental nas reações álcalis-agregados, por isso sua presença no cimento anidro é indesejável (BATTAGIN, 2011).

3.1.1 Os tipos de adição ao cimento

Vários tipos de materiais podem ser adicionados ao clínquer para formar o cimento Portland comercial. As adições podem ocorrer para melhorar alguma propriedade do cimento ou para diminuir a quantidade de material utilizado, seja pelo menor custo de outro material, seja pela simples redução do consumo do cimento, um dos materiais cuja produção mais emite dióxido de carbono no mundo (GOBBO, 2009).

As principais adições são o sulfato de cálcio, materiais carbonáticos (fíler calcário) e subprodutos de atividades industriais, como a escória de alto forno e materiais pozolânicos, como a cinza volante (GOBBO, 2009). Além desses, muitas pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos para se avaliar a utilização de outros materiais suplementares ao cimento (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008; SCRIVENER e NONAT, 2011; FERREIRA et al., 2017c).

O sulfato de cálcio na forma de gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é adicionado ao clínquer do cimento com o intuito de retardar a pega do material. O teor adicionado varia entre 2 a 5% e depende da concentração de aluminato, da presença de álcalis e da finura do material. Sem a sua adição, o cimento endurece quase que instantaneamente, tornando inviável sua aplicação (BATTAGIN, 2011; KURDOWSKI, 2014).

O fíler calcário é um material finamente moído de origem de rochas calcárias. A adição do fíler leva à formação de calcita, CaCO_3 , durante a hidratação do cimento, que pode ser incorporada a outro produto de hidratação durante esse processo, o gel de C-S-H. . Além disso, o fíler preenche os poros do material, devido à sua finura. A sua adição ao clínquer gera o cimento Portland composto tipo CP II-F conforme norma NBR 11578 (ABNT, 1997; BATTAGIN, 2011).

A escória de alto forno é um subproduto da produção de ferro e é constituída, principalmente, de silicatos e alumino-silicatos de cálcio. Além desses compostos, sulfetos de cálcio e manganês, óxidos de ferro e manganês e magnésio podem estar presentes na escória. A escória de alto forno é o material mais utilizado como adição no cimento devido a sua alta disponibilidade no mundo todo, e quando adicionada ao clínquer, forma o cimento Portland composto tipo CP II-E (ABNT, 1997; GOBBO, 2009; BATTAGIN, 2011).

Materiais pozolânicos são materiais finamente moídos que, quando adicionado água, reagem e formam compostos ligantes. A adição de materiais pozolânicos ao clínquer resulta no Cimento Portland composto tipo CP II-Z. A cinza volante é um dos principais materiais pozolânicos utilizados e é um subproduto da queima de carvão mineral em usinas termelétricas. São resíduos finos, composto principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio. Outros materiais pozolânicos usados na indústria do cimento como adições são a sílica ativa, cinzas de resíduos vegetais, entre outros (ABNT, 1997; MONTANHEIRO et al., 2003; GOBBO, 2009; BATTAGIN, 2011; FERREIRA et al., 2017b).

3.1.2 Os tipos de cimento e suas propriedades

Vários tipos de cimento são comercializados no mundo, com diferentes quantidades de clínquer e adições e diferentes propriedades físicas. A Tabela 3.1 apresenta os tipos de cimentos comerciais no Brasil e suas quantidades de clínquer e de adições.

Os tipos de cimento comercializados no Brasil se diferenciam não só pela quantidade de clínquer e adições, mas também por algumas propriedades físicas. O

cimento Portland tipo V, de alta resistência inicial, possui como principal característica a finura do material e o respectivo aumento da área superficial dos grãos anidros. Isso resulta em uma maior taxa de hidratação inicial e o desenvolvimento de resistência mecânica maior nas primeiras idades (7 dias) (SKALNY et al., 2002; MEHTA e MONTEIRO, 2008; BATTAGIN, 2011).

Tabela 3.1 – Compostos sólidos na pasta de cimento hidratados

Tipo de Cimento Portland	Sigla	% em massa				Norma NBR ABNT	Referência
		Clínquer + gipsita	Escória	Pozolana	Fíler Calcário		
CP Comum	CP I	100	0	0	0	NBR 5732	(ABNT, 1991a)
CP Comum com adição	CP I – S	95-99	1-5	1-5	1-5	NBR 5732	(ABNT, 1991a)
CP Composto com escória	CP II – E	56-94	6-34	0	0-10	NBR 11578	(ABNT, 1997)
CP Composto com pozolana	CP II – Z	76-94	0	6-14	0-10	NBR 11578	(ABNT, 1997)
CP Composto com fíler	CP II – F	90-94	0	0	6-10	NBR 11578	(ABNT, 1997)
CP de Alto-Forno	CP III	25-60	35-70	0	0-5	NBR 5735	(ABNT, 1991b)
CP Pozolânico	CP IV	5-45	0	15-50	0-5	NBR 5736	(ABNT, 1991c)
CP de Alta Resistência Inicial	CP V ARI	95-100	0	0	0-5	NBR 5733	(ABNT, 1991d)
CP Resistente a Sulfatos	RS	Variável – depende da composição original do cimento utilizado				NBR 5737	(ABNT, 1992)
CP de Baixo Calor de Hidratação	BC	Cimentos tipo RS e BC podem ser dos tipos I, II, III, IV ou V				NBR 13116	(ABNT, 1994)
CP Branco	CPB	95-100	0	0	0-5	NBR 12989	(ABNT, 1993)
CP para poços petrolíferos	CPP	100	0	0	0	NBR 9831	(ABNT, 1993)

A correspondência do cimento brasileiro com os cimentos americanos e europeus está representada na Tabela 3.2. As normas referentes ao cimento americano são a ASTM C-595 (para cimentos com pozolana e escória) e a ASTM C-150 (para os demais cimentos) e a referente ao cimento europeu é a EN-197 (CEN, 2000; ASTM, 2017a, 2017b).

Tabela 3.2 – Compostos sólidos na pasta de cimento hidratados

	Cimento Brasileiro	Cimento Americano	Cimento Europeu
CP Comum	CP I	Type I	CEM I
CP Comum com adição	CP I-S	Type I	-
CP Composto com escória	CP II-E	IS ¹	CEM II (A-S e B-S) ²
CP Composto com pozolana	CP II-Z	IP ¹	CEM II (P, V, Q e T) ³
CP Composto com fíler	CP II-F	Type II	CEM II (A-L)
CP de Alto-Forno	CP III	IS	CEM III
CP Pozolânico	CP IV	IP	CEM IV/A ² CEM IV/B ²
CP de Alta Resistência Inicial	CP V ARI	Type III	CEM I ⁴
CP Resistente a Sulfatos	RS	Type V	-
CP Baixo Calor de hidratação	BC	Type IV	-

Notas:

- (1) – Corresponde aos tipos americanos IS e IP com menores teores de escória e pozolana;
- (2) – Depende do teor de escória e pozolana do cimento brasileiro;
- (3) – A classificação depende do tipo de pozolana usado. No cimento europeu, é separada por cinza volante silicosa, pozolana natural, pozolana natural calcinada ou xisto calcinado;
- (4) – O CP V corresponde ao CEM I com classe R de resistência à compressão

Os cimentos resistentes aos sulfatos podem ser de qualquer um dos tipos básicos (CP I, II, III, IV ou V), desde que possuam algumas características para que ofereçam maior resistência em meios agressivos. Essas características são: a) baixa quantidade de aluminato tricálcico e adições carbonáticas (máximo de 8% e 5% em massa, respectivamente), para cimentos compostos com escória; b) maior porcentagem em massa de material pozolânico (entre 25-40%) para cimentos compostos com pozolana; e c) porcentagem em massa de escória entre 60-70% da massa de escória, para cimento de alto-forno (BATTAGIN, 2011).

Os cimentos de baixo calor de hidratação retardam o desprendimento de calor durante a hidratação e são recomendados em operações que necessitam evitar o excesso de calor nessa fase. O cimento branco não possui coloração acinzentada e é aplicado para fins arquitetônicos ou rejuntamento de materiais. A cor branca é obtida usando matérias primas com baixos teores de óxidos de ferro e manganês (BATTAGIN, 2011).

O cimento Portland para poços petrolíferos é empregado para cimentação dos poços durante a sua construção. A única adição permitida a esse tipo de cimento é a gipsita. Esse cimento possui menor teor de alita, grãos maiores em comparação ao cimento comum e entre as suas principais características estão a resistência a altas temperaturas e pressões e sua alta trabalhabilidade, permitindo o bombeamento do material em altas profundidades (OLIVEIRA et al., 2012).

3.1.3 As principais propriedades do cimento

A escolha de determinado tipo de cimento para dada aplicação requer conhecer as propriedades do material anidro e hidratado. A finura do material, por exemplo, afeta a sua reatividade com a água e a taxa da reação. Um material mais fino tem a taxa de reação de hidratação aumentada e, conseqüentemente, o seu tempo de pega e endurecimento é menor (SKALNY et al., 2002; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os tempos de pega e endurecimento do cimento são uma importante propriedade, principalmente em aplicações que necessitam de um maior tempo para a aplicação do material, como a cimentação de um poço tubular profundo. O início da pega é determinado quando se inicia a solidificação do material e se perde a trabalhabilidade. O instante em que ele se solidifica é denominado fim da pega. O endurecimento se inicia quando o cimento perde sua plasticidade, perdendo água livre pela formação dos produtos de hidratação. O processo de endurecimento dura algumas semanas, período em que a porosidade e a permeabilidade do material hidratado diminuem e ocorre o ganho de resistência (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Durante o processo de hidratação, o material libera uma alta quantidade de calor pela reação dos compostos do cimento anidro com a água, gerando produtos mais estáveis energeticamente. O calor liberado por esse processo é chamado de calor de hidratação e é um parâmetro para calcular o índice de reatividade de determinada mistura. Para um cimento Portland comum, nos primeiros três dias ocorre a liberação de cerca de

50% do calor potencial de hidratação, enquanto que em sete dias cerca de 70% já foi liberado (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os detalhes sobre o processo de hidratação do cimento serão apresentados mais adiante, na sessão referente à modelagem descritiva.

3.2 Técnicas para análise das propriedades do cimento Portland

Há inúmeras técnicas de análise das propriedades do cimento disponíveis nas diversas instituições de pesquisa em todo o mundo. Neste trabalho, quatro dessas técnicas foram utilizadas com o intuito de se avaliar as propriedades mineralógicas do cimento. Análises de Difração de raios X (DRX), Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Microtomografia Computadorizada (μ CT) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e sua derivada Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (MEVA) foram realizadas nas amostras dos diversos ensaios realizados. Um resumo dos fundamentos, das características e das propriedades avaliadas em cada técnica está apresentado nas próximas sessões.

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A Difração de raios X pode ser aplicada para análise qualitativa e quantitativa de compostos cristalinos em materiais orgânicos e inorgânicos. Esta técnica utiliza a interação entre um feixe de raios X incidente com os elétrons dos átomos dos materiais sob análise, detectando-se os fótons que constituem o feixe difratado (LANGFORD e LOUER, 1996; WILL, 2006; HAMMOND, 2009).

Em materiais cristalinos, os átomos estão arrançados no espaço de forma sistemática, característica de cada composto. Nesses materiais, os ângulos de incidência e do feixe difratado possuem uma relação constante para cada composto. Na DRX, cada composto cristalino possui um padrão de difração, gerando um padrão de intensidade do feixe característico que constitui o seu padrão difratométrico, ou difratograma e que permite a identificação e quantificação de cada composto no material analisado (LANGFORD e LOUER, 1996; HAMMOND, 2009; ANTONIASSI, 2010; ARANDA et al., 2012).

Vários fatores podem interferir na intensidade, na posição e no perfil dos picos obtidos em cada difratograma. Propriedades intrínsecas ao material e fatores relacionados ao instrumento e à preparação das amostras são alguns deles. Além disso, pode ocorrer a

sobreposição de picos em amostras contendo um número grande de fases, como é o caso do cimento Portland (MCCUSKER et al., 1999; GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

Mais informações sobre o princípio sobre a técnica de Difração de raios X, a geração do feixe incidente, tipos de difratômetros utilizados em setores da indústria e pesquisa e sobre os fatores que interferem nos difratogramas não serão detalhados neste trabalho, mas podem ser encontrados em diversos livros textos disponíveis na literatura (YOUNG, 1995; ESTEVE, 2006; WILL, 2006; HAMMOND, 2009; PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009). Destaca-se também a tese de doutorado de GOBBO (2009) e a dissertação de mestrado de ANTONIASSI (2010) por tratarem especificamente da DRX de cimento.

Nos últimos anos, vários avanços relacionados à técnica de DRX foram realizados com o aprimoramento dos difratômetros comerciais e a implantação, em todo o mundo, de laboratórios de luz síncrotron em que feixes intensos de raios X estão disponíveis para essas análises. A análise dos difratogramas obtidos pela técnica também avançou nesse tempo. O método de Rietveld para análise quantitativa dos materiais surgiu na década de 1960, mas se tornou viável somente na última década do século XX, com o advento da computação de grande capacidade (GOBBO, 2009; ARANDA et al., 2012).

Método de Rietveld

O método de Rietveld, criado por Hugo Rietveld e publicado pela primeira vez em seu famoso trabalho de 1969 (RIETVELD, 1969), se baseia na simulação do difratograma, refinando vários parâmetros das fases esperadas no material e comparando o espectro real obtido pela difração da amostra com espectros teóricos simulados pela mistura das fases adicionadas. Refinamento é o processo de ajuste de diversos parâmetros do difratograma simulado para se assemelhar o máximo possível ao difratograma obtido experimentalmente (YOUNG, 1995; SCRIVENER et al., 2004; ESTEVE, 2006).

A qualidade do refinamento Rietveld depende de vários fatores, como a qualidade do difratograma inicial, a quantidade de fases refinadas, entre outros. Indicadores estatísticos são utilizados durante o cálculo para verificar a qualidade do refinamento. Os dois principais indicadores do refinamento são o R_{wp} e o GOF (da sigla em inglês para *Goodness-Of-Fit*) (GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

O R_{wp} é nominado perfil ponderado, que compara o espectro calculado pelo refinamento com o espectro experimental. Refinamentos de ótima qualidade resultam em

valores do R_{wp} de 2 a 10%. Rotineiramente, porém, valores de R_{wp} entre 10 e 20% são aceitos como refinamentos de boa qualidade (MCCUSKER et al., 1999; GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

O GOF é o resultado da divisão do perfil ponderado pelo perfil esperado. Em um refinamento perfeito, o GOF deve ser igual a 1. Na prática, valores menores que 5 indicam um refinamento otimizado para materiais monofásicos. Em amostras complexas multifásicas, como o cimento Portland, valores de GOF abaixo de 15 indicam um bom refinamento (GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

O uso do método de Rietveld para análises quantitativas de cimento vem sendo estudado desde a década de 1990. Este método permite a quantificação de amostras de cimento sem a necessidade de curva de calibração ou análises de amostras de referência (SCRIVENER et al., 2004; ESTEVE, 2006; GOBBO, 2009; ARANDA et al., 2012).

Neste trabalho, todas as amostras analisadas por DRX foram posteriormente refinadas pelo método de Rietveld, usando o software TOPAS versão completa 4.2, desenvolvido pela *Bruker*. Mais detalhes sobre a metodologia aplicada estão nas próximas sessões deste capítulo.

Análise por agrupamento

O método de análise por agrupamento (ou como é conhecida pelo termo em inglês, *cluster analysis*) é um método estatístico que identifica grupos de amostras que apresentam características similares. Essa técnica usa algoritmos e critérios matemáticos para realizar o agrupamento, de forma que amostras que pertençam a um mesmo grupo apresentem maior semelhança no resultado da análise enquanto que amostras em grupos diferentes apresentem semelhança menor. Os resultados da análise por agrupamento podem ser apresentados na forma de um dendograma (GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

Na DRX, um software usa esses algoritmos para agrupar difratogramas obtidos de diferentes amostras, sem a necessidade de conhecimento prévio sobre a amostra ou sobre a identificação das fases mineralógicas presentes no material. A análise por agrupamento, dessa forma, avalia a posição dos picos e as intensidades dos mesmos, agrupando materiais com resultados semelhantes em um mesmo grupo (ANTONIASSI, 2010).

Este método é útil para avaliar uma grande quantidade de amostras de cimento hidratado expostas a diferentes condições. Dessa forma, pode-se avaliar quais os fatores de exposição são capazes de alterar a mineralogia do cimento, e em qual fator a intensidade das alterações é maior. A análise por agrupamento neste trabalho foi realizada pelo software X'Pert High Score Plus, versão 3.0, desenvolvido pela *PanAnalytical*.

3.2.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A Termogravimetria (TG ou TGA, da sigla em inglês para *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica amplamente utilizada para estudar materiais à base de cimento hidratado e realizar análises qualitativas e quantitativas de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio (SCRIVENER et al., 2004; ARANDA et al., 2012).

A TG é uma técnica que acompanha a variação de massa da amostra em função do aumento progressivo de temperatura. O equipamento para análise TG é composto de uma termobalança, que mede continuamente a massa do material conforme é aquecido (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A Termogravimetria Derivada (DTG, da sigla em inglês para *Derivative Thermo-Gravimetry*) fornece o resultado da derivada primeira da curva termogravimétrica obtida na TG e representa a taxa de variação de massa em função da temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1980; DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A quantificação das fases do cimento por TG e DTG é possível devido à decomposição específica de alguns compostos em determinadas temperaturas. Essas técnicas podem ser usadas para descrever o grau de hidratação em amostras de cimento ou a diferença mineralógica de materiais expostos a diferentes condições (ARANDA et al., 2012)

A quantificação de portlandita e calcita por TG/DTG é uma técnica amplamente utilizada na comunidade internacional. A decomposição da calcita ocorre entre 700 e 800°C, enquanto que a decomposição da portlandita em cerca de 450°C.

A perda de massa medida nessas temperaturas está relacionada à perda de água, pela reação de decomposição desses materiais. A massa perdida é calculada integrando a área da curva abaixo da linha de base, pelo método tangencial. A partir da perda de massa de água, é calculada a porcentagem de cada fase, de acordo com as equações 3.2-1 e 3.2-2.

$$m_{CH} = \frac{M_{CH}}{M_H} \times m_H = \frac{74,09}{18,02} \times m_H \quad 3.2-1$$

$$m_{C\bar{C}} = \frac{M_{C\bar{C}}}{M_H} \times m_H = \frac{100,09}{18,02} \times m_H \quad 3.2-2$$

Nessas equações, m_{CH} e $m_{C\bar{C}}$ representam as massas de portlandita e calcita, respectivamente, M_{CH} e $M_{C\bar{C}}$ representam as massas molares de portlandita e calcita, respectivamente, M_H representa a massa molar da água e m_H a massa perdida calculada (SHI et al., 2017).

Além desses compostos, outros podem ter as massas calculadas pela perda de água em diferentes temperaturas. As quantidades de gipsita, sal de Friedel, entre outros já foram calculados em trabalhos publicados (SCRIVENER et al., 2004; SHI et al., 2017). Entre 25 e 100°C, observa-se a perda de água livre absorvida nos poros do cimento. Entre 100 e 350°C, ocorre a desidratação do C-S-H, da etringita e de compostos das fases AFm (UKRAINCZYK et al., 2006). A perda de massa em diferentes faixas de temperatura indica os teores dos respectivos compostos no material.

3.2.3 Microtomografia Computadorizada (μ CT) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Técnicas de imagens são amplamente utilizadas em materiais sólidos para avaliar a porosidade, a homogeneidade e outras propriedades do material. O uso dessas técnicas para análises de materiais cimentícios possui grande aplicabilidade e fornecem informações importantes sobre esses materiais.

A Microtomografia Computadorizada é uma técnica de imagem que permite obter radiografias de secções transversais de pequenas amostras de forma não destrutiva. Um tomógrafo se baseia nas propriedades dos materiais de absorverem a radiação de acordo com a sua composição química e densidade (FERNANDES, 2014).

Após a aquisição das imagens, um software é necessário para a reconstrução das imagens e assim obter uma representação tridimensional da estrutura interna do material estudado. A partir da representação 3D obtida, é possível identificar os tipos de poros do material e mensurar a quantidade de poros, avaliar a esfericidade, etc. A μ CT vêm sendo estudada em diversos materiais e em materiais cimentícios nos últimos anos (MORGAN et al., 1980; STOCK et al., 2002).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) gera imagens de alta resolução da superfície da amostra e pode fornecer informações sobre a morfologia e a composição química de uma amostra sólida. As imagens possuem aparência tridimensional e são utilizadas para avaliar a estrutura da amostra. Em amostras de cimento, é possível observar a formação de cristais de compostos do cimento anidro e do cimento hidratado, além de compostos do gel de C-S-H (DEDAVID et al., 2007).

A μ CT utilizada neste trabalho foi realizada por meio de luz síncrotron, com resolução de imagens na ordem de micrometros, enquanto que a MEV possui resolução da ordem de nanômetros.

Mais detalhes das técnicas podem ser consultados na “Parte C” dessa seção, onde são especificadas as técnicas e equipamentos utilizados em cada ensaio experimental realizado neste trabalho.

PARTE B – MÉTODO DA MODELAGEM DESCRITIVA

A avaliação do comportamento do cimento Portland no ambiente de repositório pode ser feita por meio de diversos métodos, como o estudo de análogos naturais, estudo de materiais antigos análogos ao cimento, resultados de ensaios acelerados em laboratório e por meio de modelagem dos processos físicos e químicos subjacentes.

A modelagem do comportamento do cimento tem sido discutida há quase 30 anos (PHILIPOSE, 1988), mas os resultados observados na literatura não englobam todos os processos envolvidos, pois essa modelagem é bastante complexa. Alguns autores têm reportado a modelagem de somente parte do sistema, ou só em relação à hidratação ou só em relação à durabilidade em longo prazo (BERNER, 1992; VAN BREUGEL, 2004; XIE et al., 2008; GALÍNDEZ e MOLINERO, 2010; SCRIVENER e NONAT, 2011; PROVIS, 2016). SCHWOTZER et al. (2016) descreveram o problema enfrentado por diversos pesquisadores com a modelagem matemática. Segundo eles, conhecer e compreender detalhadamente as reações químicas e os processos e mecanismos que levam às alterações do cimento são um pré-requisito para a modelagem do comportamento desse material. Dessa forma, sejam quais forem os métodos de estudo, a modelagem descritiva é uma opção praticamente obrigatória.

A modelagem descritiva do cimento, como barreira artificial nos repositórios, não é consenso quando se trata dos processos físicos e químicos envolvidos. Como exemplo, a Companhia Sueca de Gestão de Rejeitos e Combustível Nuclear SKB (sigla em sueco para *Svensk Kärnbränslehantering Ab*), desenvolveu uma modelagem descritiva dos locais escolhidos para a deposição de rejeitos e a descreveu como uma tarefa multidisciplinar para avaliar aspectos de geologia, hidrogeologia, hidrogeoquímica, entre outros, e de como afetam o desempenho dos materiais das barreiras artificiais do repositório (SKB, 2008; STRÖM et al., 2008).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. (2005) desenvolveram a modelagem descritiva da ativação do cimento com cinza volante, e descreveram a modelagem como a identificação dos processos que levam à ativação de cimento. De forma análoga, a modelagem descritiva pode ser utilizada para se avaliar os processos físicos e químicos que ocorrem durante a hidratação e no material endurecido em longo prazo, quando submetido às condições ambientais reinantes no ambiente.

No presente trabalho, a modelagem descritiva foi realizada a partir da identificação dos processos físicos e químicos que ocorrem no sistema em diferentes

condições ambientais, dos efeitos de cada fator de exposição nas propriedades do cimento e dos efeitos sinérgicos nessa condição. Dessa forma, o intuito foi avaliar a evolução do material em longo prazo e as possíveis causas de falha no cimento como barreira artificial em um ambiente de repositório para rejeitos radioativos.

A modelagem neste trabalho está dividida em três etapas:

- a) modelagem descritiva da hidratação do cimento, por meio da identificação das reações que geram os produtos presentes no material hidratado;
- b) modelagem descritiva dos efeitos de cada processo ou fator (temperatura, pressão, presença de radiação, presença de agentes químicos agressivos e de água subterrânea), sobre o cimento;
- c) modelagem descritiva dos efeitos das interações entre os fatores (efeitos sinérgicos), e seus efeitos nas propriedades do cimento;

3.3 Modelagem descritiva da hidratação do cimento

As reações que levam à hidratação do cimento são complexas e dependem de fatores internos e externos. Diferentes composições químicas do cimento e fatores externos como temperatura e pressão podem alterar a composição final do cimento endurecido. Vários trabalhos estão sendo realizados para investigar as reações de hidratação do cimento com o intuito de esclarecer as reações que levam à composição do produto final em diferentes ambientes (BULLARD et al., 2011a; QUENNOZ et al., 2011; SCRIVENER e NONAT, 2011).

A modelagem da hidratação do cimento realizada neste trabalho consiste na análise das reações que ocorrem neste material em função do tempo para, dessa forma, definir a morfologia e mineralogia do cimento, bem como a composição da água presente em seus poros. Essa análise foi realizada a partir da identificação das reações que ocorrer no cimento em diferentes ambientes.

3.4 Modelagem descritiva dos efeitos de cada fator de exposição

Após o período de hidratação, além dos produtos de hidratação dos cimentos, ainda restam nos poros do material endurecido água livre, contendo íons dissolvidos, e grãos remanescentes do cimento anidro que não reagiram. Fatores externos podem levar a outras reações com esses compostos e à degradação do cimento.

A caracterização das reações que ocorrem no cimento, realizada neste trabalho, foi feita por meio da identificação das reações que podem ocorrer quando o cimento é exposto a cada fator ambiental esperado no ambiente do repositório, levando em conta o tempo requerido para o funcionamento da instalação. As condições esperadas estão apresentadas nos itens subsequentes.

3.4.1 Reações e alterações devido à alta temperatura e pressão

Um repositório tipo poço tubular ou borehole tem profundidade estimada em centenas de metros, para fontes seladas em desuso, ou até em milhares de metros para combustível nuclear. Nessas profundidades, o cimento estará exposto a altas temperaturas e pressões, as quais podem alterar o equilíbrio das reações de hidratação, levando à produção de novas espécies químicas e alterando a mineralogia e a morfologia do cimento e a composição da água subterrânea. É reconhecido que esses fatores tendem a degradar o cimento em longo prazo.

3.4.2 Reações e alterações devido à penetração de água subterrânea

A penetração de água subterrânea no cimento acarreta na absorção de agentes químicos agressivos pela matriz cimentícia e na lixiviação de compostos do cimento. Espécies como sulfato, cloreto e carbonato reagem com os componentes do cimento e alteram a sua mineralogia. A lixiviação de alguns compostos degrada a estrutura original do cimento e diminui sua durabilidade em longo prazo.

3.4.3 Reações e alterações devido à presença do campo de radiação

O campo de radiação produzido pelos rejeitos armazenados no repositório causa radiólise da água nos poros do cimento. A radiólise gera alguns radicais e $H_2(g)$, além de decompor a água remanescente. A modelagem das reações que ocorrem durante o processo de radiólise deve ser realizada levando em conta o alto pH da água dos poros e a presença dos produtos de hidratação.

3.5 Modelagem descritiva dos efeitos sinérgicos no cimento

A partir dos dados do levantamento anterior e com o conhecimento dos compostos químicos esperados em materiais a base de cimento quando expostos a cada

fator externo ou ambiental, foi realizada a modelagem descritiva dos efeitos sinérgicos desses fatores no material. Foram descritas as reações químicas que podem ocorrer no cimento quando submetido a todos os fatores selecionados e avaliado o comportamento do cimento nessas condições.

PARTE C – MÉTODOS DE ENSAIOS EM LABORATÓRIO

3.6 Ensaios de Irradiação de pasta de cimento

Com o intuito de validar os resultados obtidos na modelagem teórica, corpos de prova de pasta de cimento foram confeccionados e avaliados quanto: a) ao grau de hidratação após 1, 3, 7 e 28 dias; e b) às alterações em sua composição mineralógica quando expostos à irradiação gama.

Foram realizados ensaios de resistência mecânica, por meio de ensaios de resistência à compressão axial em corpos de prova cúbicos, e avaliação da composição mineralógica, por meio de análises DRX e TG.

Os corpos de prova foram confeccionados com água destilada e Cimento Portland tipo V de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI), segundo especificações da norma ABNT NBR – 5733 (ABNT, 1991d), equivalente ao Cimento Portland tipo III-HES da norma da ASTM (ASTM, 2017a).

O modo de preparo dos corpos de prova foi adaptado da norma ABNT NBR 5738 (ABNT, 2003), pois havia a necessidade de utilizar corpos de prova pequenos, menores do que os corpos de prova padrão. Essa necessidade se deu devido ao pequeno espaço no irradiador de cobalto utilizado para a irradiação das amostras e para garantir que todo o corpo de prova recebesse a mesma dose.

A mistura foi preparada com relação água/cimento (A/C) de 0,35, ou seja, seguiu a relação $A = 0,35.C$, em que A é a massa de água e C é a massa de cimento anidro. Os corpos de prova, com dimensões de 2 x 2 x 2 cm, foram confeccionados em moldes maleáveis de resina e ficaram em cura selada até a desmoldagem após 24 horas. A Figura 3.1 apresenta os moldes de resina utilizados e a Figura 3.2 os corpos de prova após desmoldagem. Após a desmoldagem, os corpos de prova foram armazenados em uma câmara úmida com umidade relativa acima de 99%, com o intuito de promover melhor hidratação.

Para avaliar o progresso da hidratação, foram retirados corpos de prova após 1, 3, 7 e 28 dias de cura. O Cimento Portland tipo V possui tempo recomendado de hidratação de sete dias, quando, segundo suas especificações, atinge cerca de 90% de seu grau de hidratação máxima. A hidratação completa só se atinge após cerca de um ano da confecção das amostras. Dessa forma, se espera que após sete dias o grau de hidratação já esteja elevado.

Os corpos de prova submetidos à irradiação permaneceram em cura por 7 dias (tempo recomendado por norma). Após esse período, eles foram levados a um irradiador de ^{60}Co com 3.408TBq de atividade e taxa de dose máxima de 15kGy/h, no Centro de Aceleradores Cíclotron (CAC), do IPEN-CNEN/SP. A irradiação visou simular a dose acumulada pelo campo de radiação presente em um *borehole* para fontes radioativas seladas, considerando as doses correspondentes àquelas depositadas pelas FRSD mais intensas e relevantes do inventário brasileiro, de ^{137}Cs , ^{226}Ra e $^{241}\text{Am-Be}$. As amostras foram irradiadas até acumular a dose de 1, 2, 3, 4, 5, 8 ou 10 MGy (megagray).

Figura 3.1 - Moldes de plásticos utilizados para a confecção dos corpos de prova

Figura 3.2 - Corpos de prova cúbicos após a desmoldagem

3.6.1 Análise de resistência mecânica

Após os períodos de hidratação propostos e os corpos de prova acumularem a dose máxima de 3 MGy, eles foram avaliados quanto à sua resistência mecânica, por meio de ensaio de resistência à compressão axial, conforme norma da ABNT (ABNT, 1996). A

ruptura foi realizada em máquina para ensaios de compressão de cimento PCE 100/20 – EMIC Cimento (Figura 3.3). Foi desenvolvido um suporte pelo IPEN-CNEN/SP para a ruptura dos corpos de prova de tamanho menor que o padrão. A Figura 3.4 mostra um corpo de prova posicionado no suporte antes (A) e depois da ruptura (B).

Figura 3.3 - Máquina para rompimento dos corpos de prova

Figura 3.4 - Corpo de prova posicionado no suporte antes (A) e depois da ruptura (B).

3.6.2 Ensaios de composição mineralógica - LNLS

A composição mineralógica foi determinada por DRX e TG. Em primeiros ensaios, foram retiradas amostras do centro e da superfície dos corpos de prova, com o intuito de avaliar a frente de reações que ocorrem no cimento quando submetido à irradiação ou durante a hidratação.

As amostras foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha XRD1, com fonte de Síncrotron de alta intensidade, com energia de 12

keV, em um difratômetro de múltiplos eixos *Heavy Duty, Newport*. Para aquisição rápida dos dados, essa linha utiliza 24 detectores Mythen, em uma distância de 760 mm das amostras (Figura 3.5).

Os corpos de prova foram perfurados em sua superfície (até 0,5 cm de profundidade em relação à superfície) e no centro (0,5 – 1,5 cm de profundidade em relação à superfície), conforme apresentado na Figura 3.6. Os corpos de prova com diferentes idades de hidratação foram rompidos no ensaio de resistência mecânica e amostras foram retiradas, moídas e homogeneizadas em almofariz de ágata para análise de DRX (Figura 3.7). O material em pó foi acondicionado em capilares de vidro borosilicato com diâmetro interno de 0,7 mm (Figura 3.8). Após a aquisição dos dados, foi feito refinamento Rietveld, com software TOPAS, para avaliar a quantidade de cada mineral presente em cada amostra.

Figura 3.5 - Difratômetro Huber e detectores Mythen.

Figura 3.6 – Perfurações para retirada de amostra para análises de DRX.

Figura 3.7 – Pulverização das amostras em almofariz de ágata.

Figura 3.8 - Capilares de 0,7 mm contendo as amostras para DRX.

3.6.3 Análise de composição mineralógica - KIT

Posteriormente, foram realizados ensaios no Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (KIT, da sigla em alemão para *Karlsruher Institut für Technologie*), em Karlsruhe, Alemanha. Nesses ensaios, os corpos de prova foram cortados ao meio e foram retiradas amostras da superfície cortada em três profundidades diferentes: entre 0 e 4mm, que representa a superfície do corpo de prova, entre 4 e 8 mm, que representa uma profundidade intermediária, e entre 8 e 12 mm, que corresponde ao centro do corpo de prova. As amostras foram retiradas, moídas e homogeneizadas em almofariz de ágata. A composição mineralógica foi avaliada por meio de DRX e TG. Foram realizadas análises de Rietveld de todas as amostras analisadas, para comparação entre os dados obtidos na DRX e na TG.

Cerca de 200 mg das amostras em pó foram acondicionadas em um porta-amostra e analisados em difratômetro Bruker D8 Advance, com radiação de cobre de comprimento de onda de 1,54 Å, em ângulos 2 θ entre 5° e 70° e passo de 0,02 θ .

A TG foi realizada em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851 (Figura 3.9). Cerca de 20 a 30 mg de cada amostra foram carregadas em um cadinho de alumina e submetidas a aquecimento entre 30°C e 1000°C, com taxa de aquecimento de 15°C por minuto. A perda de massa da amostra foi monitorada e foi obtida uma relação entre a perda de massa e a temperatura.

Figura 3.9 - Equipamento para Termogravimetria Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

3.7 Ensaios Acelerados com pasta de cimento

Ensaios acelerados com pasta de cimento foram realizados para se avaliar as alterações na pasta de cimento quando imersas em solução de cloreto de cálcio, em diferentes temperaturas. Corpos de prova de pasta de cimento foram confeccionados e avaliados quanto às alterações em sua composição mineralógica por meio de DRX, TG e Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (MEVA). Corpos de prova de pasta de cimento foram confeccionados de modo semelhante ao item anterior, como descrito abaixo.

Foi utilizada água destilada e cimento CPV-ARI para confecção de corpos de prova cúbicos de pasta de cimento com relação A/C de 0,35 e de 0,45. As dimensões dos corpos de prova foram as mesmas do ensaio anterior, (2 x 2 x 2 cm), confeccionados em moldes maleáveis de resina e ficaram em cura selada até a desmoldagem após 24 horas. A cura do cimento para esse ensaio foi em imersão em água de cal saturada (solução saturada em relação ao hidróxido de cálcio) por 28 dias. A cura prolongada desses corpos de prova visou uma melhor condição de hidratação, uma vez que eles foram confeccionados no Brasil e enviados para os ensaios acelerados na Alemanha.

Os ensaios foram realizados no KIT, em Karlsruhe, e os corpos de prova foram imersos em 20 mililitros de solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) com concentração de cloreto equivalente a 0,05 M, sendo mantidos em geladeira, para o ensaio em baixa temperatura (5°C), no laboratório com temperatura controlada (20°C), para temperatura ambiente, e em autoclave para ensaio em temperaturas elevadas (50°C, 80°C, 110°C e 140 °C). Dessa forma, pôde-se avaliar as alterações nos efeitos da penetração de cloreto causadas pelas diferentes temperaturas.

Os corpos de prova com relação A/C de 0,35 foram imersos na solução de cloreto de cálcio por três dias hermeticamente fechados dentro de autoclaves (Figura 3.10), em temperaturas de 50°C, 80°C, 110°C e 140 °C. Os corpos de prova com relação A/C de 0,45 foram imersos na solução em temperaturas de 5°C (em geladeira, hermeticamente fechado), 20°C (em temperatura controlada no laboratório, hermeticamente fechado), 80°C e 110°C (em autoclave, hermeticamente fechado). Não foi observado aumento de pressão significativa nos ensaios dentro das autoclaves. A Tabela 3.3 resume as condições dos ensaios para cada relação água cimento.

Figura 3.10 – Autoclaves para imersão dos corpos de prova em solução de cloreto de cálcio

Tabela 3.3 – Condições dos ensaios com corpos de prova de pasta de cimento.

Tempo de imersão		Imersão fora da Autoclave	Imersão dentro da Autoclave
A/C = 0,35	3 dias		50°C, 80°C, 110°C e 140 °C
A/C = 0,45	6 dias	5°C – geladeira 20°C – laboratório	80°C e 110°C

Após a imersão, os corpos de prova foram cortados ao meio e foram retiradas amostras em três profundidades diferentes: entre 0 e 4mm (superfície do corpo de prova), entre 4 e 8 mm (profundidade intermediária) e entre 8 e 12 mm (centro do corpo de prova). As amostras foram retiradas, moídas e homogeneizadas em almofariz de ágata. A composição mineralógica foi avaliada por meio de DRX e TG.

A DRX foi realizada seguindo o método do ensaio anterior, acondicionando cerca de 200 mg no difratômetro Bruker D8 Advance. A TG seguiu o mesmo método anterior, acondicionando cerca de 20 a 30 mg da amostra no equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851 e submetendo-a a aquecimento entre 30°C e 1000°C, com taxa de aquecimento de 15°C por minuto.

A análise de imagem por MEVA foi realizada em equipamento Philips ESEM XL 30 FEG, equipado com um sistema de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, da sigla em inglês para *Energy Dispersive System*).

3.8 Ensaios Acelerados com argamassa

Ensaios multifatoriais acelerados com argamassa de cimento foram realizados para avaliar as alterações quando submetida a certas condições adversas. A argamassa foi preparada seguindo receita da AIEA para cimento bombeável utilizado em poços de perfuração e recomendada para utilização no *borehole* para fontes seladas pelo Manual Técnico do conceito BOSS (IAEA, 2011c). Os materiais utilizados foram água destilada, areia normal brasileira, cimento Portland tipo II-Z (CPII-Z) e um aditivo superplastificante.

A areia normal brasileira é um material de referência utilizado para realização de ensaios com argamassa ou concreto de cimento Portland e sua fabricação é regulada pela norma ABNT NBR 7214 (ABNT, 2015). Esse material foi fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em quatro frações granulométricas distintas, com o material retido entre peneiras de abertura nominal de: 2,4 mm e 1,2 mm (grossa); 1,2 mm e 0,6 mm (média grossa); 0,6 mm e 0,3 mm (média fina); e 0,3 mm e 0,15 mm (fina).

O cimento Portland tipo II-Z foi utilizado por ser o que mais se assemelha ao recomendado pela AIEA (CEM II B-V 32,5N da norma européia para cimento Portland). O CPII-Z é um cimento com adição de pozolana de 6 a 14%, de acordo com as normas da ABNT (ABNT, 1997).

Além disso, foi utilizado o superplastificante MC-PowerFlow 4000, fabricado pela Bauchemie. Esse material é um superplastificante sintético à base de polímeros policarboxilatos e é usado para prolongar o tempo de trabalhabilidade do material e permitir que seja bombeável em poços profundos.

A proporção de cada material seguiu as especificações indicadas no manual técnico da AIEA e as quantidades estão apresentadas na Tabela 3.4. A proporção A/C foi de 0,50 e a relação cimento/areia próxima de um.

Tabela 3.4 – Materiais e quantidades utilizadas para a confecção da argamassa.

	Cimento Portland CP II-Z	Areia Normalizada	Aditivo Superplastificante	Água Destilada
Quantidade	2378 g	2422 g	112 g	1189 g

A argamassa foi confeccionada em uma bandeja de alumínio com dimensões em centímetros de 3 x 18 x 27 (h x l x c) e volume de 1,458 dm³. A confecção em uma bandeja permite uma maior homogeneidade entre os corpos de prova, uma vez que o

tamanho menor que o padrão pode causar diferenças na homogeneidade entre eles. A bandeja foi colocada em ambiente de alta umidade relativa (99%) por 28 dias, para cura.

Depois da cura, foram retirados corpos de prova cilíndricos de dimensões 3 x 2,5 cm (altura x raio), que então foram cortados em fatias de 2 mm de espessura, utilizando uma cortadora metalográfica de precisão Isomet 1000 da marca Buehler, com disco de diamante de diâmetro externo de 152mm, usando rotação de 150 r.p.m. e com álcool isopropílico (Figura 3.11) para arrefecimento do calor. As fatias foram utilizadas nos ensaios acelerados (Figura 3.12).

Figura 3.11 – Cortadora metalográfica usada para o corte dos corpos de prova em fatias.

Figura 3.12 – Amostra cortada em fatias com cerca de 2mm cada.

Antes dos ensaios, as superfícies das amostras foram seladas com resina epóxi, deixando apenas uma abertura de cerca de 1 cm na parte lateral. A utilização da resina epóxi permitiu deixar apenas uma pequena abertura para a penetração da água durante a imersão, obtendo assim uma frente de reação na direção da superfície das amostras para o centro. Esse procedimento foi necessário pois as amostras possuíam profundidade muito pequena e a reação durante os ensaios ocorrem muito rapidamente na superfície das amostras.

Durante os ensaios acelerados, as amostras foram irradiadas por 4 semanas ou armazenadas em ambiente inerte de gás nitrogênio e depois submetidas às seguintes condições por duas semanas: a) armazenamento seco em ambiente inerte (com gás nitrogênio) ou imersão em água destilada, ou solução de cloreto de sódio (concentração 0,1M ou 1M), ou solução de sulfato de sódio (concentração 0,1 ou 1M) ou solução contendo uma mistura dos dois sais (em concentrações 0,5M cada um); e b) as condições anteriores sob temperatura de 20 ou 60°C. Um resumo das condições de exposição está apresentado na Tabela 3.5. As amostras submetidas à irradiação foram irradiadas em irradiador de Co-60 por 4 semanas, acumulando dose total de 200 kGy.

Após os ensaios, as amostras foram separadas para análises da composição mineralógica por DRX e por μ CT. As medidas foram realizadas no *Helmholtz-Zentrum Berlin* (HZB), na fonte de radiação síncrotron BESSY II, na linha EDDI (*Energy Dispersive Diffraction*). Na Figura 3.13, apresenta-se uma representação esquemática do

equipamento de difração e tomografia do EDDI (GARCÍA-MORENO et al., 2013; KLAUS e GARCIA-MORENO, 2016).

A DRX e a μ CT foram realizadas simultaneamente, em fragmentos com tamanho de poucos milímetros, retirados das fatias submetidas a cada um dos tratamentos. Os difratogramas foram analisados no software TOPAS através do refinamento Rietveld e as análises dos resultados de μ CT foram realizadas através do software Avizo.

Figura 3.13 – Apresentação da configuração do equipamento de radiografia e tomografia do EDDI. Fonte: García-Moreno et al., (2013). À direita está representada a mesa de rotação e à esquerda os raios X transmitidos (em vermelho) e difratados (em verde).

Tabela 3.5 – Identificação dos lotes e as variáveis dos ensaios acelerados de degradação

Lote	Tipo de imersão					Temperatura		Irradiação	
	N ₂	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	$\frac{[Cl^-]+[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]}$	AD	20°C	60°C	0 MGy	0,2 MGy
201	N ₂					X		X	
202	N ₂						X	X	
203		0,1M				X		X	
204		0,1M					X	X	
205		1M				X		X	
206		1M					X	X	
207			0,1M			X		X	
208			0,1M				X	X	
209			1M			X		X	
210			1M				X	X	
211				0,5 M		X		X	
212				0,5 M			X	X	
213					AD	X		X	
214					AD		X	X	
801	N ₂					X			X
802	N ₂						X		X
803		0,1M				X			X
804		0,1M					X		X
805		1M				X			X
806		1M					X		X
807			0,1M			X			X
808			0,1M				X		X
809			1M			X			X
810			1M				X		X
811				0,5 M		X			X
812				0,5 M			X		X
813					AD	X			X
814					AD		X		X

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE A–MODELAGEM DESCRITIVA

4.1 A Hidratação do Cimento Portland

A hidratação é, em termos puramente químicos, a reação entre um composto anidro com água gerando um novo composto hidratado. Na química do cimento, entende-se hidratação como a reação de um cimento não hidratado ou um de seus constituintes com água, associada com mudanças químicas, físicas e mecânicas no material, vista, macroscopicamente, como o processo de cura e endurecimento (LEA e HEWLETT, 2008).

A hidratação do cimento Portland se inicia imediatamente após a adição de água. Os compostos presentes no clínquer do cimento anidro reagem com a água e formam um material que endurece a temperatura ambiente e com propriedades físicas e mecânicas definidas. Os fenômenos químicos e microestruturais que caracterizam a hidratação desses compostos são complexos e interdependentes.

A composição típica de um clínquer de cimento Portland está apresentada na Tabela 4.1. Na química do cimento, utiliza-se uma nomenclatura particular, utilizando as letras iniciais dos óxidos em lugar dos símbolos químicos clássico. A notação cimentícia, que será usada neste trabalho, é a seguinte:

Tabela 4.1 – Composição mineralógica do clínquer de Cimento Portland – adaptado de VICHOT e OLLIVIER (2008).

Nome químico	Nome cimentício	Notação cimentícia	Fórmula Química	% em massa
Silicato Tricálcico	Alita	C_3S	Ca_3SiO_5	60 – 65
Silicato Dicálcico	Belita	C_2S	Ca_2SiO_4	10 – 20
Aluminato Tricálcico	Aluminato	C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	8 – 12
Ferroaluminatotetracálcico	Ferrita	C_4AF	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	8 – 10

Além desses compostos, o clínquer do cimento possui cal livre (CaO) e outros componentes menores, como sulfatos alcalinos e óxido de magnésio. Sulfato de cálcio na forma de gipsita (CaSO₄.2H₂O) normalmente é adicionado ao clínquer para retardar a pega e aumentar a trabalhabilidade do material (VICHOT e OLLIVIER, 2008; BATTAGIN, 2011).

Dentre os principais compostos presentes no cimento anidro, o C₃S é o que reage mais rapidamente com a água (nas primeiras horas após a sua adição). Sua hidratação é a responsável pela resistência inicial do cimento e leva à formação do silicato de cálcio hidratado, C-S-H. A hidratação do C₂S também leva à formação de C-S-H e é muito mais lenta (ocorre após alguns dias da adição de água), quando comparada ao C₃S (BATTAGIN, 2011).

As reações que levam à dissolução do C₃S e do C₂S (equações 4.1-1 e 4.1-2, respectivamente) e à formação do C-S-H (equação 4.1-3) estão apresentadas abaixo (BULLARD et al., 2011a; NICOLEAU et al., 2013):

O termo C-S-H é hifenizado por não possuir estequiometria definida e é muitas vezes referido como gel de C-S-H, por formar uma camada em forma de gel ao redor das partículas do cimento anidro. A proporção água/sílica (H/S) é difícil de determinar, pois o silicato de cálcio hidratado é sensível às condições do entorno à sua formação e às condições de preparação do material. Usualmente, a proporção H/S no cimento hidratado é em torno de 1,3 a 1,5. A quantidade de cálcio também não é fixa no silicato de cálcio hidratado. A relação cálcio/sílica (relação entre os óxidos de cálcio e de silício, CaO/SiO₂, ou apenas C/S), que pode variar entre 1,5 a 2 em cimentos comuns, define o tipo de C-S-H e sua mineralogia. Usualmente, quando o cimento é hidratado em condições normais de temperatura, a relação C/S média é de 1,7 (GARTNER et al., 2017).

A proporção C/S depende da quantidade de cálcio dissolvido presente na solução, que por sua vez, depende da quantidade de cálcio liberado pelos compostos do cimento anidro e da quantidade que reage para formação de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, (na notação do cimento, CH), ou portlandita, outro produto importante da hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008; VICHOT e OLLIVIER, 2008). O cálcio é

liberado pela dissolução do C_3S , C_2S (equações 4.1-1 e 4.1-2) e do óxido de cálcio, CaO . As reações de dissolução de CaO e de precipitação da portlandita estão apresentadas nas equações 4.1-4 e 4.1-5, respectivamente.

Em condições normais, as fases aluminato se hidratam muito rapidamente e o cimento endurece após cerca de 30 minutos da adição da água. Para evitar o endurecimento precoce, gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) é adicionada ao clínquer do cimento, o que inibi essa reação em idades iniciais e melhora a trabalhabilidade da pasta de cimento, aumentando o período de trabalho do cimento antes do seu uso (MATSCHEI et al., 2007; BULLARD et al., 2011a; SCRIVENER e NONAT, 2011). A dissolução da fase C_3A ocorre de acordo com a reação apresentada na equação 4.1-6.

A reação de hidratação do C_4AF é mais lenta que a reação do C_3A , porém leva à formação dos mesmos compostos, com a substituição de alguns íons Al^{3+} por Fe^{3+} (VICHOT e OLLIVIER, 2008). A reação de dissolução do C_4AF está representada na equação 4.1-7.

Os produtos de hidratação do C_3A e do C_4AF são as chamadas fases AFm e AFt. As fases AFm são as que contêm alumínio e ferro e um mol de um ânion bivalente. Já as fases AFt são aquelas que contêm alumínio e ferro em proporções que necessitam de três ânions bivalentes para compensar a carga (MEHTA e MONTEIRO, 2008; VICHOT e OLLIVIER, 2008).

Na presença de gipsita, o primeiro produto da hidratação das fases aluminato é a fase AFt etringita ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ou $C_6A\bar{S}_3H_{32}$). A etringita se forma quando a concentração de sulfato é suficientemente alta. A reação de formação da etringita está representada na equação 4.1-8. Outras fases AFt podem ser formadas se há presença de íons carbonato ou cloreto na solução e estes substituem os íons sulfato. As reações com

esses íons geram fases análogas à etringita de fórmula $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ (ou $C_6A\bar{C}_3H_{32}$) e $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$ (ou $C_6ACl_6H_{32}$) (KURDOWSKI, 2014).

Após toda a gipsita do cimento anidro ser consumida, a etringita reage com os compostos aluminatos ainda presentes e ocorre a formação da fase AFm monossulfoaluminato ou monossulfato de cálcio ($C_4A\bar{S}H_{12}$ ou $C_3A.C\bar{S}.H_{12}$ e $C_4A\bar{S}H_{18}$ ou $C_3A.C\bar{S}.H_{18}$). A fase monossulfato pode conter 12 ou 18 moléculas de H_2O em sua composição (BAPAT, 2012). As reações de formação dessas fases estão representadas nas equações 4.1-9 e 4.1-10.

Outras fases AFm comuns são as fases C_2AH_8 , C_4AH_{13} e C_4AH_{19} , fases que não possuem sulfato em sua composição. Em alguns cimentos aluminatos, há também a formação de hidrogranadas, C_3AH_6 (MICHAUX et al., 1990; VICHOT e OLLIVIER, 2008; BULLARD et al., 2011a). As formações das fases C_2AH_8 e C_4AH_{19} (ou $C_3A.CH.H_{18}$) e das hidrogranadas estão representadas nas equações 4.1-11 e 4.1-12, respectivamente.

As fases AFm possuem fórmula química genérica de $Ca_2(Al,Fe)(OH)_6X.xH_2O$. Na fórmula, X representa um ânion genérico de carga monovalente ou metade de ânions bivalentes. No caso do C_2AH_8 e C_4AH_{19} , eles consistem de folhas de $Ca_2Al(OH)_6$ com ânions OH^- ou $Al(OH)_4^-$, juntos com H_2O , presentes na região entre as camadas. O C_4AH_{19} possui uma camada adicional de H_2O entre as camadas principais. Em ambientes de baixa umidade relativa (menor que 80%), o C_4AH_{19} perde essa água entre as camadas e se converte no C_4AH_{13} (LEA e HEWLETT, 2008). Outros íons podem corresponder ao íon X nas fases AFm como o sulfato (formando o monossulfato) e o carbonato, formando a fase monocarbonato, $Ca_3Al_2O_6.CaCO_3.11H_2O$, ou $C_4A\bar{C}H_{11}$ (WINTER, 2009).

A análise da liberação de calor do cimento durante sua hidratação pode ser útil para compreender os fenômenos que ocorrem nesse processo. A Figura 4.1 apresenta a

taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento típica durante as primeiras horas de sua hidratação.

Figura 4.1 - Taxa de liberação de calor de uma típica pasta de cimento Portland durante as primeiras idades. A: período de reação inicial; B: período de indução; C: período de aceleração; D: período de desaceleração – adaptado de MEHTA e MONTEIRO (2008)

Os períodos identificados como A, B, C e D podem ser chamados de períodos de a) reação inicial; b) indução; c) aceleração; e d) desaceleração. Ao se misturar o cimento anidro com água, observa-se uma rápida evolução de calor, resultante da dissolução de silicatos, aluminatos e sulfatos (período A). Após essa rápida liberação de calor, que se inicia um período de baixo calor de reação (período B). Após algumas horas, a evolução do calor apresenta outro pico, correspondente ao calor de formação da etringita (período C). Após a formação da etringita, observa-se uma diminuição do calor de reação no período de desaceleração (período D). Para um cimento Portland comum, cerca de 50% do calor potencial é liberado nos três primeiros dias e 70% nos sete primeiros dias de hidratação.

Algumas propriedades físicas do cimento anidro podem alterar a cinética de hidratação. A finura, por exemplo, afeta a reatividade com água, uma vez que quanto mais fino o material, maior é a superfície de contato com a água e mais rápida é a reação. A taxa de reatividade e, conseqüentemente o desenvolvimento da resistência, é intensificada pela moagem mais fina do clínquer. Esse processo é o que dá origem ao cimento Portland tipo

V de alta resistência inicial (CP V-ARI), que possui tempo de endurecimento mais rápido (7 dias), do que o cimento Portland comum (30 dias) (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os mecanismos que levam à hidratação do cimento em condições reais é, ainda, objeto de estudos na comunidade internacional. Várias pesquisas estão sendo conduzidas em todo o mundo para tentar modelar esse fenômeno e avaliar a interação entre todos os compostos presentes no cimento nesse processo (QUENNOZ et al., 2011; SCRIVENER e NONAT, 2011). Pesquisas recentes apontam que a hidratação do cimento ocorre por um processo de dissolução e precipitação (JUILLAND et al., 2010; BULLARD et al., 2011b; SCRIVENER e NONAT, 2011; NICOLEAU et al., 2013).

A modelagem do processo de hidratação do cimento é um trabalho complexo e será discutido nas seções subsequentes.

4.1.1 Hidratação da fase silicato

A hidratação das fases silicatos pode ser avaliada pela hidratação da alita, que por sua vez, pode ser dividida em cinco períodos: a) de pré indução; b) de indução; c) de aceleração; d) de desaceleração; e e) de difusão. Pesquisas recentes indicam que a sua hidratação está diretamente relacionada ao grau de saturação de portlandita no meio aquoso (JUILLAND et al., 2010). Na Figura 4.2 observa-se o grau de saturação de portlandita e as fases de hidratação da alita.

Figura 4.2 – Representação esquemática da hidratação da alita. I: período de pré indução; II: período de indução; III: período de aceleração; IV: período de desaceleração; V: período de difusão – adaptado de JUILLAND et al. (2010).

Período de pré indução

Esse período dura apenas alguns minutos e ocorre imediatamente após a adição de água. Tão logo o C_3S entra em contato com a água, ele se dissolve e as concentrações de cálcio, silicato e de hidróxido aumentam na solução. Observa-se um largo pico exotérmico na curva de calor de hidratação da alita nesse período (Figura 4.2, período I). Após a dissolução, começa a formação de C-S-H. O mecanismo proposto para esse processo segue o modelo de dissolução/precipitação (MICHAUX et al., 1990; GARTNER et al., 2017).

A utilização de aceleradores de hidratação pode diminuir ou até mesmo eliminar essa fase de pré-indução, acelerando a dissolução da alita e iniciando imediatamente a nucleação e crescimento de cristais dos compostos hidratados (período de aceleração). HERNANDEZ-BAUTISTA et al. (2016), mostrou que a cura a vapor diminui o período de indução, enquanto MENDOZA et al. (2015) mostraram que a hidratação do cimento contendo hidróxidos alcalinos (hidróxido de sódio e de potássio) elimina essa fase de pré-indução, aumenta a precipitação de portlandita durante as primeiras horas e estimula a nucleação do C-S-H.

Período de indução

Durante o período de indução, a atividade da hidratação é muito baixa. Ocorre a diminuição na taxa de calor liberado, a formação de C-S-H é muito lenta e a concentração de Ca^{2+} e OH^- na solução continua a aumentar. Quando a saturação de cálcio é alcançada, o período de indução termina e se inicia a precipitação de portlandita (MICHAUX et al., 1990).

Vários modelos foram propostos nos últimos anos para explicar as razões do período de indução na hidratação da alita. JUILLAND et al. (2010), em seu artigo, listam os principais modelos, descritos abaixo.

Uma das primeiras e mais aceitas teorias é a da formação de uma camada protetora ou isoladora, que causa o período de desaceleração observado durante a hidratação da alita. Dentre as teorias propostas para a formação da camada protetora estão a da formação de uma membrana protetora e a de formação de uma membrana semipermeável. A primeira diz que a desaceleração ocorre pela formação dos produtos de hidratação em volta dos grãos de alita, limitando a sua dissolução. O fim do período de indução ocorreria, então, quando essa camada fosse rompida ou se tornasse mais

permeável com o tempo. A teoria da membrana semipermeável diz que o final do período de desaceleração ocorre devido à destruição da camada pela pressão osmótica, causada pelo excesso dos íons em solução. No entanto, nunca foi possível observar experimentalmente essa camada (JUILLAND et al., 2010; BULLARD et al., 2011a).

Outra teoria é a da camada dupla, que sugere que os íons liberados na solução inibem a dissolução dos grãos de alita, pois diminuem a saturação local e formam uma camada dupla perto da superfície do grão. O período de indução terminaria quando a saturação for atingida e se iniciasse a nucleação e o crescimento dos cristais dos compostos hidratados (JUILLAND et al., 2010).

A teoria de defeitos cristalográficos defende que a duração do período de indução está relacionada com a densidade de defeitos nos cristais da alita. Esse período terminaria quando a supersaturação dos hidratos fosse atingida e se iniciasse a nucleação e o crescimento dos compostos hidratados (JUILLAND et al., 2010).

JUILLAND et al. (2010) ainda citam duas outras teorias, que levam em consideração a nucleação de dois compostos, a portlandita e o C-S-H. Na primeira, os núcleos de portlandita seriam impedidos de crescer devido à presença de silicatos e esse período terminaria quando se atingisse o nível de supersaturação de cálcio. Na segunda, defende-se que o período de indução seja controlado pela nucleação de C-S-H formado inicialmente e que terminaria quando o crescimento desses núcleos se inicia.

Período de aceleração

O período de aceleração é normalmente relacionado aos mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais dos compostos hidratados. A taxa de hidratação nesse estágio depende da quantidade de alguns produtos de hidratação, principalmente do C-S-H, e o controle dessa taxa está relacionado à nucleação e ao crescimento heterogêneo do C-S-H na superfície da alita (BULLARD et al., 2011a).

O mecanismo que causa o início do período de aceleração da reação de hidratação é ainda alvo de pesquisas. Isso porque dois eventos ocorrem quase que simultaneamente na hidratação do C_3S , em uma pequena quantidade de solução e no mesmo momento: precipitação da portlandita e a formação acelerada do C-S-H (MICHAUX et al., 1990; BULLARD et al., 2011a; HU et al., 2016).

HU et al. (2016) estudaram, em seu trabalho, a hidratação de grãos de alita por meio de imagens de nanotomografia e por análises de nanofluorescência de raios X. Foi

observado nesse estudo que ao redor das micro partículas de alita, os produtos de hidratação formados eram mais densos e continham maior concentração de Si. Isso sugere que há maior formação de C-S-H imediatamente ao redor dos grãos, enquanto que a portlandita é formada e logo distribuída. Uma explicação para isso seria a maior mobilidade do cálcio em relação ao silício (HU et al., 2016).

Período de desaceleração

Após o período de aceleração, a porosidade do sistema diminui, reduzindo o espaço entre os minerais e a quantidade de água disponível para a reação. O transporte das espécies iônicas fica prejudicado e a taxa de hidratação diminui. Além disso, as partículas menores já foram consumidas, restando apenas partículas maiores. Em temperatura ambiente, esse período ocorre após alguns dias (MICHAUX et al., 1990; BULLARD et al., 2011a).

Com o progresso da hidratação, ocorre a formação de poros no cimento hidratado, uma vez que o volume do produto hidratado é menor que o volume combinado dos reagentes do cimento e da água (cerca de 5 a 10%) (BULLARD et al., 2011a).

Quando os espaços porosos dentro da pasta de cimento são restritos, ocorre um processo de densificação do C-S-H. Esse processo transforma o C-S-H de baixa densidade formado em um gel de alta densidade e se inicia entre os períodos de aceleração e desaceleração e continua até o período de difusão. Devido à restrição de espaço, ele precipita primeiramente nos poros capilares e, depois, nos próprios poros do gel (BLIGH et al., 2016; KÖNIGSBERGER et al., 2016).

A presença de hidróxidos alcalinos também causa um processo de densificação do C-S-H. Isso ocorre devido à presença dos cátions alcalinos na água livre, gerando uma atração eletrostática entre eles e cargas negativas da estrutura do C-S-H. Essa atração aumenta o empacotamento e a densidade do C-S-H (MENDOZA et al., 2015)

Período de difusão

Em idades avançadas, o processo de hidratação é controlado pelo processo de difusão. A hidratação continua em um ritmo muito lento, enquanto diminui a porosidade e a rede formada pelos produtos de hidratação se torna mais densa. Não há evidências de grandes mudanças estruturais, porém a polimerização do C-S-H pode ocorrer. O período de difusão continua indefinidamente na pasta de cimento hidratado (MICHAUX et al., 1990).

4.1.2 Hidratação da fase aluminato

O padrão para a reação do C_3A , em presença de gipsita, é semelhante ao do C_3S , com uma velocidade inicial alta, seguida de um período de velocidade baixa, antes da taxa de reação aumentar novamente (MICHAUX et al., 1990). Assim como a hidratação do C_3S , a reação entre a superfície dos grãos anidros com a água leva a uma reação inicial rápida. A dissolução do C_3A (equação 4.1-6) leva à formação de íons que reagem com o sulfato, formando a etringita, inicialmente (equação 4.1-7).

A questão mais importante referente à hidratação do C_3A é a diminuição da taxa de reação. BULLARD et al. (2011) atribuem a desaceleração ao processo de adsorção dos íons sulfato na superfície do C_3A . A hipótese inicial de que a etringita diminui a reação por formar uma barreira de difusão na superfície do C_3A foi descartada pelos autores, uma vez que a morfologia da etringita dificilmente fornece uma barreira substancial ao transporte de íons. A formação de etringita e o consumo de sulfato durante o período estão relacionados com a dissolução do C_3A . Dessa forma, a redução na taxa de reação seria devida a mudanças na dissolução do C_3A e não devido à formação de uma barreira.

Quando todo o sulfato de cálcio adicionado ao clínquer é consumido para formação da etringita, a taxa de reação volta a subir, ocorrendo a formação de monossulfato (equações 4.1-8 e 4.1-9), como explicado anteriormente (MEHTA e MONTEIRO, 2008; BULLARD et al., 2011a; SCRIVENER e NONAT, 2011).

4.1.3 O sistema multicomponente – Interação entre as fases na hidratação

A hidratação do cimento Portland é uma série de reações que se sobrepõem e são interdependentes. Produtos de uma reação tornam-se reagentes em outra e, se uma reação for lenta, essa se torna limitante da outra, pelo chamado ‘processo de controle da taxa da reação’. A dificuldade em isolar os processos químicos para estudos mais detalhados torna muito difícil a análise de um sistema complexo, como o de hidratação do cimento Portland (MICHAUX et al., 1990; BULLARD et al., 2011a; QUENNOZ et al., 2011).

Vários trabalhos estão sendo realizados com o intuito de investigar as diferenças nas reações de hidratação de cada fase quando a hidratação ocorre em sistemas puros ou multifásicos para identificar os efeitos das interações entre elas. QUENNOZ et al. (2011) investigaram as diferenças entre as reações das fases do cimento individualmente

quando a hidratação ocorre em sistemas puros ou multifásicos para identificar os efeitos da interação entre elas. Mostraram que os íons alumínio, provenientes do aluminato, podem prejudicar a reação da alita, que ocorre em menor proporção na presença desses íons. Na presença de sulfato, no entanto, a reação da alita é acelerada e a reação do aluminato é retardada.

Um esquema que representa a hidratação do cimento está apresentado na Figura 4.3, onde se observa os processos que ocorrem e os produtos formados em cada etapa da reação.

Figura 4.3 – Representação esquemática da hidratação do cimento Portland – adaptado de MICHAUX et al. (1990)

4.1.4 Características da pasta de cimento hidratada

O termo pasta de cimento hidratada refere-se ao material endurecido resultante da mistura de cimento e água. Em síntese, a pasta de cimento hidratada contém materiais sólidos, espaços vazios e água incorporada. Um modelo está apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Modelo de uma pasta de cimento bem hidratada – adaptado de MEHTA e MONTEIRO (2008).

Pela Figura 4.4 é possível observar que o material não é uniforme quanto à distribuição das diferentes fases nem quanto à distribuição dos produtos sólidos. A heterogeneidade microestrutural pode acarretar efeitos negativos na resistência e em outras propriedades mecânicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

4.1.5 Materiais sólidos no cimento hidratado

No cimento hidratado, há quatro fases sólidas principais: a fase C-S-H, a portlandita, os sulfoaluminatos de cálcio hidratados e os grãos de clínquer não hidratado, além de outros constituintes minoritários, como compostos de magnésio. Os compostos sólidos presente no cimento hidratado estão apresentados na Tabela 4.2 (MEHTA e MONTEIRO, 2008)

Tabela 4.2 – Compostos sólidos na pasta de cimento hidratado

Sólido	Volume ocupado	Propriedades
Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)	50 a 60 %	O termo C-S-H é hifenizado por não possuir estequiometria definida. A relação C/S e o conteúdo de água interlamelar são variáveis. O modelo mais bem aceito para sua estrutura cristalina é o de Powers-Brunauer, em que o material teria uma estrutura em camadas, com elevada área superficial, e sua resistência seria atribuída às forças de Van der Waals.
Portlandita ou Hidróxido de cálcio	20 a 25%	A portlandita, Ca(OH)_2 , possui morfologia dependente da disponibilidade de espaço, da temperatura de hidratação e de impurezas presentes no sistema.
Sulfoaluminatos de cálcio	15 a 20%	Nas idades iniciais, ocorre a formação da etringita, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, na forma de cristais prismáticos. Com o tempo, a etringita se transforma em monossulfato, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$, que forma cristais de placas hexagonais. O monossulfato hidratado, em excesso, torna o cimento vulnerável à reação posterior com sulfato, que forma etringita e causa expansão e a formação de fissuras. A presença do monossulfato hidratado torna o cimento vulnerável ao ataque posterior por sulfato, que reage com o mesmo, formando novamente etringita.
Grãos do cimento anidro não hidratados	-	Sua quantidade depende do tamanho dos grãos e do grau de hidratação do cimento. Devido ao pouco espaço disponível, os produtos de hidratação se precipitam próximos aos grãos, formando uma espécie de revestimento dos mesmos.
Constituintes Minoritários	-	Constituintes minoritários no cimento hidratado podem incluir diversas fases AFm, como as que contêm magnésio, um substituto comum do cálcio no cimento. As principais fases de magnésio são a hidrotalcita, $\text{Mg}_3\text{Al(OH)}_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a brucita, Mg(OH)_2 .

4.1.6 Espaços vazios no cimento hidratado

Durante a hidratação do cimento, ocorre um processo de retração do mesmo, uma vez que o volume dos produtos do cimento hidratado é cerca de 5 a 10% menor do que o volume combinado do cimento anidro mais água. Esse fenômeno de retração química forma bolhas de gás dentro do material e diminui a umidade relativa interna após o período de pega, o que diminui a taxa de hidratação do material. O processo de retração é natural e ocorre em todos os materiais cimentícios durante a hidratação (BULLARD et al., 2011a).

Os vazios capilares são espaços não preenchidos pelos componentes sólidos da pasta de cimento hidratado. O volume e o tamanho desses vazios são determinados pela relação A/C e pelo grau de hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Além dos vazios capilares, o espaço interlamelar do C-S-H também constitui um importante vazio no cimento hidratado. Esse espaço responde por 28% da porosidade do C-S-H. Com tamanho pequeno, é muito pouco provável que esse espaço tenha efeitos adversos na resistência e permeabilidade da pasta de cimento. Porém, o C-S-H pode formar pontes de hidrogênio no espaço interlamelar e reter água, contribuindo para a retração por secagem da pasta (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A formação de bolhas de ar é natural no cimento e ocorre devido à retração química no material durante a sua hidratação. O ar incorporado é muito difícil de eliminar e fica aprisionado no material. As bolhas de ar são, normalmente, muito maiores do que os vazios capilares e podem afetar negativamente a resistência do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008; BOUNIOL et al., 2013).

4.1.7 Água no cimento hidratado

A pasta de cimento é capaz de reter uma grande quantidade de água. MEHTA e MONTEIRO (2008) apresentaram uma classificação da água presente no cimento baseada no grau de dificuldade de remoção. Essa classificação está apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Presença de água na pasta de cimento hidratado.

Forma	Propriedades
Água capilar	A água capilar está presente em vazios maiores que 50Å e pode ser dividida em duas categorias: a água livre, presente em grandes vazios e que pode ser removida facilmente sem alteração de volume; e água retida por tensão capilar, cuja remoção causa retração do sistema.
Água adsorvida	Encontra-se na superfície dos sólidos e sofre a influência de forças de atração que causam adsorção física da água na superfície. A perda da água adsorvida causa retração do sistema.
Água interlamelar	Está associada à estrutura do C-S-H. Uma camada de água monomolecular está presente entre as camadas do C-S-H e é fortemente retida por pontes de hidrogênio. A água interlamelar só pode ser retirada por secagem severa, causando retração e colapso da estrutura do C-S-H.
Água quimicamente combinada	Água quimicamente combinada é toda molécula que integra parte da microestrutura de qualquer produto de hidratação do cimento. Essa água não se perde por secagem e é liberada apenas quando os compostos se decompõem por aquecimento.

Vários pesquisadores classificam a água pela forma de ligação que faz com o cimento (ligação química ou física). Água quimicamente combinada é toda molécula que integra parte da microestrutura de qualquer produto de hidratação do cimento. Essa água não se perde por secagem e é liberada apenas quando os compostos se decompõem por aquecimento. Já a água fisicamente combinada pode estar adsorvida na superfície ou aprisionada entre as camadas dos compostos, principalmente o C-S-H (MEHTA e MONTEIRO, 2008; GARTNER et al., 2017).

A água ligada à portlandita ou à etringita, por exemplo, está quimicamente ligada. Essa ligação é forte e faz com que a remoção da água seja possível apenas pela decomposição desses compostos.

A natureza da água presente no gel de C-S-H ainda não é totalmente compreendida. Vários autores investigaram se essa água está ligada química ou fisicamente por meio de modelagem. Alguns indicam que essa água está fisicamente adsorvida entre as partículas do C-S-H (JENNINGS, 2008), outros indicam que essa água está apenas aprisionada como água interlamelar (ETZOLD et al., 2014), enquanto outros ainda indicam que essa água está adsorvida quimicamente na estrutura do C-S-H, com os átomos de oxigênio compensando a carga local positiva gerada pelo cálcio na camada interna desse hidrato (GARTNER et al., 2017).

Esses modelos, apesar de muito diferentes, consideram que há uma quantidade de água não evaporável no cimento hidratado, a chamada água interlamelar, distinta da água presente nos poros do gel, que é, aparentemente, ligada menos fortemente. A retirada dessa água causa retração e colapso da estrutura do C-S-H. (GARTNER et al., 2017).

A água interlamelar está contida dentro da estrutura do C-S-H e pode ser comparada com a água quimicamente combinada em compostos como a etringita, por ter uma forte ligação física com o C-S-H (BLIGH et al., 2016; KÖNIGSBERGER et al., 2016). Encontra-se na forma de uma camada de água monomolecular presente entre as camadas do C-S-H e é fortemente retida por pontes de hidrogênio. BLIGH et al. (2016) indicam em seu trabalho que essa água está ligada com diferentes graus de força e pode ser liberada progressivamente em condições de secagem severas, como em ambientes com umidade relativa muito baixa ou altas temperaturas (BLIGH et al., 2016; GARTNER et al., 2017).

O modelo de GARTNER et al. (2017), por outro lado, indica que a adsorção química da água no C-S-H forma um composto metaestável em idades iniciais. Em

condições normais de hidratação, parte da água é perdida irreversivelmente, enquanto que a perda de água por envelhecimento do cimento ou em condições de secagem (por exemplo, em baixa umidade ou alta temperatura) é reversível. O cimento pode adsorver novamente essa água se houver água disponível (GARTNER et al., 2017)

4.1.8 A resistência do cimento hidratado

A resistência do cimento hidratado se dá pela presença de uma rede tridimensional de fases hidratadas que conseguem resistir às forças externas sem se romper. A principal fonte de resistência no cimento é a existência de forças de atração de Van der Waals. Devido à sua grande área superficial e adesividade, os cristais de C-S-H, sulfoaluminatos e aluminatos de cálcio hidratados se aderem fortemente entre si e aos sólidos de menor área superficial, formando um material adesivo e com alta resistência (LEA e HEWLETT, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Um dos fatores que altera a resistência do cimento hidratado é o grau de hidratação. Há uma relação direta entre resistência e grau de hidratação, ou seja, quanto maior o grau de hidratação de determinado material, maior será a sua resistência. Isso ocorre porque em cimentos bem hidratados, a rede de compostos hidratados está bastante conectada e o material resiste melhor às forças externas (LEA e HEWLETT, 2008).

Outro fator importante é a porosidade, para a qual há uma relação inversa com a resistência. Quanto maior a porosidade do cimento hidratado, menor é a resistência. A proporção água/cimento no momento da confecção da pasta altera diretamente essa característica. Quanto maior a quantidade de água na confecção do material, maior será a sua porosidade e menor a resistência quando hidratado (MEHTA e MONTEIRO, 2008; WINTER, 2009).

KIM et al. (2014), apresentaram resultados interessantes para a queda da resistência mecânica de amostras de argamassa confeccionadas com diferentes relações água/cimento. Observaram que o aumento da relação água/cimento de 0,45 para 0,60 em argamassa de cimento aumentou a porosidade do material hidratado em 150% e diminuiu a resistência mecânica em 75%.

O mesmo ocorre quando vazios de ar são incorporados ao material, como resultado de adensamento inadequado. Nesse caso, também, ocorre o aumento da porosidade e diminuição da resistência do sistema (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A finura do cimento anidro e a temperatura de hidratação também afetam a resistência final do produto. Isso ocorre porque esses dois fatores afetam a taxa de e a cinética das reações de hidratação, alterando, principalmente, o desenvolvimento da resistência em idades iniciais. Com o aumento da quantidade de partículas finas ocorre o desenvolvimento mais rápido da resistência, assim como em temperaturas mais altas (neste caso, a resistência inicial é maior, porém a resistência final é menor do que o material em cura em temperatura ambiente) (LEA e HEWLETT, 2008).

4.1.9 A estabilidade dimensional do cimento hidratado

Os materiais à base de cimento não possuem estabilidade dimensional quando expostos a ambientes naturais. A deformação nesses materiais pode ser causada por estresse mecânico externo ou interno. Entre os processos que ocorrem no cimento naturalmente, o mais importante é a retração, que é associada à pasta de cimento. A retração ocorre pela perda de parte da água presente no cimento, sem a ação de cargas externas (NUNES e FIGUEIREDO, 2007; KURDOWSKI, 2014).

A retração no concreto ocorre desde o seu estado fresco (retração plástica) como após o endurecimento (retração por secagem, química, térmica, etc.). A retração por secagem ocorre pela perda da água. A perda de água livre dos poros do cimento acarreta pouca ou nenhuma retração, porém a perda de água adsorvida ou retida nos pequenos capilares e da água presente na região interlamelar do C-S-H gera grande retração. Em casos extremos, a água quimicamente combinada também pode ser perdida (NUNES e FIGUEIREDO, 2007).

Esse tipo de retração é maior quando o cimento é exposto a ambientes com baixa umidade relativa, uma vez que a perda de água é maior, em cimento com relação água/cimento maior – uma vez que a água adicional, quando evapora, causa tensão capilar e retração no material – e em concreto com má distribuição entre agregados graúdos e miúdos (LEA e HEWLETT, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008; KURDOWSKI, 2014).

A retração térmica é causada pela variação da temperatura no material, tanto durante a hidratação como no material endurecido. A retração química ocorre ainda durante a hidratação e é causada pelo menor volume dos compostos do cimento hidratado em relação aos compostos do cimento anidro. Essa retração é a causa da aparição de bolhas de ar no material e é maior quando o material é exposto a altas temperaturas, quando se utiliza cimentos muito finos e em relações água/cimento mais baixas. (NUNES e

FIGUEIREDO, 2007; LEA e HEWLETT, 2008; KURDOWSKI, 2014). No entanto, quando a cura ocorre em altas temperaturas, a retração se reduz, conforme explicado na subseção seguinte

4.1.10 A influência da temperatura na hidratação

O efeito da temperatura na hidratação do cimento pode ser separado em duas faixas de temperatura: entre 0 e 100 °C e acima de 100°C. Sabe-se que a cura do cimento em temperaturas mais altas causa fissuras no material por retração plástica, causa diminuição do tempo de pega pelo aumento da taxa de reação e requer um aumento na quantidade de água na confecção da pasta (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A cura entre 0 e 100°C é a comum e pode ocorrer em diversos ambientes, naturais ou controlados (LEA e HEWLETT, 2008).

Entre 0 e 100°C, o aumento de temperatura acelera a taxa inicial de reação de hidratação e ocorre uma alteração na evolução do calor durante esse processo. No entanto, a composição das fases no cimento hidratado em altas temperaturas não é tão alterada em comparação ao cimento hidratado em temperatura mais baixa, embora o seu volume possa aumentar no início da reação de hidratação (ZHANG et al., 2010; KURDOWSKI, 2014; HU et al., 2016; OROSZ et al., 2017).

Durante os primeiros dias do processo de hidratação, ocorre um aumento na quantidade de material do cimento anidro que reage com a água em temperaturas ligeiramente elevadas. ESCALANTE-GARCÍA e SHARP (1998) mostraram que a hidratação em 60°C gera uma taxa inicial de reação da alita maior que a do material hidratado a 10°C. Porém, a quantidade de material que reage se inverte após 90 dias e persiste em seu estado final, com uma menor quantidade de alita que reage quanto o material fica exposto a 60°C.

LOTHENBACH et al. (2007) relataram diferenças entre amostra em cura a 5 e 50°C. A 50°C, etringita, C-S-H e portlandita precipitaram após apenas 3 horas, enquanto a 5°C a etringita foi formada após 6 horas e quantidades significativas de C-S-H e portlandita só foram formados após um dia.

A elevação da temperatura durante a cura age diretamente na cinética das reações de hidratação do cimento. Em idades iniciais, a taxa de reação é acelerada, aumentam as quantidades dos produtos de hidratação e aumenta a resistência mecânica do material. Porém, em longo prazo (após semanas ou meses), no material exposto à cura em

temperatura elevada, ocorre uma inversão, com menor resistência final do material e maior quantidade de grãos anidros não reagidos (PAUL e GLASSER, 2000; LOTHENBACH et al., 2007; XU et al., 2017).

As mudanças mais notáveis na composição do cimento hidratado em altas temperaturas se dão nas fases AFm e AFt. Com o aumento da temperatura, a quantidade de íons sulfato ligados na fase C-S-H aumenta e diminui a quantidade para a reação com o C₃A. Como consequência, a quantidade de fases AFm formada em detrimento das fases AFt aumenta com o aumento da temperatura (LEA e HEWLETT, 2008).

Vários autores relataram resultados em que a quantidade de portlandita formada inicialmente em materiais submetidos à cura em alta temperatura é maior quando comparado com o material submetido à cura em temperatura ambiente. No entanto, após essa fase inicial, os valores se invertem, resultando em uma menor quantidade de portlandita do que quando o material é hidratado em temperaturas mais altas (ESCALANTE-GARCÍA e SHARP , 1998; ESCALANTE-GARCÍA e SHARP , 2001; LOTHENBACH et al., 2007).

Para um mesmo grau de hidratação e relação água/cimento, a porosidade da pasta de cimento aumenta quando a cura ocorre em temperaturas mais altas. Uma das possíveis causas pode ser o aumento de volume inicial gerado pela hidratação (ESCALANTE-GARCÍA e SHARP , 2001; LEA e HEWLETT, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008; HU et al., 2016).

O cimento hidratado em altas temperaturas normalmente desenvolve alta resistência inicial (devido ao maior grau de hidratação), mas aos 28 dias e em idades posteriores, a resistência é menor do que o mesmo material curado em temperaturas relativamente mais baixas. Esses últimos apresentaram uma resistência final maior. Esses resultados foram constatados por diversos autores em pesquisas nas últimas décadas (ESCALANTE-GARCÍA e SHARP, 1998; LOTHENBACH et al., 2007; ZHANG et al., 2010; BENTZ et al., 2016)

Efeitos sobre a morfologia dos produtos formados também são observados em materiais hidratados em altas temperaturas. O C-S-H formado em altas temperaturas é mais denso e possui uma distribuição heterogênea. A mudança no C-S-H resulta em um grau de hidratação reduzida em médio prazo, na formação de poros mais largos e diminuição na resistência final (LOTHENBACH et al., 2007; XU et al., 2017).

A etringita formada em altas temperaturas de cura possui morfologia diferente, ocorrendo a formação de agulhas menores do que a encontrada em um material submetido à cura em temperatura ambiente. Se a temperatura exceder os 70°C, a etringita se torna menos estável que o monossulfato e a tendência é que se transforme nas fases AFm (LOTHENBACH et al., 2007; XU et al., 2017).

Algumas propriedades do material fresco também são dependentes de temperatura. A retração autógena durante a cura é um processo inevitável, porém é mais fortemente dependente da temperatura a que o material é submetido durante a cura e é, em geral, mais evidente em materiais submetidos à cura em temperaturas elevadas (LOUKILI et al., 2000; BJØNTEGAARD e SELLEVOLD, 2001; LURA et al., 2003; KOVLER e ZHUTOVSKY, 2006; OROSZ et al., 2017). OROSZ et al. (2017) relataram um inchaço inicial (primeiras horas) de amostras submetidas à cura em temperaturas de 35 e 50°C. Logo após, porém, foi observada uma rápida retração no material, a uma taxa tanto maior quanto maior foi a temperatura aplicada na cura.

Para temperaturas acima de 100°C, só é possível realizar a cura do cimento sob pressão em autoclave e em ambiente com alta umidade relativa.

4.1.11 A evolução do cimento em longo prazo

Nas sessões anteriores foi dito como a hidratação do cimento é um processo extremamente complexo e que envolve fenômenos físico-químicos diversos. Vários trabalhos abordam a descrição ou modelagem desse processo em suas idades iniciais, de algumas horas ou dias (MATSCHEI et al., 2007; JUILLAND et al., 2010; BLIGH et al., 2016; HERNANDEZ-BAUTISTA et al., 2016; KÖNIGSBERGER et al., 2016; PROVIS, 2016).

Do mesmo modo, a evolução do material em longo prazo também está sendo estudado por muitos autores. Uma questão importante é que, no caso de um repositório para rejeitos radioativos, “longo prazo” refere-se a milhares ou centenas de milhares de anos, enquanto que o termo “longo prazo” na engenharia civil é utilizado para estruturas que possuem vida útil de até uma ou duas centenas de anos (RAO, 2001; VANDAMME e ULM, 2013; ZHANG et al., 2014; HUBLER et al., 2015; LIU et al., 2015; RILEM TC-242-MDC, 2015; WENDNER et al., 2015; DEBOODT et al., 2016; GASCH et al., 2016; KUCHARCZYKOVÁ et al., 2017a, 2017b; LE ROY et al., 2017; VINKLER e VÍTEK, 2017).

A formação de uma camada isoladora do grão de alita no período de indução da hidratação, no entanto, faz com que uma parte dos grãos do cimento anidro permaneça intacta após a hidratação inicial. A camada de C-S-H formada em torno dos grãos é praticamente impermeável e permite que apenas uma pequena quantidade de água se transporte para a interface do grão (RAHIMI-AGHDAM et al., 2017).

Em longo prazo (dezenas ou centenas de anos), no entanto, o transporte de água para a região interna entre a camada e os grãos anidros pode acontecer por meio de difusão pela barreira formada por essa camada. A reação dos grãos anidros com a água é um processo que leva à retração do cimento. Essa reação leva à retração autógena do cimento e, consequentemente, à formação de micro fraturas localizadas na pasta de cimento (RAHIMI-AGHDAM et al., 2017).

A deformação em longo prazo dos materiais cimentícios é uma função linear da relação água cimento e da concentração de agregados. Na prática, quanto maior a relação A/C e maior a quantidade de agregados adicionados ao cimento, maior será a deformação nesse material em longo prazo. RAO (2001) observou que a deformação diminui significativamente quando o tamanho dos agregados é maior (RAO, 2001; LE ROY et al., 2017).

A deformação aumenta em função do tempo de forma logarítmica, com alguns períodos de curta duração onde não ocorre a deformação. A deformação ocorre principalmente na pasta de cimento e no gel de C-S-H. A cinética em longo prazo de deformação do concreto depende da cinética de deformação das camadas do gel de C-S-H (VANDAMME e ULM, 2013; ZHANG et al., 2014).

4.1.12 As Reações Álcalis-Agregados (RAA)

Em argamassas e concretos, quando há a presença de materiais agregados, podem ocorrer as chamadas reações álcalis-agregados (RAA), uma constante causa de danos em estruturas de concreto em todo o mundo. Essas reações ocorrem entre íons hidroxila associados a álcalis presentes na pasta de cimento (usualmente óxido de sódio, Na_2O e óxido de potássio, K_2O) com compostos reativos associados aos materiais agregados (a reatividade do agregado é definida pela quantidade de compostos que podem reagir quimicamente com os compostos do cimento, como por exemplo a sílica amorfa). Essa reação tem caráter expansivo e pode levar, entre outros processos, à formação de

fissuras e ao descolamento no material nas estruturas (COURTIER, 1990; LEA e HEWLETT, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008; WINTER, 2009).

As reações álcali-agregado podem ser divididas em três tipos: a reação álcali-sílica (RAS), a reação álcali-sílicato e a reação álcali-carbonato (RAC).

Reação Álcali-Sílica (RAS)

A reação álcali-sílica é o tipo de RAA mais comum e mais estudado por ocorrer mais rapidamente no material, em função da presença de sílica reativa em diversos tipos de agregados.

Essa reação ocorre entre os hidróxidos alcalinos e sílica reativa presente nos agregados, formando um gel expansivo. Esse gel, semelhante ao C-S-H, expande pelo acúmulo de água em sua estrutura, exercendo pressão na matriz e formando as fissuras. As reações entre os hidróxidos de sódio e potássio com a sílica, formando o gel, estão apresentadas nas equações 4.1-13 e 4.1-14, respectivamente (VALDUGA, 2002; HASPARYK, 2005).

Para que ocorra a RAS, três condições são necessárias: a) alta quantidade de álcalis na água dos poros do cimento, b) a presença de agregados reativos, e c) a presença de água, que será incorporada ao gel, causando a expansão no material (WINTER, 2009).

O tamanho das partículas pode também influenciar nos efeitos observados pelas RAS. Enquanto agregados de frações finas não causam expansão, as frações mais grossas causam diminuição da expansão em idades iniciais, porém aumento em longo prazo (MULTON et al., 2010; DUNANT e SCRIVENER, 2012).

Reação Álcali-Silicato

O processo envolvido na reação álcali-silicato é semelhante ao RAS, porém em uma velocidade menor devido aos minerais reativos estarem mais disseminados na matriz do cimento. A reação álcali-silicato ocorre entre os íons hidroxila e silicatos presentes em diversos tipos de rochas. Como em muitos casos essas reações ocorrem simultaneamente às RAS, muitos autores referem-se apenas à reação álcali-sílica e a reação álcali-carbonato

como os tipos de reações álcali-agregado respectivamente (VALDUGA, 2002; HASPARYK, 2005).

Reação Álcali-Carbonato (RAC)

A reação álcali-carbonato ocorre entre agregados contendo dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), e íons hidroxila, formando produtos como a calcita, a brucita e íons carbonato. Os produtos da RAC normalmente geram uma força expansiva no material, levando à formação de fissuras e o enfraquecimento da zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento. (WINTER, 2009).

As reações da dolomita com os hidróxidos de cálcio e potássio, formando brucita, calcita e carbonato, estão apresentadas nas equações 4.1-15 e 4.1-16, respectivamente (VALDUGA, 2002; WINTER, 2009).

4.2 Comportamento dos materiais de cimento sob irradiação

Os mecanismos de ação da radiação sobre os materiais à base de cimento ainda não são totalmente compreendidos. Quando irradiados, esses materiais podem ser danificados por três causas principais: por mudanças nas propriedades do material causadas pela interação da radiação com o material, pelo aquecimento localizado causado pela absorção da energia de radiação, e pela perda de água causada por dissociação da molécula (FILLMORE, 2004).

Normalmente, quando um material sólido é irradiado, os efeitos da radiação provocam o deslocamento nos parâmetros de rede da estrutura cristalina, causando pontos defeituosos em sua estrutura. A acumulação de pontos defeituosos causa mudanças nas propriedades macroscópicas dos materiais (LANGTON et al., 2015).

Tipicamente, apenas nêutrons e partículas altamente carregadas possuem massa suficiente para transferir a energia necessária para causar tais deslocamentos. Fótons gama tendem a não interagir diretamente com os materiais, podendo levar, no entanto, a dois fenômenos capazes de afetar a micro e a macroestrutura do material irradiado: o aquecimento pela radiação e a radiólise da água (LANGTON et al., 2015).

Os limiares de dose e fluxo de nêutrons que podem afetar os materiais de cimento foram reportados em limitado número de estudos. Esses níveis são de 1.10^{19} nêutrons/cm² e 10^8 Gray para dose acumulada de radiação gama (IAEA, 1998).

Materiais de cimento Portland geralmente apresentam bom comportamento quando submetidos a doses de radiação baixas ou médias e em taxas de dose baixas, sem apresentar mudanças mineralógicas. Nessas condições, a proporção Ca/Si do silicato de cálcio hidratado permanece inalterada, porém podem ocorrer efeitos térmicos provenientes do aquecimento que a radiação provoca no material (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, 2009).

A pasta de cimento, quando exposta à irradiação, retrai devido à radiólise e à evaporação da água. Esses fenômenos alteram a microestrutura e causam deformações e dessecação da matriz cimentícia (POMARO, 2016)

Uma das maiores preocupações a respeito dos estudos dos efeitos da radiação em materiais de cimento envolve diferenciar os efeitos causados pela radiação em si e pelo aumento da temperatura. Uma vez que a irradiação de estruturas e materiais está quase sempre associada ao aumento da temperatura, que por si só já causa a deterioração do cimento, diferenciar os efeitos da radiação e da temperatura é uma tarefa difícil (ACEVEDO e SERRATO, 2010).

Atualmente, é consenso que a pasta de cimento e os agregados constituintes de argamassas e concreto se comportam diferentemente sob irradiação. Enquanto a pasta de cimento retrai por causa da perda de água durante a irradiação, os agregados expandem devido aos defeitos cristalográficos acumulados em sua estrutura (POMARO, 2016).

Agregados ricos em sílica, como a areia comum usada em argamassas e concretos, podem ser alterados pela presença da radiação e aumentar significativamente a reatividade dos mesmos a álcalis pela reação sílica-álcali já descrita na seção 4.1.12. (ICHIKAWA e KOIZUMI, 2002).

As mudanças no volume no concreto causado pela retração da pasta de cimento e pela expansão dos agregados são apontadas como uma das principais causas de deterioração de concretos expostos à irradiação. A Tabela 4.4 apresenta uma lista dos efeitos da radiação gama e de nêutrons em diferentes componentes de materiais de cimento, na pasta de cimento, nos agregados e no concreto.

Tabela 4.4 – Efeitos da radiação gama e de nêutrons no concreto e seus componentes – adaptado de MARUYAMA et al.(2012)

Classe	Raios Gama	Nêutrons
Pasta de Cimento	<p>Água:</p> <p>1 – A água é decomposta por radiólise, produzindo hidrogênio e peróxido de hidrogênio, que se decompõe em água e oxigênio.</p> <p>2 – O aquecimento pela absorção da radiação causa o aumento da hidratação de grãos de cimento não hidratados e mudanças nas fases hidratadas.</p> <p>3 – O aquecimento causa secagem severa da pasta de cimento.</p> <p>Sólidos:</p> <p>4 – As ligações Si-O do C-S-H podem ser ligeiramente decompostas devido à sua natureza covalente.</p> <p>5 – Elétrons são ejetados pelo espalhamento da radiação e colidem com as fases sólidas.</p>	<p>Água:</p> <p>8 – Produtos moleculares da água podem ser produzidos, da mesma forma que sob a radiação gama, mas o rendimento é diferente por causa da diferença na energia linear transferida.</p> <p>Sólidos:</p> <p>9 – Ocorre o deslocamento dos átomos na fase sólida da pasta de cimento, mas os defeitos nos parâmetros de rede não devem se acumular devido às imperfeições cristalinas originais da pasta de cimento.</p>
Agregados	<p>Água:</p> <p>6 – Pequena quantidade de água é liberada pela radiólise e pelo aquecimento.</p> <p>Sólidos:</p> <p>7 – Agregados silicosos podem ser ligeiramente decompostos</p>	<p>Água:</p> <p>10 – Igual ao da pasta de cimento (item 8 acima)</p> <p>Sólidos:</p> <p>11 – Defeitos nos parâmetros de rede aumentam e se acumulam, gerando danos na estrutura do material</p>
Concreto	<p>12 – A secagem causa uma grande contração, perda de rigidez e mudanças na resistência do material. Isso resulta em fissuras em torno dos agregados e perda de resistência do concreto.</p> <p>13 – Reações adicionais dos grãos não hidratados podem resultar em aumento da resistência mecânica do concreto.</p> <p>14 – O peróxido de hidrogênio produzido pela radiólise pode reagir com a pasta de cimento e alterar a resistência do concreto.</p>	<p>15 – O acúmulo de defeitos cristalinos no agregado causa expansão, que produz fraturas em volta do agregado e perda da resistência e rigidez do concreto.</p> <p>16 – Agregados silicosos tendem a apresentar maior expansão do que os não-silicosos.</p>

Sabe-se que a água presente na pasta de cimento hidratada é diretamente afetada pela radiação, sofrendo o fenômeno chamado de radiólise. A radiólise da água é um processo de decomposição química, cuja intensidade depende de diversos fatores, como a taxa de dose, o tipo de radiação e a presença de compostos dissolvidos (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008; COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, 2009).

A radiólise tem potencial para romper não somente a ligação das moléculas de água livre presente nos poros do cimento, como também da água quimicamente combinada em diferentes compostos do cimento hidratado. Em água pura, normalmente ocorre a recombinação dos produtos de radiólise e não é observada a perda de água. Porém se a radiólise ocorrer na superfície de materiais sólidos, como ocorre no cimento, a recombinação é muito pequena (LANGTON et al., 2015).

4.2.1 A radiólise da água

A decomposição da água pela radiólise pode gerar uma série de produtos (moléculas e radicais), entre eles o gás hidrogênio, H_2 . A emissão e o escape ou acúmulo desse gás pode ser um problema de segurança em instalações radioativas (BOUNIOR, 2010).

Os produtos da radiólise podem, também, interagir com outros compostos do cimento hidratado. A portlandita, $Ca(OH)_2$ e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), um dos produtos da radiólise, interagem e a reação entre eles resulta na formação do peróxido de cálcio octahidratado ($CaO_2 \cdot 8H_2O$), uma fase sólida metaestável.

Uma taxa de irradiação entre 10^{-3} e 10^{-5} Gy/s pode gerar um impacto significativo na radiólise da água (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, 2009). Os produtos de decomposição da água podem ser diversos e em cerca de 10^{-7} a 10^{-6} segundos após a radiação atravessar o material começa a formação de espécies primárias (4 moléculas: H_2 , H_2O_2 , OH^- e H_3O^+ e 4 radicais: e_{aq}^- , $H^\cdot$, $OH^\cdot$ e $HO_2^\cdot$), uniformemente distribuídas na solução (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008).

Após a formação dessas espécies primárias, elas se difundem e começam a reagir com os compostos na água, formando diversos produtos secundários. Estima-se que mais de 60 reações diferentes ocorrem na água quando submetida à radiação. No entanto, a presença de outros solutos no meio cimentício, como o ferro e o enxofre, torna o sistema muito complexo, com centenas de reações adicionais (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008; COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, 2009).

4.2.2 Produtos primários de radiólise

Como dito anteriormente, após a irradiação atingir o material cimentício, a água se decompõe quase que instantaneamente em 8 espécies primárias (H_2 , H_2O_2 , $OH^\cdot$, H_3O^+ , e_{aq}^- , $H^\cdot$, $OH^\cdot$ e $HO_2^\cdot$). Essa reação possui cinética de ordem zero, ou seja, independe da concentração ou da quantidade de solventes. Estudos indicam que em meio muito alcalino, caso da matriz cimentícia, os produtos radicais apresentam maior concentração do que os produtos moleculares (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008).

Após a primeira etapa da reação, as espécies se difundem em todo o volume de poros do cimento e podem reagir com o líquido intersticial e seus solutos ou entre elas. Em meio alcalino, a radiólise da água pura leva à formação de diversos produtos secundários. As reações de equilíbrio ácido base representadas abaixo (equações 4.2-1 a 4.2-5) são as mais comuns (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008):

Como o pK_a dessas reações é mais baixo que o pH da água nos poros do cimento (exceto para a reação do $HO_2^\cdot$ com o OH^-), as espécies são convertidas para os seus equivalentes básicos. As espécies formadas são, em sua maioria, mais reativas do que os produtos primários (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008).

4.2.3 Produtos secundários de radiólise – reações em cadeia

Entre as reações mais importantes que ocorrem na radiólise da água, algumas chamam atenção pelo seu papel regulador nesse fenômeno. Em meio neutro sem contaminação da água, a cadeia de reações que governa a radiólise é chamada cadeia de Allen, e controla os produtos primários formados. Em meio muito alcalino, como a pasta de cimento, as reações da cadeia de Allen são substituídas pelas reações abaixo representadas (equações 4.2-6 a 4.2-8) (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008; BOUNIOR, 2010):

A cinética desta reação é mais rápida do que a cinética da reação da cadeia de Allen em ambiente neutro. Como consequência, a destruição de H_2 é mais eficiente em ambientes mais alcalinos (BOUNIOR, 2010). Essas reações tornam a concentração de H_2 estável, uma vez que sua formação e destruição se tornam equivalentes. Porém, após um tempo, o sistema não destrói a mesma quantidade de H_2 formado e a condução inicial da solução, em que $[H_2]/[O_2] > 2$, é quebrada pelo acúmulo de O_2 , que atua como contaminante. Neste ponto, então, uma cadeia alternativa se torna mais rápida que a anterior (equações 4.2-9 a 4.2-11) (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008):

A decomposição da água, nessas circunstâncias, leva ao acúmulo de H_2 e O_2 gerados nas reações primárias, não sendo destruídos nas reações secundárias. Em meio alcalino, outra reação importante ocorre quando as espécies do par ácido-base $H_2O_2/HO_2^{\cdot-}$ são decompostas pela reação da equação 4.2-12 (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008):

Apesar de apresentar uma cinética muito baixa, essa reação não pode ser negligenciada e ocorre principalmente quando a taxa de dose cair ou a atividade do sistema diminuir. Além dela, outras duas reações (equações 4.2-13 e 4.2-14) envolvendo o par $H_2O_2/HO_2^{\cdot-}$ podem ser responsáveis pela acumulação e produção de O_2 após o equilíbrio do sistema (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008):

A reação apresentada na equação 4.1-13 é a que prevalece na solução dos poros de materiais cimentícios.

4.2.4 A geração de gás hidrogênio

Dentro da matriz cimentícia, o dihidrogênio é gerado na fase aquosa e pode tornar-se gasoso, ocupando os poros da matriz que estão desocupados pela solução intersticial. A acumulação desse gás induz gradientes de pressão total ou parcial, que resultam em transporte por advecção ou por difusão em um sistema aberto. A geração de H_2 proveniente da radiólise depende de muitas variáveis. A primeira e mais importante delas é a taxa de dose, pois quanto maior a energia depositada na água, maior será a quantidade de água decomposta e maior será a quantidade de H_2 produzida. A segunda variável é o confinamento do sistema, que determina se um regime estável ou a pressão de equilíbrio poderão ser alcançados. Outros fatores estão envolvidos, como a natureza da radiação, em que diferentes tipos irão gerar diferentes radicais e em diferentes proporções. O grau de saturação dos poros e a proporção H_2/O_2 também estão envolvidos (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, 2009).

4.2.5 A formação de peróxido de cálcio octahidratado ($CaO_2 \cdot 8H_2O$)

A formação do peróxido de cálcio octahidratado ($CaO_2 \cdot 8H_2O$) ocorre na reação entre a portlandita e o peróxido de hidrogênio, como apresentado abaixo. Esse composto não é formado no início da irradiação, apenas quando ocorre a acumulação de peróxido na solução, conforme a equação 4.2-15.

Nessa situação, a solução dos poros do cimento é regulada pelos dois minerais: a portlandita controla a quantidade total de cálcio e o $CaO_2 \cdot 8H_2O$ controla a quantidade total de peróxido, criando assim, uma espécie de solução tampão. Essa solução tampão limita as reações químicas que ocorrem no meio sob irradiação e regula os mecanismos de formação e consumo de O_2 e H_2 (BOUNIOL e BJERGBAKKE, 2008; BOUNIOL e LAPUERTA-COCHET, 2012).

Uma vez formado, o peróxido de cálcio octahidratado permanece na solução em estado de equilíbrio. Ele então sofre o processo de precipitação e dissolução, pela reação abaixo destacada (equação 4.2-16) (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008):

Essa reação afeta também a quantidade de portlandita, uma vez que o Ca^{2+} também regula a precipitação desse mineral na solução. O balanço das reações de formação e decomposição do peróxido de cálcio octahidratado pode ser considerado como uma forma de estocagem provisória de oxigênio, na forma sólida, com o cálcio atuando como um catalisador, conforme as equações 4.2-17 a 4.2-22 (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008):

As reações que governam a formação e dissolução do peróxido de cálcio octahidratado são reguladas pela solubilidade do mesmo, da portlandita e do peróxido de hidrogênio na solução. A portlandita, inicialmente presente no cimento, está em equilíbrio na solução, conforme a equação 4.2-23, e o peróxido de hidrogênio, conforme equação 4.2-24 (BOUNIOR e LAPUERTA-COCHET, 2012):

Quando aumentamos a temperatura no material, a concentração total de cálcio livre na solução diminui, ao mesmo tempo em que aumenta a concentração de portlandita precipitada. Por outro lado, o aumento da temperatura causa a decomposição do peróxido de hidrogênio e um aumento na sua solubilidade. A combinação do aumento de sua solubilidade com a redução da disponibilidade de peróxido e de cálcio previne a

precipitação do peróxido de cálcio octahidratado (BOUNIOR e LAPUERTA-COCHET, 2012).

A ausência do $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e da solução tampão criada por ele e portlandita fazem com que o controle da concentração de peróxido de hidrogênio na solução não ocorra e prejudica as reações secundárias da radiólise, promovendo o acúmulo de O_2 e consequentemente, a contaminação das reações da cadeia de Allen, aumentando assim a quantidade de H_2 remanescente. O acúmulo de O_2 pela contaminação das reações está descrito na próxima sessão (BOUNIOR e LAPUERTA-COCHET, 2012; BOUNIOR et al., 2013).

Em baixas temperaturas, as reações da cadeia de Allen e a precipitação de $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ atuam em sinergia para regular a radiólise, promovendo um estado de equilíbrio estacionário caracterizado por baixas concentrações de H_2 e O_2 . Experimentos mostram que, a 15°C , a precipitação de $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ocorre rapidamente, desencadeando o mecanismo de regulação e diminuindo a quantidade de H_2 e O_2 . Em 25°C ou 45°C , o $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ não é precipitado pois não atinge sua constante de solubilidade, ocasionando maiores quantidades (e pressões) de H_2 e O_2 (BOUNIOR e LAPUERTA-COCHET, 2012). Em sistemas fechados, esse mecanismo atua como um regulador do sistema e limita os efeitos da radiólise no material (BOUNIOR e BJERGBAKKE, 2008).

4.2.6 Os contaminantes das reações de radiólise.

Sabe-se que as impurezas presentes no cimento podem afetar o processo de radiólise da água. As espécies associadas a elementos de transição podem participar de mecanismos que eliminam o e^-_{aq} e o $\text{O}^\cdot$, incluindo uma cadeia de Allen alcalina menos efetiva e, consequentemente, a uma menor destruição do H_2 formado (BOUNIOR, 2010).

O ferro, por exemplo, é encontrado inicialmente na composição de cimento industrial, em diversas formas, como a Brownmillerita ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), FeSO_4 , etc. Esse elemento interfere nos radicais químicos formados durante a radiólise, causando a ruptura da cadeia de Allen e levando a menor eficiência no processo de regulação da radiólise e, consequentemente, acúmulo de H_2 no sistema (BOUNIOR et al., 2013). As reações da cadeia de Allen que regulam a quantidade de H_2 no sistema estão apresentadas nas equações 4.2-25 e 4.2-26.

Na presença de ferro, os radicais $\text{O}^{\bullet-}$ e e^-_{aq} são mobilizados pelas espécies de Fe (II) e Fe (III), em um processo contínuo de oxirredução ($\text{Fe (III)} \leftrightarrow \text{Fe (II)}$), preservando o H_2 e o HO_2^- , conforme as reações apresentadas nas equações 4.2-27 e 4.2-28:

Quanto ao O_2 , o mesmo ocorre, uma vez que o par $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ atua de forma similar ao do Fe (II) e Fe (III), mas de maneira menos eficiente. O mesmo ocorre com outros elementos frequentemente encontrados no cimento, como o Ti (com o par Ti(IV) e Ti(III)) e o Cr (com o par Cr(II) e Cr(III)). As equações 4.2-29 a 4.2-34 apresentam as reações dos radicais $\text{O}^{\bullet-}$ e e^-_{aq} com esses elementos (BOUNIOL et al., 2013):

4.2.7 Avaliação da degradação causada pela radiação

Diferentes propriedades do cimento podem ser alteradas por danos causados pela radiação. Entre as mais comuns estão a perda da resistência mecânica, perda da resistência à flexão e no módulo de elasticidade. Além disso, variações dimensionais e perda de massa podem estar associadas à radiação quando o cimento está exposto a doses mais altas (FIELD et al., 2015).

Pesquisas experimentais sobre os efeitos da radiação nos materiais são realizadas desde o início da era nuclear. No entanto, entre 1980 e 2005, bem pouco foi realizado para se avaliar os efeitos no concreto, sendo que a maioria dos estudos data das

décadas de 1960 e 1970. De 2005 em diante, no entanto, com o aumento do tempo de vida útil de muitas instalações nucleares, a preocupação com o desempenho dos materiais de concreto voltou a ser assunto discutido e pesquisado (HOHMANN et al., 2012; KONTANI et al., 2014).

Um sumário das pesquisas referentes à irradiação de materiais a base de cimento está descrito nos parágrafos seguintes.

Vários autores reportaram resultados empíricos sobre as alterações que ocorrem no cimento hidratado após ser submetido à irradiação. Um dos primeiros autores a reportar um trabalho prolongado de irradiação de amostras de materiais cimentícios foi SOMMERS (1969). Em seu artigo, SOMMERS expôs amostras de concreto, imersas em água deionizada, a campo de radiação gama até acumularem doses entre 10^8 e 10^9 Gy. As amostras foram irradiadas por até 9 anos e foi comparada a resistência mecânica à compressão das que foram irradiadas, com amostras de controle imersas em água pelo mesmo período.

Foi observada uma forte lixiviação das amostras pela imersão em água após os 9 anos de irradiação. A resistência mecânica das amostras imersas por esse período foi cerca de 35% menor do que as imersas por somente 6 meses. Quanto à irradiação, as amostras que foram expostas a doses acumuladas na ordem de 10^8 Gy apresentaram resistência semelhante às de controle. As amostras que foram expostas às doses entre 1.10^9 e 2.10^9 Gy apresentaram resistência 33 e 26% menores que as de controle (imersas pelo mesmo período), respectivamente (SOMMERS, 1969).

Os resultados obtidos por SOMMERS (1969) indicam que a lixiviação causada pela imersão em água deionizada foi um fator importante na perda de resistência das amostras de concreto. A irradiação em altas doses aparentemente aumentou a degradação e diminuiu ainda mais a resistência do material, um exemplo do efeito sinérgico da radiação com outros fatores.

Outro trabalho reportado com doses acumuladas na mesma ordem de grandeza foi o de LOWINSKA-KLUGE e PISZORA (2008). Em sua publicação, foram reportadas as alterações em pasta e argamassa de cimento expostas a campo de radiação gama por 10 anos, com doses acumuladas de até 10^9 Gy.

Foi observado que todas as amostras sofreram danos progressivos a partir de 68 MGy, a menor dose avaliada até a maior dose a que foram submetidos. As amostras de pasta de cimento sofreram degradação mais rapidamente, chegando à completa decomposição na dose acumulada de $1.2.10^9$ Gy. As amostras de argamassa contendo

aditivos como cinza volante e micro sílica sofreram degradação progressiva, porém na dose máxima não foram decompostas (LOWINSKA-KLUGE e PISZORA, 2008).

As mudanças microestruturais foram observadas por análises de DRX. Foram observadas uma diminuição da quantidade de fases cristalinas e um aumento das fases carbonatadas (calcita e valterita) nas amostras. Essas mudanças severas na mineralogia da pasta de cimento foram observadas a partir de 130 MGy, nas argamassas contendo micro sílica e cinza volante a partir de 290 MGy e nas argamassas contendo agregado granulado a partir de 460 MGy (LOWINSKA-KLUGE e PISZORA, 2008).

KITSUTAKA e MATSUZAWA (2010) expuseram corpos de prova de argamassa de cimento a doses de radiação de 4,6, 7,2 e 13 MGy. Nessas doses, não foi observada alterações na resistência mecânica, avaliada por ensaio de compressão axial, dos corpos de prova irradiados e não irradiados.

No mesmo trabalho, no entanto, foi observado que a resistência coesiva e a energia de fraturamento (parâmetros de resistência do material) diminuíram com o aumento da dose recebida. A resistência à fratura menor nas amostras irradiadas pode ser atribuída à formação de micro fraturas na matriz da pasta de cimento, que aumentam com o aumento da dose de radiação gama recebida (KITSUTAKA e MATSUZAWA, 2010).

KONTANI et al. (2013), avaliaram a formação de gás hidrogênio proveniente da radiólise de amostras de pasta de cimento com diferentes quantidades de água e expostas a radiação gama em diferentes taxas de dose e diferentes doses acumuladas. As doses totais chegaram a 35,6 MGy e a taxa de dose mais alta foi de 8,23 kGy/h. Foi observado um aumento da quantidade de hidrogênio produzido com o aumento da taxa de dose e o aumento da dose acumulada (KONTANI et al., 2013).

SOO e MILIAN (2001) investigaram a influência da taxa de dose e da dose acumulada na resistência à compressão de materiais à base de cimento. Foi identificado que em uma taxa de dose mais baixa, 31 Gy/h, e para uma dose de cerca de 0,1 MGy, a resistência cai rapidamente. Por outro lado, a exposição do mesmo material a taxas de dose altas, 380 kGy/h, e doses de até 10 MGy levou a um aumento da resistência mecânica (SOO e MILIAN, 2001).

No trabalho de VODÁK et al. (2005), amostras de concreto foram expostas por 83 dias à radiação gama até acumular dose de 0,5 MGy. Foi observada diminuição da resistência mecânica e uma maior formação de calcita nas amostras irradiadas (VODÁK et al., 2005). Os mesmos resultados foram obtidos por BAR-NES et al. (2008), em amostras irradiadas até atingir doses de até 10 MGy (BAR-NES et al., 2008).

O trabalho realizado por MOBASHER et al. (2015) apresentou resultados obtidos após a exposição de amostras de cimento contendo escória de alto forno à radiação gama e a altas temperaturas. Não foi observado efeitos nas fases cristalinas em doses até 4,77 MGy. Foi observado que as amostras irradiadas a 20°C apresentavam etringita em sua composição mineralógica e as amostras irradiadas a 50°C não apresentavam qualquer quantidade de etringita. No entanto, provavelmente devido à presença da escória de alto forno, não foi observada a carbonatação nas amostras (MOBASHER et al., 2015).

Apesar de observar o aumento da porosidade e das micro-fraturas nas amostras irradiadas, a resistência mecânica dessas amostras foi maior do que as que não foram irradiadas. Isso ocorreu provavelmente devido ao melhor processo de cura e à densificação do material causado pela perda de água (MOBASHER et al., 2015).

Os efeitos apassivadores da escória de alto forno foram também descritos por CRAEYE et al. (2015), que avaliaram materiais para imobilização de rejeitos radioativos. Materiais de imobilização são misturados com os rejeitos ainda frescos e endurecem diretamente expostos à radiação. Foi observado que a irradiação durante o endurecimento dos materiais à base de cimento afeta negativamente o desenvolvimento da resistência mecânica do material e aumenta a porosidade e os volumes dos poros. No entanto, a escória de alto-forno ajudou a diminuir esses efeitos negativos (CRAEYE et al., 2015).

Trabalhos com exposição a fluxo de nêutrons também foram realizados, com foco nas alterações que podem ocorrer em vasos de reatores nucleares de geração de energia. FUJIWARA et al. (2009), DUBROVSKII et al. (1967), LEE et al. (2007), MIRHOSSEINI et al. (2014) e POMARO et al. (2011) são alguns autores que avaliaram os danos causados por nêutrons em paredes de reatores de geração de energia ou de pesquisa.

Foi observado que um fluxo de nêutrons de $12 \cdot 10^{18}$ nêutrons/cm² não foi capaz de alterar a estrutura do concreto (FUJIWARA et al., 2009), porém em fluxo de $5 \cdot 10^{19}$ n/cm², algumas alterações foram observadas e em fluxo de $1,45 \cdot 10^{19}$ n/cm² as propriedades foram alteradas significativamente (DUBROVSKII et al., 1967).

Quando ocorre a formação de fraturas, mesmo que pequenas se comparadas à parede de concreto, uma diminuição no efeito de blindagem do concreto em até 10% da blindagem inicial foi observada (LEE et al., 2007). A resistência do concreto também é diretamente afetada pela radiação de nêutrons, aumentando a probabilidade de falhas com o aumento do nível de radiação (MIRHOSSEINI et al., 2014).

4.3 Penetração de Água

Em um repositório para rejeitos radioativos, a vida útil é grande o suficiente para se supor que, em algum momento, água subterrânea vai penetrar e entrar em contato com o material cimentício. Quando isso ocorre, os principais efeitos associados à penetração de água subterrânea são a degradação química pela lixiviação de cálcio e de hidróxido do cimento, acompanhado da penetração de íons agressivos, como sulfato, cloreto, carbonato, magnésio etc. (ROZIÈRE e LOUKILI, 2011).

A cinética da degradação pela penetração de água depende da microestrutura do material, da natureza química e temperatura da solução agressiva e do fluxo de água na região. A degradação é acelerada em águas desmineralizadas e águas ácida (BUZZI et al., 2008; XIE et al., 2008; ROZIÈRE e LOUKILI, 2011).

A degradação do material exposto à penetração de água é controlada por dois processos principais: o primeiro refere-se à dissolução dos compostos hidratados do cimento e precipitação em reações químicas variadas que ocorrem no material. O segundo mecanismo é referente à difusão das espécies dissolvidas nos poros e o transporte dos íons para fora do cimento. A cinética da degradação depende da cinética desses dois processos (NGUYEN et al., 2007a; XIE et al., 2008).

A solução dos poros do cimento é altamente carregada de íons de álcalis, Na^+ e K^+ , e de OH^- e Ca^{2+} . O contato da água subterrânea com essa solução gera gradiente de concentração dos íons e o transporte das espécies entre as soluções, levando a processos de dissolução e precipitação de fases sólidas no material (FAUCON et al., 1998).

Alguns íons são mais solúveis e, portanto, mais susceptíveis à lixiviação. No cimento, o elemento mais solúvel é o cálcio, que apresenta grande lixiviação quando o cimento entra em contato com a água. O silício também apresenta certa dissolução, enquanto o alumínio é o elemento menos solúvel. O ferro e o magnésio não são lixiviados e sua concentração relativa no cimento degradado é maior (FAUCON et al., 1996).

A lixiviação de cálcio pela água leva a dois fenômenos principais: a dissolução da portlandita e uma descalcificação progressiva do C-S-H. Além da portlandita, ocorre também a perda das fases AFm e AFt. Em conjunto com a perda de silício, podem ocorrer no C-S-H a dissolução e a substituição iônica nesse composto, com consequente diminuição da proporção Ca/Si. A lixiviação em longo prazo de cálcio leva a alterações nas propriedades macroscópicas e na microestrutura do cimento (CARDE et al., 1996; FAUCON et al., 1996; MAINGUY et al., 2000; KURUMISAWA et al., 2017).

A penetração de água leva à formação de uma frente de degradação, partindo da superfície em direção ao centro do material. A perda de cálcio, de portlandita e do C-S-H pode ser observado pela diminuição do pH na superfície e pela dissolução da camada superficial. Essa decomposição ocorre porque, na superfície em contato com a água, não há equilíbrio entre os íons devido à alta taxa de perda de cálcio, ocorrendo a dissolução da camada. A cinética da dissolução dessa camada pode ser baixa em alguns casos, sendo até mesmo desconsiderada. Em águas subterrâneas, a presença de íons mantém a taxa de dissolução muito baixa por longos períodos de tempo. Nesses casos a degradação é totalmente controlada pela difusão dos íons (FAUCON et al., 1998; KAMALI et al., 2008; WAN et al., 2013).

A perda de cálcio é acompanhada da perda de hidroxila, o que causa uma rápida diminuição do pH na solução dos poros do material e promove uma série de reações químicas, como o aumento da corrosão das estruturas metálicas em concreto (GARCÍA CALVO et al., 2010; FORSTER et al., 2014).

O pH alcalino da solução dos poros do cimento é resultado da dissolução inicial dos hidróxidos de sódio, cálcio e potássio presentes no cimento anidro. Quando o material já está endurecido, o pH é controlado pela dissolução e precipitação da portlandita se o pH se mantém acima de 12. Em valores mais baixos de pH, ocorre a liberação do cálcio do C-S-H, gerando a descalcificação do mesmo (CODINA et al., 2008; GARCÍA CALVO et al., 2010).

A lixiviação de cálcio e hidróxido da solução dos poros leva a um aumento na concentração de outros íons. Há um aumento local nas concentrações de aluminato, carbonato e sulfato na solução, resultado da dissolução das fases AFm. Esse aumento na concentração local de íons pode levar à reformação de alguns compostos como as fases AFm, etringita e calcita. No C-S-H, ocorre a substituição dos íons cálcio por íons magnésio, alumínio e ferro (FAUCON et al., 1998; GARCÍA CALVO et al., 2010).

O magnésio presente no cimento não apresenta lixiviação principalmente pela sua reação para formação da fase hidrotalcita (FAUCON et al., 1996).

A rápida dissolução da portlandita em materiais expostos a penetração de água foi relatado por vários autores como o principal mecanismo de degradação do cimento nessas condições, com a descalcificação do C-S-H desempenhando um papel menor (CARDE et al., 1996; MAINGUY et al., 2000; BUZZI et al., 2008; YU e ZHANG, 2017).

A lixiviação aumenta a porosidade e afeta as propriedades mecânicas do material, como a permeabilidade. A porosidade do cimento é inversamente proporcional à

concentração de cálcio no material. Uma vez que ocorre a perda de cálcio (e a perda dos compostos como portlandita e C-S-H), ocorre o aumento na porosidade (CARDE et al., 1996; MAINGUY et al., 2000; STORA et al., 2010; WAN et al., 2015).

A dissolução do C-S-H leva à formação de uma estrutura porosa de escala nanométrica, que pode influenciar no coeficiente de difusão dos íons no material. Muitos autores, no entanto, relatam que os efeitos da perda de portlandita são os maiores responsáveis pelo aumento da difusão, pois levam à formação de macro poros, de tamanho parecido ao dos poros capilares (CARDE et al., 1996; MAINGUY et al., 2000; BUZZI et al., 2008; EL-DAKROURY et al., 2011; CHOI e YANG, 2013; WAN et al., 2015; PHUNG et al., 2016; KURUMISAWA et al., 2017).

No entanto, uma pesquisa recente desenvolvida por KURUMISAWA et al. (2017) relatou que o coeficiente de difusão do C-S-H aumentou com o aumento da extensão da lixiviação de cálcio. A descalcificação do C-S-H resultou em mudanças na estrutura dos poros do C-S-H e, em novos modelos para prever o comportamento do material exposto a penetração de água, se mostrou um importante fator que contribui para o aumento da porosidade e permeabilidade (PHUNG et al., 2016; KURUMISAWA et al., 2017).

A maior importância da portlandita também foi observada por CARDE et al. (1996), em seus resultados de lixiviação de amostras de pastas de cimento. A perda da portlandita foi o fator principal para a perda da resistência mecânica do material, enquanto que a descalcificação do C-S-H apresentou menor importância (CARDE et al., 1996).

A degradação química causada pela penetração de água subterrânea afeta drasticamente a resistência mecânica dos materiais cimentícios. Conforme a lixiviação aumenta, menor é a resistência mecânica do material. Para cada 1% de cálcio perdido, a resistência é reduzida em cerca de 1,5%. De acordo com PHILIPOSE (1988), a lixiviação de 33% da portlandita do cimento para a água subterrânea reduz a sua resistência mecânica em até 50% (PHILIPOSE, 1988; FAUCON et al., 1998; NGUYEN et al., 2007a, 2007b; XIE et al., 2008; STORA et al., 2010; CHOI e YANG, 2013).

Além disso, o colapso nos poros do cimento após a penetração de água pode levar à secagem do material e à sua retração. Amostras degradadas após a imersão em água mostraram uma retração maior do que amostras não degradadas (BUZZI et al., 2008; XIE et al., 2008).

O desempenho de materiais cimentícios quando expostos à água pode ser melhorado pela adição de materiais suplementares e pela adoção de proporção

água/cimento menor. A deterioração do material, quando adicionada escória de alto forno, cinza volante ou até mesmo filer calcário, foi menor do que em pasta de cimento pura. (ROZIÈRE e LOUKILI, 2011; YANG et al., 2012; CHENG et al., 2013; MÜLLAUER et al., 2015; PHUNG et al., 2016; TANG et al., 2016).

Em argamassas e concretos, no entanto, a chamada zona de transição na interface entre o cimento e os agregados interfere na sua degradação. Essas zonas são caracterizadas pela presença de micro fraturas e pela maior porosidade, em comparação com a pasta de cimento. Dessa forma, um caminho natural para a penetração de água e o transporte de íons é formado. A alteração dessa zona de transição leva a mudanças nas propriedades locais do material, como a perda de resistência local e o aumento na degradação (CARDE e FRANÇOIS, 1997; BUZZI et al., 2008; JEBLI et al., 2016).

A perda de cálcio do cimento quando exposto à água subterrânea é um dos principais processos de degradação do cimento no ambiente de um repositório para rejeitos radioativos. Apesar de ser um processo lento, a descalcificação pode levar à decomposição do material pelo aumento da degradação por diversos processos deletérios ao cimento (CHEN et al., 2006)

Um dos efeitos da descalcificação da pasta de cimento é a retração. CHEN et al. (2006) demonstraram que a retração nos casos de descalcificação é significativa e irreversível, principalmente devido à perda de cálcio do C-S-H levando a uma relação Ca/Si abaixo de 1,2. Dessa forma, o uso de adições e de materiais suplementares deixa o cimento mais propício à retração por descalcificação, uma vez que a proporção Ca/Si da formulação será menor (CHEN et al., 2006).

Apesar de muito estudado nos últimos anos, o modelamento da degradação pela penetração de água em cimento ainda é objeto de estudo na comunidade internacional, pela complexidade das interações que ocorrem nessas condições.

4.4 Penetração de íons agressivos

Quando água subterrânea penetra no cimento, carrega junto diversos íons agressivos ao material. A penetração de diferentes íons pode ter diversos efeitos na mineralogia do cimento e em suas propriedades químicas e físicas. Os efeitos da penetração dos íons sulfato, cloreto, carbonato e magnésio no cimento serão discutidos nas subseções a seguir.

4.4.1 Reação do cimento com íons sulfato

Dentre os fenômenos que levam à degradação do cimento, um dos mais conhecidos e estudados é o ataque de íons sulfato. Esses íons estão presentes em vários ambientes e a sua penetração é uma ameaça à durabilidade de materiais cimentícios.

A reação entre íons sulfato e os produtos de hidratação do cimento pode levar a formação de gipsita, etringita e/ou taumasita e causar fissuras, fragmentação, amolecimento, expansão, perda de resistência e outros danos aos materiais cimentícios.

Fatores físicos e químicos, tais como o pH da solução, a concentração de sulfato, o tipo de ligante, a proporção água/cimento e as condições de cura do material podem influenciar a ocorrência e intensidade do ataque de sulfato (EL-HACHEM et al., 2012).

A formação de gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) causa a diminuição do pH do meio e uma perda de resistência mecânica. No entanto, os principais danos associados à penetração de sulfato no cimento são relacionados à formação de etringita, causando problemas de expansão e rompimentos da estrutura de cimentos e concretos. A etringita pode se formar em dois momentos nos materiais à base de cimento: durante a cura do cimento, pela reação da gipsita com o aluminato de cálcio, e após o seu endurecimento, pelo ataque de íons sulfato na pasta de cimento endurecida (COLLEPARDI, 2003).

A etringita é um composto formado naturalmente em grande parte dos cimentos comerciais no início da cura do cimento e causa expansão da pasta, preenchendo os poros durante a hidratação e resultando em aumento da resistência mecânica inicial. Essa etringita formada ainda durante a cura é chamada de etringita primária e normalmente é consumida logo nas primeiras horas da hidratação para a formação de monossulfato (COLLEPARDI, 2003; KATSIOTI et al., 2011). Esse processo de formação de etringita está descrito na sessão 4.1 e na equação 4.1.8.

A formação da etringita no material já endurecido pode ocorrer por meio do ataque de sulfato proveniente de fontes externas ou internas. Os danos por ataque de sulfato de fonte externa ocorrem quando há interação entre solo ou água rico em sulfatos e o cimento. Para ocorrer, é necessário que algumas condições sejam preenchidas: a) alta permeabilidade do cimento/concreto; b) ambiente externo ao cimento rico em sulfato; e c) presença de água (COLLEPARDI, 2003; EL-HACHEM et al., 2012).

A etringita formada pelo ataque de sulfatos de fontes internas é conhecida como etringita tardia, etringita retardada ou secundária, ou pela sua sigla em inglês,

comumente usada na literatura internacional, DEF (da sigla do inglês para *Delayed Ettringite Formation*). Essa reação ocorre quando íons sulfatos são liberados de agregados contaminados, pela decomposição térmica de etringita remanescente na pasta de cimento ou pela liberação lenta de íons sulfato adsorvidos na fase C-S-H (COLLEPARDI, 2003). Para que ocorra, três condições devem existir: a) excesso de íons sulfato nos compostos presentes no cimento hidratado; b) elevadas temperaturas no material endurecido; e c) presença de água (PIPILIKAKI et al., 2009; MAVROPOULOU et al., 2016)

O ataque de íons sulfato

Os principais sais de sulfatos, tais como os de magnésio, cálcio, potássio, sódio e amônio, estão presentes na água do mar, águas subterrâneas, solos e águas residuais industriais. O tipo de íon associado ao sulfato em casos de ataque ao cimento altera a cinética química das reações e o grau de danos causados ao material (PETRUCCI e PAULON, 1995).

Os prótons, ou íons H_3O^+ , associados ao sulfato geram ácido sulfúrico que ataca fortemente a pasta de cimento, dissolvendo o cálcio (e o alumínio em menor grau) e diminuindo a alcalinidade da pasta, levando à expansão e perda de coesão. Outros cátions como sódio e potássio podem influenciar o pH do meio e interagir com o CO_2 , quando este está presente. Cátions cálcio e, principalmente, magnésio são os que mais afetam a pasta de cimento, alterando as reações que formam fases insolúveis (GLASSER et al., 2008).

O ataque de sulfato pode se manifestar de duas formas distintas: expansão e fissuração ou diminuição da resistência mecânica e perda de massa. A primeira forma aumenta a permeabilidade do material, permite a penetração mais rápida da água e acelera o processo de deterioração. A segunda forma é causada pela perda da coesão dos produtos de hidratação. Qual dos processos que vai predominar depende da concentração e do cátion associado ao sulfato, assim como da composição da pasta de cimento no material (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Dois períodos distintos podem ser identificados no ataque de sulfatos. Inicialmente ocorre um período de dormência, sem a ocorrência de expansão significativa e que pode durar vários anos. Nesse primeiro período, é observada a penetração de sulfato por meio de difusão, ocasionando o aumento da concentração desse íon no meio, a dissolução da portlandita e a lixiviação de íons cálcio para fora da matriz de cimento. Essa

perda de cálcio leva à perda de massa e à diminuição da resistência mecânica (EL-HACHEM et al., 2012).

No segundo período, ocorre a expansão no material devido à formação de produtos expansivos como a etringita. A formação desses compostos leva a um aumento de massa do material concomitante com o aumento da porosidade, devido à formação de fraturas (EL-HACHEM et al., 2012).

Na pasta de cimento endurecida, as fases AFm predominam e elas são consumidas na reação com os íons sulfatos que penetram no material, junto com a portlandita, que está presente em abundância no material, para formar a etringita ($C_3A.3\bar{C}\bar{S}.H_{32}$). As reações das duas principais fases AFm, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_3A.\bar{C}\bar{S}.H_{12}$ e $C_3A.\bar{C}\bar{S}.H_{18}$) e a fase correspondente sem sulfato ($C_3A.CH.H_{18}$), estão apresentadas nas equações 4.4-1, 4.4-2 e 4.4-3, respectivamente (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os dois íons cálcio adicionais para transformar o monossulfato em etringita são fornecidos pela portlandita até o seu esgotamento. Quando a portlandita se torna escassa, o cálcio que a reação exige é fornecido pelo C-S-H, iniciando a descalcificação do mesmo (WINTER, 2009).

A formação de gipsita ocorre em reações de troca catiônica quando o sulfato está associado a íons como o sódio e o magnésio. Essas reações consomem tanto a portlandita como o C-S-H presente no cimento hidratado (MEHTA e MONTEIRO, 2008). As reações de sulfato de sódio e magnésio com a portlandita estão apresentadas nas equações 4.4-4 e 4.4-5, respectivamente.

O sulfato de magnésio é o mais agressivo dos sais de sulfato. Isso ocorre porque o produto da reação com a portlandita é o hidróxido de magnésio ou brucita, um hidróxido insolúvel que se precipita e diminui o pH do meio aquoso na solução de poros da

pasta de cimento. No caso do sulfato de sódio, a alcalinidade se mantém por ser um hidróxido solúvel (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Além da brucita, a penetração de sulfato de magnésio causa a substituição dos íons cálcio do C-S-H, formando uma fase M-S-H. A formação dessa fase resulta em uma maior expansão e degradação (GLASSER et al., 2008). Mais detalhes do ataque de magnésio serão apresentados na seção 4.7.

A perda de pH do meio leva à perda de rigidez e resistência do material, seguida pela expansão e fissuração, que resulta da reação da gipsita para formar etringita. Em um pH mais baixo e na ausência de íons hidroxila disponíveis, o C-S-H reage com o sulfato, levando à perda de coesão do material (PETRUCCI e PAULON, 1995; MEHTA e MONTEIRO, 2008). A reação com o C-S-H está apresentada na equação 4.4-6 (para fins práticos, o C-S-H representado está na proporção cálcio/sílica de 1,5).

O ataque de sulfato na portlandita (CH), ou no gel de C-S-H na presença de íons carbonato, forma um composto chamado taumasita $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. Para que ocorra a formação da taumasita, íons carbonato, água e a fase C-S-H devem estar presentes, além dos íons sulfato. Muitos casos de formação desse composto ocorrem em baixas temperaturas (abaixo de 10°C); no entanto, esse composto pode ser estável em temperaturas de até 45°C (GLASSER et al., 2008).

A formação de taumasita é acompanhada de perda muito grande de resistência e adesão, pois é capaz de transformar concreto endurecido em uma pasta, uma vez que parte significativa do C-S-H pode ser destruída pela reação. A decomposição do C-S-H é a responsável por fornecer o silício para a solução dos poros e para a reação com os íons carbonato (LEE et al., 2008).

A perda de resistência do material pela formação da taumasita está associada à baixa capacidade de atuar como um ligante. Dois mecanismos foram propostos para descrever a sua formação. O primeiro sugere que ele se forme a partir da etringita, pela substituição dos íons Al^{3+} por Si^{4+} na presença do CO_3^{2-} . O segundo mecanismo sugere que a taumasita se forma pela interação direta entre os íons sulfato, carbonato e o C-S-H. Trabalhos mais recentes sugerem que a etringita ajuda a iniciar o processo de crescimento

da taumasita e que, após certa concentração ser atingida, ela reaja diretamente na pasta de cimento (GLASSER et al., 2008).

Muitos modelos empíricos, mecanísticos e numéricos foram propostos para tentar prever e compreender o comportamento dos materiais cimentícios em ataques de sulfato. No entanto ainda é limitada a capacidade para se prever os mecanismos relacionados a esse fenômeno (GLASSER et al., 2008).

A formação de etringita tardia (DEF)

A formação de etringita tardia, DEF, ocorre quando a fonte de sulfato é interna, ou seja, os íons SO_4^{2-} são provenientes do próprio cimento. Os íons sulfato podem ser liberados de agregados contaminados, pela decomposição térmica de etringita remanescente na pasta de cimento ou pela liberação lenta de íons sulfato adsorvidos na fase C-S-H (COLLEPARDI, 2003).

A consequência da DEF no cimento se assemelha ao descrito anteriormente no ataque de sulfatos, exceto pelo fato de que não há cátions associados que possam interferir nas reações com o sulfato. Usualmente, é observada a expansão heterogênea na pasta de cimento, que produz fissuras e fragmentação no material, formando fraturas interconectadas. Isso ocorre devido à expansão localizada e não uniforme, na área onde ela é formada (TAYLOR, 1997; KATSIOTI et al., 2011).

Para que a DEF ocorra, são necessárias três condições: a existência de micro-fissuras, a liberação tardia de sulfato e exposição à água. A Figura 4.5 apresenta um esquema dessas condições, proposto por MEHTA E MONTEIRO (2008).

Muitos estudos relataram que a DEF ocorre apenas em cimentos submetidos à cura em alta temperatura. De fato, o processo de cura em alta temperatura propicia a formação de micro-fissuras e outros tipos de dano. O mesmo ocorre em materiais submetidos a períodos de aquecimento e resfriamento alternados. Porém há estudos que comprovam que a DEF pode ocorrer mesmo se o cimento não for submetido a altas temperaturas em algum momento de sua vida útil (TAYLOR et al., 2001).

Figura 4.5 – Enfoque holístico para expansão e fissuração por formação de etringita tardia.
Fonte: MEHTA E MONTEIRO (2008).

As micro-fissuras são necessárias para que ocorra a deposição da etringita quando o sulfato reage na pasta de cimento endurecida. Elas podem ser causadas por diversos motivos, como pela ocorrência de reações sílica álcali, ou álcali agregado, pela cura da pasta de cimento em temperaturas muito acima ou muito abaixo da temperatura ambiente, ou quando o material endurecido é submetido a ciclos de aquecimento e resfriamento, por secagem extrema, por efeito de cargas mecânicas no material endurecido ou pela retração térmica ou de secagem da pasta com cura incompleta (COLLEPARDI, 2003).

A presença de água nos poros do cimento é um fator importante, pois ela é a responsável pelo transporte dos íons sulfato, aluminatos e cálcio para as micro-fissuras, onde ocorre a reação de deposição da etringita (COLLEPARDI, 2003).

Existem três principais fontes internas de sulfato que podem liberá-lo após o endurecimento da pasta de cimento. A primeira fonte de sulfato é a gipsita presente como contaminação em agregados adicionados à mistura do material e que não reagiu durante a cura do cimento. A segunda fonte é a decomposição da etringita primária por ação da temperatura ou de ambientes agressivos, liberando os íons sulfato, aluminato e cálcio que podem ser transportados para as micro-fissuras e que podem reagir novamente para a formação da etringita secundária. A terceira fonte são os íons sulfatos adsorvidos na fase C-S-H, que são lentamente liberados em concretos que foram expostos à cura em altas temperaturas (COLLEPARDI, 2003).

Vários fatores podem influenciar a expansão por DEF, como a química do material, que determina a quantidade formada de etringita, a microestrutura da pasta de cimento, que determina o espaço para formação da etringita e o estresse gerado por essa formação, e a microestrutura do concreto ou argamassa. O tipo de material (pasta de cimento, argamassa ou concreto), o tipo de cimento utilizado, os tipos de agregados e as condições de cura também são fatores importantes (TAYLOR et al., 2001).

A quantidade de etringita formada durante a DEF é muito difícil de ser prevista, uma vez que os íons sulfato e aluminato presentes na solução nem sempre reagem para formar a etringita. A quantidade de íons aluminato disponíveis pode variar por diversos motivos. Se o Al_2O_3 está ausente não há formação de etringita, e se está em excesso, o monossulfato é formado em vez da etringita. Em cimentos com alta concentração de Al_2O_3 , qualquer coisa que se ligue a ele aumenta a tendência de formação de etringita. A Tabela 4.5 apresenta os fatores relacionados à quantidade de Al_2O_3 no material e sua influência na quantidade disponível para expansão do material (TAYLOR et al., 2001).

Tabela 4.5 – Fatores de influência na quantidade de Al_2O_3 e na expansão por DEF.

Fatores	Influência na quantidade de Al_2O_3	Influência na expansão por DEF
Quantidade de MgO	O MgO se liga ao Al_2O_3 , diminuindo a quantidade disponível para a formação da etringita.	Ocorre a formação de hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, ou fases semelhantes, o que aumenta ainda mais a expansão.
Proporção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Em cimentos resistentes, essa relação é menor, diminuindo a quantidade de Al_2O_3 disponível e a DEF.	Quanto menor a relação, menor será a expansão. Cimentos resistentes a sulfatos apresentam expansão insignificante.
Temperatura e tempo de cura	Temperaturas altas de cura aumentam a quantidade de hidrogranadas, que possuem Al_2O_3 em sua composição.	A formação de hidrogranadas aumenta a expansão provocada por DEF em idades avançadas.
Adição de escória ou cinza volante	Aumenta a quantidade de Al_2O_3 disponível, levando à formação de monossulfato e não de etringita.	Diminuição da expansão pela menor formação da etringita.
Quantidade de CO_2	Liga-se ao Al_2O_3 gerando fases carbonatadas.	Não há consenso sobre aumento ou diminuição da expansão causada pela carbonatação.

O tipo de cimento utilizado pode fornecer os íons necessários à DEF, se houver grandes quantidades de SO_3 e C_3A em sua composição. Já a finura do material afeta a expansão por influir na porosidade da pasta de cimento nas idades iniciais. Em cimentos com alto grau de partículas finas, como os cimentos de alta resistência inicial, a hidratação ocorre mais rapidamente no início da cura, gerando uma pasta mais densa. O aumento da densidade não diminui a quantidade de fraturas, possibilitando que a etringita se forme dentro dessa pasta e gere fraturas em um grau maior que em cimentos de finura normal (TOSUN, 2006; MELO, 2010).

A rede de poros do material tem forte influência na expansão que resulta da DEF. Uma parte da etringita se deposita nos espaços livres criados por fraturas ou macro poros e não causa expansão do material. O mesmo ocorre em poros altamente conectados pela rede, mas a formação em poros pequenos e que não estejam conectados, leva a uma expansão maior (TAYLOR et al., 2001).

Assim, com o aumento do grau de hidratação do cimento – e a diminuição do volume, tamanho e conectividade dos poros – espera-se que a expansão seja maior. Além da finura, o aumento da proporção água/cimento, do tempo de cura ou da temperatura de cura tendem a aumentar o grau da expansão causado pela DEF (TAYLOR et al., 2001).

A presença de agregados em argamassa e concretos pode aumentar as fraturas existentes nesses materiais por meio da reação entre os álcalis e os agregados, aumentando as probabilidades da DEF ocorrer. O tamanho dos agregados também influencia a formação, sendo que ela é mais lenta em calcário ou em pasta pura e mais rápida em quartzo (TAYLOR et al., 2001).

Quando ocorre a expansão em argamassa e concreto, a tendência é que ocorra a formação de fraturas em torno dos agregados, na interface com a pasta de cimento. Além disso, as fraturas se conectam, aumentando a porosidade do material. Essa formação de fraturas foi esquematizada por TAYLOR et al. (2001), conforme apresentado na Figura 4.6.

Agregados diferentes também se ligam diferentemente à pasta de cimento. A ligação entre o calcário e a pasta é mais forte, o que aumenta a sua resistência ao estresse causado pela DEF e diminui a expansão observada neste material. O mesmo ocorre em pasta de cimento pura. A reação com o quartzo é mais fraca, propiciando a DEF e aumentando a expansão observada em argamassa ou concreto (COLLEPARDI, 2003).

Figura 4.6 – Diagrama esquemático do mecanismo de expansão de argamassa e concreto por DEF. Fonte: TAYLOR et al., (2001).

Avaliação do ataque de sulfatos em diferentes ambientes

A presença de álcalis durante a mistura do cimento anidro com água ou no ambiente externo desempenha papel diferente na reação com o sulfato. Foi observado que, quando o cimento é submetido ao armazenamento em água contendo álcalis, ocorre a diminuição da lixiviação do sulfato do C-S-H e, conseqüentemente, a diminuição da formação de etringita secundária (TAYLOR et al., 2001).

A temperatura e o aquecimento permanente ou intermitente do material são dois fatores importantes para a formação da etringita secundária. A cura em temperatura entre 80-100°C e em água causa expansão maior e mais rápida do que quando o material é armazenado ao ar, mesmo que com umidade elevada (ADAMOPOULOU et al., 2011).

4.4.2 Ataque de íons cloreto

O ataque de íons cloreto é reconhecidamente uma das principais causas de deterioração de estruturas de concreto armado por acelerar a corrosão do aço. Quando expostas a ambientes ricos em cloreto, as estruturas de concreto têm sua vida útil drasticamente reduzida (DEBY et al., 2009; PAUL et al., 2015). Além da corrosão do aço, estudos indicam que a exposição a concentrações elevadas de cloreto pode levar a danos e até ao colapso da pasta de cimento devido a alterações químicas, físicas e mecânicas no material, com a formação de sais complexos de cloro (GALAN et al., 2015).

Os íons cloreto penetram em materiais a base de cimento e podem estar presentes de três formas: a) ligados quimicamente às fases AFm do cimento hidratado; b)

adsorvidos nas lâminas do C-S-H ou; c) na forma de íons livres na água dos poros do cimento hidratado. Os íons livres são capazes de se mover e acelerar a corrosão das estruturas de aço. No entanto não há na literatura um consenso sobre as proporções de cloreto quimicamente ligado, adsorvido ou presente na forma de íons livres (MARUMO, 1997; DE WEERDT et al., 2015; OGIRIGBO e UKPATA, 2017; SHI et al., 2017).

Quando o cloreto se liga quimicamente às fases AFm do cimento, podem ser formados diversos sais. O sal de Friedel ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e o sal de Kuzel ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0,5\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) são os mais comumente estudados (DEBY et al., 2009; BALONIS et al., 2010). Outros compostos encontrados em cimentos expostos a cloretos são os oxicloretos ou hidroxiclreto de cálcio ($x\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CaCl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), que podem se formar na matriz cimentícia e causar expansão e fissuras no cimento endurecido (GALAN et al., 2015).

A natureza e extensão das reações entre os cloretos e as fases do cimento dependem da temperatura, da concentração de cloreto, do pH do meio e do cátion associado ao cloreto (FARNAM et al., 2015; GALAN et al., 2015).

Em relação à concentração, GALAN et al. (2015) afirmaram que em concentrações pequenas (tipicamente milimolares), ocorre apenas a formação do sal de Friedel e que em concentrações mais altas ocorre a formação dos oxicloretos. Já BALONIS et al. (2010), DEBY et al. (2009) e FARNAM et al. (2015) afirmaram que em concentrações pequenas apenas o sal de Kuzel se formaria, enquanto que concentrações altas de cloreto levavam à formação apenas de sal de Friedel.

O sal de Friedel é um composto de fase AFm com cloreto como ânion e sua fórmula é $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{10}$. O sal de Kuzel é um composto ordenado de fase AFm com sulfato e cloreto como ânions, com proporção molar ideal de $[\text{Cl}]/[\text{SO}_4]$ de 2:1 e sua fórmula química é $\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_{12}$. O sal de Kuzel é considerado um intermediário do sal de Friedel quando ocorre a penetração de cloreto, uma vez que ele só ocorreria em concentrações muito baixas (BALONIS et al., 2010; DE WEERDT et al., 2015; PAUL et al., 2015).

Os dois sais são substituições de íons carbonato ou sulfato em fases AFm. As reações do cloreto como o monocarbonato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{11}$), o hemicarbonato ($\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_{12}$) e o monossulfato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_{14}$) para a formação do sal de Friedel estão apresentadas nas equações 4.4-7, 4.4-8 e 4.4-9, respectivamente. (BALONIS et al., 2010; PAUL et al., 2015). A reação de dissolução/formação do sal de Kuzel está apresentada na equação 4.4-10.

Alguns trabalhos recentes indicam que esses sais se formam em substituição apenas às fases AFm monocarbonato e monossulfato, indicando inclusive que os sais de Friedel e Kuzel não se formam se essas fases não estão presentes no cimento hidratado (PAUL et al., 2015; SHI et al., 2017).

Outros estudos, no entanto, indicam que pode ocorrer a formação do sal de Friedel pela reação com a etringita. A etringita normalmente é formada durante a hidratação e depois consumida para formar o monossulfato. No entanto, alguns materiais à base de cimento podem conter esse mineral em idades avançadas (devido ao excesso de sulfato na formulação e ao ataque de sulfatos, entre outros). A reação de cloreto com a etringita para a formação do sal de Friedel está apresentada na equação 4.4-11 (HEISIG et al., 2016). A reação do cloreto com a etringita libera íons sulfato em maior proporção que a reação com monossulfato.

A formação do sal de Friedel tem potencial para retardar a difusão dos íons para o cimento e reduzir a proporção de $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ na fase aquosa, uma vez que sua formação pode bloquear os poros do cimento. Se a penetração de cloreto ocorre ainda durante a hidratação do cimento, a formação do sal de Friedel aumenta a resistência do material em curto prazo (nos primeiros dias da hidratação) devido ao bloqueio dos poros. No entanto, a exposição contínua a íons cloreto diminui a resistência mecânica do material ainda nos primeiros meses após a sua confecção (OGIRIGBO e UKPATA, 2017).

Os oxicletores se formam pela reação com a portlandita e água, conforme reação apresentada na equação 4.4-12. Os sais formados são expansivos e provocam uma diminuição inicial na porosidade do material, seguido de aumento das micro-fraturas da

matriz de cimento. Em presença de íons carbonato, fases carbonatadas podem ser formadas. Além disso, o consumo da portlandita leva à diminuição do pH do meio (GALAN et al., 2015).

A composição das fases oxicletores pode ser variada, dependendo de efeitos como a evaporação e a temperatura de formação. GALAN et al (2015) reportou que fases com apenas uma molécula de água ($3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou sem água ($3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$) podem ser encontradas em diferentes estudos na literatura, dependendo das condições ambientais.

Em seu trabalho, GALAN et al. (2015) indicaram que o sal de Friedel e o hidroxicleto de cálcio coexistem, junto com a portlandita, em materiais expostos a altas concentrações de cloreto em temperaturas acima de 55°C. Como não ocorre perda de massa, a expansão é, provavelmente, devida à formação do hidroxicleto de cálcio. Além disso, sugerem que o C-S-H pode liberar cálcio em ambiente com alta concentração de cloreto para a formação desses compostos.

O estudo de OGIRIGBO E UKPATA (2017) mostrou resultados que condizem com a diminuição da resistência em longo prazo. Foi observado também que a cura prolongada em condições controladas e a adição de escória de alto forno ao cimento melhoram o desempenho do material, aumentando a sua resistência mecânica em longo prazo e diminuindo a penetração de cloreto (OGIRIGBO e UKPATA, 2017).

O cátion associado ao cloreto, quando ocorre a penetração de águas agressivas ao cimento, também pode influenciar o comportamento do cloreto. Cátions diferentes como magnésio, cálcio e sódio podem alterar o pH da solução e alterar a solubilidade de diversos compostos (FARNAM et al., 2015).

Estudos indicam que a diminuição do pH da solução dos poros (como o que ocorre quando há cátions cálcio e magnésio) aumenta a quantidade de íons cloreto adsorvida no C-S-H. A diminuição do pH também acarreta na diminuição de íons hidroxila nas camadas do C-S-H e aumenta o número de sítios livres para a adsorção do cloreto (DE WEERDT et al., 2015; SCHWOTZER et al., 2016).

A ação de cloreto também se altera na presença de outros ânions que podem “competir” com ele, como sulfato e carbonato. A influência dos demais íons na formação

dos sais de Friedel e de Kuzel será discutida mais a frente, na sessão que trata da sinergia dos fatores sobre o cimento.

4.4.3 Ataque de Íons Carbonato

A penetração de íons carbonato usualmente leva à carbonatação dentro da matriz de cimento. A carbonatação do cimento é a reação entre o CO_2 com fases do cimento anidro ou com os íons cálcio presentes na matriz de cimento para formação de compostos carbonatados. O CO_2 pode penetrar na pasta como gás ou pelo ácido carbônico (H_2CO_3) dissolvido na água subterrânea. Como o ácido carbônico é instável, ele se decompõe em CO_2 e água, como na reação representada na equação 4.4-13. A taxa de carbonatação pode variar dependendo do pH da solução, da pressão parcial do meio (uma vez que o CO_2 formado é um composto gasoso) e da temperatura (JUNG e UM, 2013; AUROY et al., 2015).

Esse processo é altamente dependente da quantidade de água no material e, conseqüentemente, da umidade relativa. Em ambientes extremamente secos, com U.R. baixa, a quantidade de água retida nos poros não é suficiente para que ocorra a carbonatação. Em alta U.R., os poros estão totalmente preenchidos de água, dificultando a entrada do carbonato. A condição mais favorável para que a carbonatação ocorra é em umidade relativa média (PERSSON, 1998; NUNES e FIGUEIREDO, 2007; MOLINA et al., 2015).

Se os íons penetram ainda durante a hidratação, a resistência mecânica do cimento é melhorada, uma vez que a carbonatação das fases do cimento anidro C_2S e C_3S acelera o processo de cura. As reações estão apresentadas nas equações 4.4-14 e 4.4-15 (ROSTAMI et al., 2012).

AUROY et al. (2015) mostraram que amostras de pasta de cimento, após serem submetidas à carbonatação, apresentaram uma redução na quantidade dos compostos anidros.

Quando a carbonatação ocorre em idades avançadas, o CO₂ dissolvido reage com os produtos de hidratação, formando calcita (CaCO₃) e sílica gel (SiO₂). As reações com a portlandita e com o CSH estão apresentadas nas equações 4.4-16 e 4.4-17 (RAMEZANIANPOUR et al., 2014).

Se, por um lado, a formação de calcita pode levar ao bloqueio dos poros do cimento e à diminuição da penetração de íons, por outro lado, pode levar à descalcificação do CSH, comprometendo a matriz cimentícia e sua durabilidade, se a taxa de formação for alta. Assim, a carbonatação pode ocasionar danos permanentes ao cimento e à sua resistência mecânica (FABBRI et al., 2012).

A redução na porosidade do material depende do tipo de cimento utilizado e da relação água cimento. Além disso, a distribuição de tamanho dos poros do cimento é alterada. Pesquisas recentes indicam que a carbonatação pode ser capaz de produzir poros capilares mais largos em relações água/cimento maiores (THIÉRY et al., 2012; MORANDEAU et al., 2015; ZHA et al., 2016). Porém ao mesmo tempo em que se observa o aumento do tamanho dos poros, um aumento na densidade e uma diminuição na água retida nos poros do material foram relatados.

O efeito da carbonatação na permeabilidade também é controverso. Enquanto algumas pesquisas indicam uma diminuição na permeabilidade (DEWAELE et al., 1991; CLAISSE et al., 1999; SONG e KWON, 2007), outros indicam um aumento, observando maior penetração de água e de ar no material após o processo de carbonatação (BORGES et al., 2010; THIÉRY et al., 2012; WANG et al., 2012). Isso pode ocorrer devido a diferenças no tipo de cimento utilizado, na concentração de CO₂ utilizado ou na formulação do material (diferentes relações A/C, adição de materiais suplementares, como cinza volante, etc.) (AUROY et al., 2015).

AUROY et al. (2015) atribuíram as diferenças encontradas em relação ao tipo de reação que ocorre no material. Em sua pesquisa, foi observado que a quantidade de calcita formada era maior e o resultado era um maior bloqueio dos poros do material, quando a carbonatação acontecia principalmente pela reação com a portlandita. Se a carbonatação ocorria principalmente pela reação com o C-S-H, foi observado o aumento na

quantidade de fraturas no material, além de um aumento no tamanho dos poros, levando ao aumento na permeabilidade (AUROY et al., 2015).

Além da obstrução dos poros do cimento, a carbonatação leva à redução do pH da solução dos poros. Como visto na equação 4.4-16, a formação da calcita é acompanhada da perda de Ca(OH)_2 , ocasionando a diminuição do pH da solução dos poros, o que propicia a corrosão do aço no concreto. Por essa razão, a carbonatação tem sido estudada nos últimos anos como um dos processos que podem levar à corrosão do aço em estruturas de concreto armado. (AUROY et al., 2015; ZHA et al., 2016; LIU et al., 2017).

Esse comportamento foi observado por JAKOBSEN et al. (2016), que descreveram a precipitação de calcita na superfície de concretos expostos a ambientes marinhos, pela reação do carbonato com o cálcio, ambos provenientes da água do mar. Essa formação deve ser diferenciada do processo de carbonatação, no qual os íons carbonato reagem com o cálcio do cimento por um processo de substituição.

No mesmo estudo, foi encontrada dentro do concreto a formação de calcita com morfologia distinta, chamada de carbonatação tipo “pipoca”. Essa formação foi descrita por alguns pesquisadores e é uma forma especial de carbonatação, na qual o C-S-H se divide em grandes conjuntos de cristais de calcita que se parecem com uma pipoca. Esse processo, que causa a descalcificação do C-S-H e danos ao cimento, foi reportado na literatura em materiais cimentícios expostos à água contendo ácido carbônico (JAKOBSEN et al., 2016).

Outro processo importante que ocorre na penetração de carbonato é a retração por carbonatação. Essa retração ocorre, principalmente, pelo mecanismo descrito na retração por descalcificação (sessão 4.3). Nesse caso, a descalcificação causada pela reação dos íons carbonato com o cálcio proveniente do C-S-H leva à importante retração no cimento. Essa reação é maior quando a umidade relativa é intermediária, uma vez que a carbonatação seria favorecida nessas condições (CHEN et al., 2006; NUNES e FIGUEIREDO, 2007).

4.4.4 Ataque de Íons Magnésio

Alterações micro estruturais associadas ao cátion magnésio podem alterar as taxas de penetração de íons, os tipos de ligações químicas que ocorrem no cimento e algumas das suas propriedades físico-químicas.

A penetração de íons magnésio no cimento normalmente ocasiona a formação de hidróxido de magnésio, conhecido como brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A formação de brucita no cimento é um processo expansivo, o que pode aumentar a durabilidade do material se ocorrer durante a hidratação, ou causar fissuras e reduzir a durabilidade do cimento se ocorrer em idades avançadas. (BROWN e DOERR, 2000; ÇOLAK et al., 2009; SALOMÃO et al., 2010). A reação de formação de brucita está apresentada na equação 4.4-18.

A formação da brucita também está associada à diminuição do pH do meio. Isso ocorre porque o íon cálcio liberado pode reagir com os íons hidroxila, formando Portlandita e diminuindo a quantidade de OH^- na solução dos poros do cimento (DE WEERDT et al., 2015).

O magnésio também pode substituir os íons cálcio no C-S-H formando uma fase não cimentícia, o M-S-H ou de silicato de magnésio hidratado. Essa reação forma uma camada de M-S-H enfraquecida no cimento hidratado e aumenta a sua porosidade. Essa camada pode posteriormente se separar e formar fissuras e permitindo o ingresso de maior quantidade de água (SANTHANAM et al., 2003; ALEXANDER et al., 2013; JAKOBSEN et al., 2016). A reação de substituição do cálcio pelo magnésio para formar o M-S-H está apresentada na equação 4.4-19.

O estudo de JAKOBSEN et al. (2016) em concretos expostos à água do mar mostrou uma zona rica em magnésio na superfície do material, com profundidade de cerca de 1-3 mm. Essa zona rica em magnésio era formada principalmente por M-S-H e foi acompanhada de um severo processo de lixiviação e descalcificação, pela perda do cálcio do C-S-H.

Tanto as formações da brucita quanto do M-S-H contribuem para o aumento da porosidade e a formação de fissuras no cimento hidratado. Dessa forma, quando o cátion magnésio está associado a ânions agressivos ao cimento, principalmente o sulfato e o cloreto, podem ocorrer sinergia entre eles (JAKOBSEN et al., 2016).

Muitos estudos estão sendo realizados para avaliar o efeito dos cátions associados em ataques ao cimento (principalmente o ataque de sulfatos e cloretos), uma vez que eles podem desempenhar um importante papel no ataque desses dois íons (DE WEERDT et al., 2015; SCHWOTZER et al., 2016).

4.5 Efeitos da Temperatura e Pressão

Os efeitos da temperatura e da pressão em materiais cimentícios são semelhantes em diversos aspectos. Altas temperaturas e pressões alteram a cinética de diversas reações químicas que ocorrem no cimento, acelerando a taxa de hidratação do material em idades iniciais, porém prejudicando a resistência do material endurecido. Outro aspecto semelhante é o efeito de retração do material cimentício causado por ambos os efeitos. Esses aspectos serão abordados detalhadamente nas subseções abaixo.

4.5.1 Efeitos da Temperatura

O comportamento dos materiais cimentícios em diferentes temperaturas é alvo de preocupação no mundo todo. A maioria das pesquisas nesta área, no entanto, é para avaliar o comportamento desses materiais quando ocorre a ação de congelamento (em ambientes em que a temperatura ambiente pode chegar abaixo de 0°C) ou ação de fogo (exposição que pode aumentar a temperatura a mais de 100°C).

A ação do congelamento da água presente nos poros capilares gera um aumento do volume do material e uma dilatação do poro de cerca de 9%. Esse congelamento pode também forçar a água dos poros para fora da estrutura. No entanto a perda de água do C-S-H leva à contração da amostra. Como a maioria dos materiais contém ar incorporado, a expansão pelo congelamento normalmente não é maior do que a contração. Observações experimentais mostram que ocorre retração na pasta de cimento quando há formação de gelo no material (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A exposição a altas temperaturas pode alterar consideravelmente a composição química e a estrutura física dos materiais cimentícios. Os principais efeitos relacionados à exposição a altas temperaturas são a formação de rachaduras e micro-fissuras, a perda de massa e de água e a diminuição da resistência mecânica do material (XU et al., 2003; ARIQZ, 2007; PEI et al., 2017).

Vários autores relataram a perda de massa do material em diferentes temperaturas. A perda de massa dos materiais cimentícios, quando submetidos a altas

temperaturas, está diretamente relacionada à perda de água no material (água livre em temperaturas até 100°C e água quimicamente combinada ou adsorvida em temperaturas acima de 100°C) e à decomposição química dos compostos do cimento (em temperaturas acima de 100°C)

Quando argamassas e concretos são submetidos a temperaturas de até 300°C, normalmente se observa a formação de micro-fissuras localizadas na interface entre os agregados e a pasta de cimento. É observada também a decomposição das fases AFm e AFt (principalmente etringita) do cimento. (XU et al., 2003; PEI et al., 2017).

Entre 30-105°C, ocorre a perda da água livre e parte da água quimicamente ligada. Considera-se que a toda a água livre é perdida a 120°C. Entre 110-170°C, ocorre a decomposição da gipsita, da etringita e das fases carboaluminatos (ALARCON-RUIZ et al., 2005).

Em temperaturas de até 80°C, a perda de massa é relacionada com a perda de água livre do material. Nessa faixa de temperatura, a perda de massa do cimento Portland pode ser de até 12%, podendo chegar a 20% se a temperatura chegar a 300°C (FARAGE et al., 2003).

Em temperaturas acima de 100-120°C, é observado o início da perda da água quimicamente ligada ao C-S-H. Essa perda de água do C-S-H é progressiva e ocorre em um amplo intervalo de temperatura. A temperatura de decomposição completa do C-S-H não é um consenso na literatura. Foi relatada a decomposição completa do C-S-H entre 200-450°C (CASTELLOTE et al., 2004; CHEN et al., 2009), entre 180-300°C (ALARCON-RUIZ et al., 2005), 600°C (ARIOZ, 2007) e 900°C (MEHTA e MONTEIRO, 2008)

A decomposição completa do C-S-H resulta em retração do material, como consequência da perda de água ligada quimicamente a esta fase. Duas etapas são observadas na decomposição do C-S-H: inchaço e retração. Esse fenômeno causa a formação de rachaduras e desestruturação do material (PEI et al., 2017)

Quando a temperatura atinge cerca de 450-500°C, ocorre a perda de água devido à decomposição da portlandita e sua transformação em cal livre (CaO), causando retração do material. Se o material é exposto à água após a decomposição, o CaO pode reagir formando novamente a portlandita, causando rachaduras e desmoronamento do concreto (CASTELLOTE et al., 2004; ARIOS, 2007; MEHTA e MONTEIRO, 2008; PEI et al., 2017).

Em temperaturas entre 700-900°C, ocorre a decomposição da calcita, um processo chamado de descarbonatação. Isso porque ocorre a formação de CO₂ gasoso, que é perdido para a atmosfera. O material cimentício pode ser completamente decomposto em temperaturas acima de 1200°C (ARIOZ, 2007; CHEN et al., 2009; PEI et al., 2017).

O diâmetro dos poros do material também pode sofrer alterações. Vários autores relataram o aumento do tamanho do diâmetro dos poros no material aquecido a temperaturas que vão desde 50 até 1000°C. Isso leva a um aumento na porosidade do material e da permeabilidade (GALLÉ e SERCOMBE, 2001; CASTELLOTE et al., 2004; ARIÖZ, 2007; CHOINSKA et al., 2007; POYET, 2009; PEI et al., 2017).

FARAGE et al. (2003) indicaram que amostras aquecidas a 300°C e depois submetidas à penetração de água restauraram a sua porosidade inicial, indicando que esse processo é reversível em temperaturas até esse nível. Isso ocorre provavelmente devido a reidratação do C-S-H ou pela hidratação dos grãos anidros restantes. No entanto PEI et al. (2017) indicaram que esse aumento é irreversível se a temperatura ultrapassar os 500°C.

No ambiente de um repositório, a temperatura em determinada profundidade aumenta conforme o grau geotérmico da região. O valor para o grau geotérmico pode variar de local para local, mas normalmente use-se o valor de 30°C para cada quilômetro de profundidade, ou 33 metros por °C. Em um poço tubular de 400m de profundidade, a temperatura pode ser de 10 a 15°C maior que na superfície. Em poços mais profundos, de até 6.000m de profundidade, a temperatura pode atingir até 200°C (KURDOWSKI, 2014).

Além disso, em um repositório para rejeitos radioativos, a temperatura aumenta ainda mais devido ao calor resultante da radiação. Esse aumento na temperatura depende do tipo de rejeito e do tipo de radiação que ele emite.

Dessa forma, os materiais à base de cimento utilizados nos repositórios estarão sujeitos a temperaturas mais altas do que as habituais. No entanto esse valor depende do tipo de material a ser depositado e da profundidade do *borehole*. A temperatura no poço pode alterar a hidratação dos materiais cimentícios quando o material ainda está fresco e a sua composição em longo prazo.

Como visto na sessão 4.1.11, a hidratação dos materiais pode ser alterada pelo aumento da temperatura. Entre 0 e 100°C, foi descrito que o aumento da temperatura melhora a hidratação inicial. Porém após alguns meses, a resistência mecânica é menor e a porosidade maior em materiais hidratados em altas temperaturas (LEA e HEWLETT, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008; ZHANG et al., 2009; HU et al., 2016).

Em temperaturas de até 100°C, alguns compostos da pasta de cimento hidratado podem ser alterados química e morfologicamente. Acima de 66°C, por exemplo, as ligações das moléculas de água ligadas aos compostos do cimento hidratado começam a ser quebradas e, em temperaturas acima de 50°C, podem ocorrer alterações estruturais em alguns compostos (FILLMORE, 2004; AONO et al., 2007; ACEVEDO e SERRATO, 2010; LADAoui et al., 2013; JIMÉNEZ e PRIETO, 2015; VIDAL et al., 2015; SELLIER et al., 2016).

FILLMORE (2004) reportou que o aumento da temperatura de 20°C para 100°C pode causar uma redução na resistência à tensão de até 50%. LADAoui et al. (2013), VIDAL et al. (2015) e SELLIER et al. (2016) relataram o aumento da capacidade de deformação de concreto de alto desempenho em temperaturas de 50°C e 80°C. A deformação em 50°C foi duas vezes maior que em 20°C, e em 80°C, o fator de deformação foi multiplicado por 4,4. Após 20 dias, esse fator já aumentou para 9,2.

Além disso, alterações na interface entre a pasta de cimento e agregados usados em argamassas e concreto ocorrem devido à expansão e retração desses materiais. Os principais processos nessa faixa de temperatura são a decomposição da etringita e alterações na estrutura do C-S-H (FILLMORE, 2004; AONO et al., 2007; ACEVEDO e SERRATO, 2010; JIMÉNEZ e PRIETO, 2015).

Embora a perda de água do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) comece, geralmente, em temperaturas acima de 100°C, alguns estudos indicam que podem ocorrer alterações estruturais em temperaturas menores, de cerca de 50°C (AONO et al., 2007). Isso indica que, no ambiente do repositório, o C-S-H pode ter sua estrutura alterada e, consequentemente, alterar algumas propriedades do material utilizado.

Em seu trabalho, AONO et al. (2007) demonstraram que amostras submetidas a temperaturas de 50°C apresentaram alterações em seus poros devido a alterações na estrutura do C-S-H em níveis nanométricos. A temperatura levou a polimerização da cadeia do C-S-H, resultando em diminuição na área superficial específica do material e no alargamento dos poros.

Resultados semelhantes apresentaram JENNINGS et al. (2007), demonstrando que a secagem ou cura em elevada temperatura (60°C) levou a um colapso do C-S-H de baixa densidade formado inicialmente e a formação de uma estrutura mais densa e estável, com poros mais largos e maior porosidade capilar na pasta de cimento.

A etringita é outro composto do cimento hidratado que pode ter sua estrutura alterada ou ser decomposto em altas temperaturas. Algumas pesquisas indicam que

mudanças estruturais podem ocorrer em temperaturas acima de 50°C, enquanto que a sua decomposição pode ocorrer em temperaturas acima de 70 a 90°C, dependendo das condições do material (YAN et al., 2001; CASTELLOTE et al., 2004; SHIMADA e YOUNG, 2004; ZHOU et al., 2004; CHEN et al., 2009; JIMÉNEZ e PRIETO, 2015).

ZHOU et al. (2004) indicaram ainda a formação de um composto metaestável, a metaetringita, em temperaturas entre 50-100°C. A formação desse composto depende da temperatura e da umidade a que o material estará exposto. SHIMADA e YOUNG (2004), indicaram que a etringita é rapidamente decomposta em temperatura de 80°C, formando fases AFm e C-S-H. Isso libera íons sulfato para a solução.

Alguns processos físicos que podem levar à degradação dos materiais cimentícios expostos a temperaturas na faixa de 20-100°C são a retração por secagem, o alargamento dos poros do material e a perda de massa.

A retração por secagem induz a formação de micro-fraturas no material e em um repositório tipo *borehole* pode gerar a abertura de um caminho preferencial entre o material cimentício e a formação geológica ou o encamisamento de aço (BRUE et al., 2017).

Nas estruturas de cimento e concreto, a secagem depende da dimensão do material, com maior retração perto da superfície do que no centro devido ao gradiente de umidade. A retração por secagem pode se estender por muitos anos, dependendo da escala da estrutura (BAŽANT, 1982)

A retração por secagem está diretamente relacionada à queda da umidade relativa na proximidade ao cimento. Com o aumento da temperatura, a tendência é que a umidade relativa em ambientes fechados caia, e a retração seja maior (POYET, 2009). POYET (2009) demonstrou que a quantidade de água em amostras submetidas a temperaturas de 80°C é significativamente menor do que a quantidade em amostras mantidas a 30°C, para determinada umidade relativa.

Estudos recentes indicam que em temperaturas levemente mais altas, a retração por secagem é maior devido à diminuição na umidade relativa (JENNINGS et al., 2007, 2007; JENNINGS, 2008; BRUE et al., 2012, 2017). BRUE et al. (2012 e 2017) relataram o aumento na retração em amostras submetidas a temperaturas de 80°C por 5 anos e indicaram dois processos principais para a retração da pasta de cimento. O primeiro ocorre devido a um processo de sorção/dessorção da água nos compostos hidratados. O segundo processo é a ação da pressão capilar quando a água é evaporada. Esses processos influenciam também a perda de massa do material (BRUE et al., 2017).

A adsorção de água, em certa umidade relativa, é menor quanto maior for a temperatura em que o material está exposto. A adsorção de água depende de dois mecanismos principais: a) o alargamento dos poros (pela dissolução da etringita ou alterações no C-S-H); e b) pelas alterações nas propriedades da água provocadas pela variação da temperatura (DAIAN, 1988; BARY, 2006; ISHIDA et al., 2007; WU et al., 2014). Algumas pesquisas indicam que as alterações na adsorção e dessorção da água no cimento são significativas (DAIAN, 1988; POYET, 2009), enquanto outras indicam que a temperatura tem um impacto limitado nessas alterações (WU et al., 2014).

A diminuição da umidade relativa leva a alterações também na estrutura dos poros do cimento. A umidade relativa abaixo de 0,4 leva à aceleração do processo de envelhecimento do material, quebra do C-S-H de baixa densidade e aumento no grau de polimerização da cadeia (JENNINGS, 2008).

JENNINGS et al. (2007) e BRUE et al. (2017) relataram a perda irreversível da água interlamelar do C-S-H. O primeiro trabalho reportou essa perda em temperaturas de 20°C e umidade relativa de 11%. Já o segundo reportou esse fenômeno em temperatura de 80°C e umidade relativa de 50-60%. Esse resultado evidencia o efeito da temperatura na secagem e retração do material.

A variação da temperatura no material tem influência direta em fatores termodinâmicos e nas reações químicas que ocorrem no material. Entre as variáveis termodinâmicas que sofrem alteração quando há variação de temperatura é a solubilidade. Os compostos do cimento hidratado possuem diferentes solubilidades em diferentes temperaturas e podem ser formados ou consumidos, dependendo das condições do meio cimentício (THOMAS et al., 2003; DICKSON et al., 2004; CHEN et al., 2009; BLANC et al., 2010a, 2010b).

A solubilidade e o equilíbrio dos compostos das fases AFm e AFt do cimento hidratado se alteram quando ocorre mudanças na temperatura de exposição do material. Compreender as mudanças nas constantes termodinâmicas que regem a hidratação e as reações que ocorrem em longo prazo no cimento é de suma importância para prever os compostos presentes nesse material (BLANC et al., 2010a, 2010b).

A cristalização da fase C-S-H gera fases cristalinas, das quais a solubilidade é altamente dependente da temperatura. BLANC et al. (2010a) demonstraram que em uma faixa de temperatura entre 20-250°C, uma grande variedade de compostos de silicato de cálcio hidratado pode ser encontrada no material a base de cimento. As alterações podem gerar C-S-H com proporções cálcio/sílica diferentes (como 0,8, 1,2, 1,6) e com estruturas

diferentes (nanocristalina ou cristalina). Essa diferença pode liberar íons cálcio para a solução dos poros ou reter dentro da estrutura do C-S-H, dependendo do material formado.

Da mesma forma, estruturas cristalinas com diferentes proporções Ca/Si possuem diferentes solubilidades. Uma estrutura de baixa proporção Ca/Si é mais estável em temperaturas mais altas (DICKSON et al., 2004).

Estudos indicam que em um material submetido à alta temperatura, uma formulação inicial que gere um produto livre de portlandita é mais recomendada para se manter o pH alto. Isso ocorre pois a solubilidade da portlandita é menor com o aumento da temperatura, resultando em maior precipitação desse composto, redução da quantidade de íons OH⁻ e a redução do pH do meio (DICKSON et al., 2004).

4.5.2 Efeitos da Pressão

No ambiente do repositório, a pressão em determinada profundidade aumenta conforme o grau geobárico da região. O valor do grau geobárico está entre 25 a 30 Mega Pascal por quilometro. Em um *borehole* de 400m de profundidade, a pressão pode chegar a 10 MPa, enquanto que poços mais profundos, como por exemplo um de 6.000m, a pressão pode atingir mais de 150MPa (KURDOWSKI, 2014).

A pressão no ambiente de repositório para resíduos radioativos pode aumentar devido à geração de gases hidrogênio e oxigênio pela reação de radiólise. A quantidade de gases gerado nesse ambiente depende do tipo de rejeito e do tipo de radiação que ele emite, bem como da quantidade de água presente na pasta de cimento hidratado e na profundidade do poço.

Os materiais usados como preenchimento no repositório estarão submetidos à pressão desde sua colocação, durante a hidratação, até o fim da vida útil da instalação, após milhares ou centenas de milhares de anos.

O efeito da pressão em materiais cimentícios é estudado há bastante tempo devido à sua aplicação em poços profundos na indústria da exploração de petróleo. Os trabalhos relacionados a este tema, porém, ainda são escassos. Ultimamente, a aplicação de poços profundos para armazenamento de CO₂ e sequestro de carbono reacendeu a discussão sobre esse assunto (SWAYZE, 1954; CAREY et al., 2007; SCHILLING et al., 2015).

Os principais efeitos relatados na literatura são alterações nas propriedades reológicas e mecânicas (como a resistência mecânica) e em parâmetros físico-químicos do

cimento (como alterações na umidade relativa dentro do material, na cinética de reação com outros íons, etc.) (BARLET-GOUÉDARD et al., 2009).

Além disso, a alta pressão (assim com a alta temperatura) pode ser responsável por descolar o cimento do aço de encamisamento ou da formação, formando caminhos preferenciais para escape ou penetração de água e de gases gerados na instalação (BARLET-GOUÉDARD et al., 2009; SCHILLING et al., 2015).

A interface entre o cimento-camisa e cimento-formação mostrou-se um caminho preferencial para escape de CO₂ em poços perfurados em moderada pressão e temperatura. Esse escape de CO₂ foi observado por CAREY et al. (2007) e SCHILLING (2015), em seus respectivos trabalhos. A maior penetração de ar pode gerar a carbonatação do material, com a reação do CO₂ com a portlandita, formando calcita (BARLET-GOUÉDARD et al., 2006; CAREY et al., 2007; BARLET-GOUÉDARD et al., 2009; OMOSEBI et al., 2017)

OMOSEBI et al. (2017) pesquisou o uso de argamassa específica para cimentação em poços de petróleo, submetendo amostras dessa argamassa à carbonatação em diferentes valores de pressão. Foi encontrado que o aumento da pressão intensificou o ataque ao cimento e a sua degradação, aumentando a quantidade de CO₂ que penetra no material e, conseqüentemente, a sua carbonatação. Neste estudo, observou-se que em pressões de 21 e 42 MPa, a carbonatação dominou as reações, enquanto que em pressão de 62 MPa, a lixiviação das fases carbonatadas prevaleceu (OMOSEBI et al., 2017).

A carbonatação também foi observada por CAREY et al. (2007) e BARLET-GOUÉDARD et al. (2006, 2009). No entanto, em ambos os trabalhos o cimento foi exposto não só a alta pressão, mas concomitantemente a alta temperatura, que atuaram em sinergia, o que pode ter sido um fator mais importante na alteração da taxa de carbonatação do material (CAREY et al., 2007).

Materiais de cimento submetido à pressão durante a cura apresentam maior resistência mecânica em 24 horas, porém uma menor resistência com o avanço da hidratação (a partir dos 7 dias de cura), quando comparados com amostras em cura em condições normais (SWAYZE, 1954).

Cimentos utilizados em poços profundos devem ser bombeados do fundo do poço, até preencher o espaço anular entre o encamisamento externo e a formação geológica. Por isso o cimento não pode endurecer prematuramente (o que impediria o preenchimento total do espaço anular) nem demoradamente (o que atrasaria o processo de perfuração) (SCHERER et al., 2010).

Alguns estudos visaram avaliar as propriedades reológicas do cimento sob alta pressão nesses ambientes. Observou-se que a pressão altera principalmente a cinética das reações de hidratação do cimento, aumentando a taxa de hidratação e diminuindo o tempo de pega (BRESSON et al., 2002; ZHOU e BEAUDOIN, 2003; JUPE et al., 2008; LIN e MEYER, 2009; SCHERER et al., 2010; WANG e LEE, 2012; HELMI et al., 2016).

BRESSON et al. (2002) aplicaram pressão durante a cura do cimento de até 85 MPa, enquanto SCHERER et al. (2010) aplicaram pressão de até 138 MPa. O aumento da taxa de hidratação encontrado em ambos os trabalhos foi proporcional ao aumento da pressão aplicada.

O trabalho de ZHOU e BEAUDOIN (2003) também observou o aumento da taxa de hidratação com o aumento da pressão durante a cura. No entanto, não foi observado efeito significativo na estrutura dos poros do produto hidratado. Isso implica que a densidade dos produtos de hidratação não é tão afetada pela pressão, até o máximo utilizado no trabalho, de 6,8 MPa.

O mesmo trabalho, porém, observou a formação de micro-fissuras 18 horas após o início da hidratação. A essas micro-fissuras foi atribuído o aumento da taxa de hidratação, uma vez que a água pôde penetrar no material e reagir com uma quantidade maior de grãos. Essas micro-fissuras foram observadas apenas no material sob pressão e não teve efeito na porosidade final, uma vez que foram preenchidos ainda durante a hidratação (ZHOU e BEAUDOIN, 2003).

Resultados distintos foram obtidos por HELMI et al. (2016). Em seu trabalho, foi apresentado que amostras submetidas à pressão durante a cura apresentaram maior resistência inicial (após 7 e 28 dias), indicando o aumento da taxa de hidratação do material. No entanto, foi observado o aumento da densidade do material com a aplicação da pressão e diminuição no diâmetro dos poros, na porosidade total e na quantidade de água livre (HELMI et al., 2016).

JUPE et al. (2008) demonstrou o aumento da taxa de hidratação, observando que a quantidade de portlandita em amostras submetidas à alta pressão foi maior nos primeiros minutos da hidratação, em relação às amostras submetidas à pressão mais baixa.

LIN e MEYER (2009) e WANG e LEE (2012) apresentaram em seus trabalhos resultados de modelagem matemática para avaliar o grau de hidratação em amostras de pasta de cimento e argamassa em diferentes condições de mistura e quando expostas a diversos fatores, entre eles a pressão. Os modelos usaram dados experimentais dos trabalhos já mencionados (BRESSON et al., 2002; ZHOU e BEAUDOIN, 2003;

SCHERER et al., 2010) e foram capazes de prever o grau de hidratação dos materiais em diferentes condições.

Outro efeito observado no cimento durante a exposição a pressões externas é o aumento na umidade relativa. A compressão dos poros do cimento gera um movimento da água para os poros maiores do cimento, sendo adsorvida nesses poros capilares e aumentando a umidade relativa (WYRZYKOWSKI e LURA, 2014).

O trabalho apresentado por WYRZYKOWSKI e LURA (2014) apresentou esse mecanismo em amostras submetidas à pressão de 26MPa. A umidade relativa nessas amostras aumentou, quase instantaneamente, em até 2% quando submetidas à pressão, e voltou a diminuir instantaneamente quando foi aliviada a pressão.

CHENEVERT e SHRESTHA (1991) relataram retração de amostras de cimento em seu artigo, que comparou amostras submetidas à cura a 38°C e 8 MPa com amostras submetidas a 66°C e 24 MPa. Foi observado que as amostras submetidas a maior temperatura e pressão apresentaram maior retração. É difícil avaliar se a retração ocorreu apenas pelo aumento da temperatura ou se há algum efeito sinérgico entre a pressão e a temperatura (CHENEVERT e SHRESTHA, 1991).

4.6 A sinergia entre os diversos fatores estudados

Como pôde ser visto na modelagem descritiva, em um ambiente de repositório, o cimento estará exposto a diversos fatores ambientais que podem alterar sua mineralogia e a sua microestrutura, acelerar sua degradação e afetar a sua durabilidade em longo prazo.

Na modelagem, foram descritos os efeitos de diversos fatores externos em diversas propriedades do cimento, com o objetivo de se avaliar a durabilidade e o desempenho do material durante o tempo de vida útil de um repositório para rejeitos radioativos. A Tabela 4.6 foi, então, confeccionada para apresentar uma síntese dos efeitos esperados quando o cimento é submetido a esses fatores, bem como os métodos analíticos que podem ser utilizados para avaliar esses efeitos.

As tabelas seguintes apresentam uma síntese para cada fator de exposição, especificando os limites esperados para cada um deles, os principais efeitos no cimento, as alterações na mineralogia e nas propriedades mecânicas e os principais efeitos sinérgicos com os demais fatores. Foram sintetizados os efeitos da irradiação (Tabela 4.7), temperatura (Tabela 4.8), pressão (Tabela 4.9) e penetração de água (Tabela 4.10) e de íons agressivos (Tabela 4.11).

Os efeitos sinérgicos entre esses fatores devem ser avaliados de forma cuidadosa. A sinergia entre os diferentes eventos deve levar em conta alterações na estrutura da pasta de cimento, das adições (como areia, aditivos) e nas diferentes fases do material, como alteração nas propriedades físico-químicas da água dos poros.

Avaliar como ocorre a atuação de dois fatores aleatórios depende de qual fator será predominante sobre o outro, qual ocorrerá primeiro e se as alterações que ocorrem em um deles levam a produtos estáveis, por exemplo.

A definição do tipo de material (pasta de cimento, argamassa ou concreto) e da composição (relação água/cimento, tipos de adições e aditivos utilizados, etc.) pode afetar diversas propriedades do cimento endurecido. Da mesma forma, os diversos íons presentes na água subterrânea e a temperatura e pressão atuam em sinergismo no material em longo prazo. As próximas sessões buscam aprofundar o conhecimento desses efeitos sinérgicos entre os vários fatores ambientais em um repositório.

Tabela 4.6 – Quadro resumo dos fatores ambientais, modo de ação e seus efeitos nos materiais cimentícios

Fator	Modo de Ação	Efeito	Método de Análise
A. Radiação Limites: 0 até 10^{07} Gy nas idades mais avançadas.	<ul style="list-style-type: none"> • Radiólise • Aumento da temperatura • Formação de gases 	<ul style="list-style-type: none"> • Decomposição da água • Formação de espécies reativas • Favorece reações (Ex. carbonatação) • Altera a estrutura dos cristais 	<ul style="list-style-type: none"> • DRX • Detecção de gases • TG/DTG • MEV
B. Temperatura Varia da ambiente até a temperatura do grau geotérmico. Aumenta pelo calor de hidratação do cimento e pelo calor de irradiação.	<ul style="list-style-type: none"> • Influi na cinética das reações (em idades iniciais e avançadas) • Desloca equilíbrio das reações • Decomposição química de compostos • Perda de água por secagem 	<ul style="list-style-type: none"> • Altera o grau de hidratação: maior em idades iniciais; menor em idades avançadas • Perda de Ca^{2+} da portlandita e do C-S-H • Retração do material: maior porosidade e permeabilidade; menor resistência. • Descolamento das paredes por retração 	<ul style="list-style-type: none"> • DRX • Métodos de imagem • TG/DTG
C. Pressão Varia da ambiente até a pressão do grau geobárico. Aumenta de acordo com a altura da coluna de cimento.	<ul style="list-style-type: none"> • Influi na cinética das reações (em idades iniciais e avançadas) • Desloca equilíbrio das reações • Aumenta a carga mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> • Altera o grau de hidratação: maior em idades iniciais; menor em idades avançadas • Retração do material e formação de micro-fissuras: maior porosidade e permeabilidade; menor resistência. 	<ul style="list-style-type: none"> • DRX • Método de imagens: MEV, (micro) tomografia • Ultrassom • TGA/DTG
D. Penetração de água Em todas as idades. Depende do fluxo de água subterrânea no local de deposição.	<ul style="list-style-type: none"> • Dissolução de compostos • Difusão: Lixiviação e penetração de íons • Hidratação 	<ul style="list-style-type: none"> • Perda de Ca^{2+} da portlandita e do C-S-H • Aumento de porosidade • Diminuição do pH do meio • Transporte de íons para dentro do cimento (penetração) ou fora (lixiviação) 	<ul style="list-style-type: none"> • DRX • ICP • MEV • Fluorescência de raios X (FRX) • TG/DTG
E. Íons Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Fe}^{2,3+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ Limites: Concentração do íon na água subterrânea e concentração inicial no cimento.	<ul style="list-style-type: none"> • Reação química • Catalise química • Adsorção nas fases do cimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Alterações na composição mineralogia • Alterações no volume, na porosidade e na solubilidade de compostos • Formação de fissuras, expansão, retração (depende dos compostos formados) 	<ul style="list-style-type: none"> • DRX • FRX • ICP • Titulação • MEV

Tabela 4.7 – Quadro resumo dos efeitos da irradiação no cimento

Efeitos da Irradiação	
Valores e limites	Limites: 0 até 10^7 Gy nas idades mais avançadas.
Principais efeitos	Radiólise: decomposição da água em espécies químicas e radicais reativos. Aumento da temperatura: pelo aquecimento localizado causado pela absorção da energia de radiação. Perda de água pela secagem do material, decorrente da radiólise e do aumento da temperatura.
Mineralogia	Deslocamento nos parâmetros de rede pela irradiação (apenas para nêutrons e partículas altamente carregadas). Radiólise: formação de peróxido de cálcio octahidratado e liberação de íons Ca^{2+} para a solução dos poros. Aumento das fases carbonatadas, como a calcita, resultado da liberação de íons Ca^{2+} . Diminuição da quantidade de etringita. Formação de gases, principalmente H_2 e O_2 .
Propriedades Mecânicas	Diminuição na resistência mecânica em altas doses acumuladas ou taxas de dose. Retração: devido à hidrólise (radiólise) e evaporação da água. O aquecimento leva à secagem severa da pasta de cimento. Formação de micro fissuras e aumento da porosidade do material. Danos progressivos aos materiais cimentícios expostos a diversas doses.
Efeitos sinérgicos	Efeitos apassivadores de aditivos, como escória de alto forno. Favorecimento das reações de carbonatação quando em contato com o CO_2 . Efeito combinado da lixiviação de cálcio pela penetração de água e irradiação (diminuição da resistência mecânica).

Tabela 4.8 – Quadro resumo dos efeitos da temperatura no cimento

Efeitos da Temperatura	
Valores e limites	<p>Temperatura varia da ambiente até a temperatura do grau geotérmico.</p> <p>Temperatura aumenta pelo calor de hidratação do cimento em idades iniciais (antes da colocação dos rejeitos).</p> <p>Temperatura aumenta pelo calor de irradiação proveniente dos rejeitos, após sua colocação, em idades avançadas.</p>
Principais efeitos	<p>Decomposição dos compostos do cimento hidratado.</p> <p>Aumento da retração por secagem devido à maior perda de água em altas temperaturas.</p> <p>Perda de massa devido à perda de água e decomposição dos compostos.</p>
Mineralogia	<p>Efeitos na quantidade de água: Entre 30-105°C ocorre a perda de água livre e de parte da água quimicamente combinada. Toda a água livre é perdida em até 120°C.</p> <p>Gipsita e fases carboaluminatos: entre 110-170°C ocorre a decomposição desses compostos.</p> <p>Etringita: acima de 50°C ocorre mudanças estruturais, como formação de etringita metaestável. Acima de 70-90°C, ocorre a sua decomposição completa.</p> <p>C-S-H: acima de 100-120°C, inicia a perda de água quimicamente ligada. É totalmente decomposto acima de 200°C. Alterações nanométricas em temperaturas menores, de até 50°C, gerando a densificação e polimerização da cadeia</p> <p>Portlandita: em 450-500°C ocorre perda de água e decomposição. Pode ser re-formada, se o material entra em contato com água.</p> <p>Calcita: acima de 700-900°C ocorre a sua decomposição e a descarbonatação.</p> <p>Materiais à base de cimento são totalmente decompostos em temperaturas acima de 1200°C.</p> <p>Variação de temperatura altera a solubilidade dos compostos das fases AFm, AFt e do C-S-H (alteração na proporção Ca/Si).</p>
Propriedades Mecânicas	<p>Perda de água e retração do material. Diminuição da umidade relativa no interior</p> <p>Alargamento do diâmetro dos poros, aumento da porosidade e da permeabilidade final do material.</p> <p>Redução da resistência final do material e aumento na capacidade de deformação de materiais cimentícios.</p> <p>Descolamento do cimento, pela retração, nas extremidades. Formação de caminho preferencial para penetração de água e escape de gases.</p>
Efeitos sinérgicos	<p>Efeitos na hidratação: melhora da hidratação inicial, porém menor grau de hidratação em idades avançadas, com menor resistência mecânica e maior porosidade.</p> <p>Diminuição da umidade relativa: em sinergismo, causa perda irreversível de água e forte retração.</p> <p>Ataque de íons: Alta temperatura de hidratação favorece a DEF. Decomposição de compostos em idades avançadas libera íons cálcio, sulfato e aluminatos.</p> <p>Pressão: Ambos agem na hidratação, aumentando o seu grau em idades iniciais e diminuindo em idades avançadas.</p>

Tabela 4.9 – Quadro resumo dos efeitos da pressão no cimento

Efeitos da Pressão	
Valores e limites	Pressão varia da ambiente até a pressão do grau geobárico. Pressão aumenta de acordo com a altura da coluna na profundidade do repositório (durante a colocação, em idades iniciais).
Principais efeitos	Alterações nas propriedades reológicas e na resistência mecânica. Alterações em parâmetros físico-químicos, como na umidade relativa interna, na cinética de reação com outros íons, etc.
Mineralogia	Aceleração da cinética de reações no cimento. Aumento da taxa de hidratação inicial e diminuição do tempo de pega. Aumento na umidade relativa interna pela compressão dos poros do cimento.
Propriedades Mecânicas	Descolamento do cimento nas extremidades. Formação de caminho preferencial para penetração de água e escape de gases. Aumento na resistência mecânica inicial, mas diminuição com o progresso da hidratação. Formação de micro-fissuras no material. Especialmente na interface com os agregados, em concreto e argamassa.
Efeitos sinérgicos	Carbonatação: é intensificada quando o material é exposto à pressão. Temperatura: aumento na retração do material. Ambos agem na hidratação, aumentando o seu grau em idades iniciais e diminuindo em idades avançadas.

Tabela 4.10 – Quadro resumo dos efeitos da penetração de água no cimento

Efeitos da Penetração de água	
Valores e limites	Depende do fluxo de água subterrânea no local de deposição.
Principais efeitos	Lixiviação: movimento de saída de compostos por lixiviação da pasta de cimento para a água subterrânea. Penetração de íons: movimento de entrada dos íons da água subterrânea no cimento:
Mineralogia	Lixiviação de cálcio: esgotamento da portlandita, diminuição da proporção Ca/Si do C-S-H. Penetração de íons: entrada de íons proveniente da água subterrânea e reações subsequentes.
Propriedades Mecânicas	Aumento na porosidade devido à perda da portlandita e ao processo de descalcificação do C-S-H. Diminuição do pH do meio, pela perda da portlandita e reação do OH ⁻ com outros íons; formação de compostos insolúveis.
Efeitos sinérgicos	Porosidade inicial: a penetração de água depende da porosidade inicial do cimento, ou seja, a proporção A/C, a receita utilizada para mistura e a utilização ou não de aditivos influenciam na penetração de água. Ataque de magnésio: perda do cálcio gera a sua substituição por íons magnésio no C-S-H e na portlandita. Ocorre a formação de M-S-H e de brucita, um composto insolúvel e que causa a diminuição do pH do meio. Ataque de cloreto: o cálcio livre na solução reage com o cloreto, formando sais e causando a diminuição do pH do meio.

Tabela 4.11 – Quadro resumo dos efeitos da penetração de íons no cimento

	Sulfato	Cloreto	Carbonato	Magnésio
Valores e limites	Concentração do íon na água subterrânea e concentração inicial no cimento.			
Principais efeitos	Formação de gipsita, etringita e/ou taumasita. Formação de etringita secundária (DEF).	Aumento na taxa de corrosão do aço em concreto. Formação de sais. Diminuição do pH do meio	Carbonatação da matriz de cimento. Reação dos compostos do cimento hidratado com o CO ₂	Formação de brucita e substituição do cálcio do C-S-H, formando uma fase não cimentícia, M-S-H.
Mineralogia	Consumo das fases AFm do cimento para formação de, principalmente, etringita. Diminuição na quantidade de portlandita. Perda do cálcio do C-S-H.	a) Ligação química: reação com fases AFm e AFt, formação de sais de Friedel e de Kuzel e de oxicloretos. b) Adsorção no C-S-H. c) Penetração como Íons livres pela água dos poros e aceleram a corrosão do aço.	Processo de carbonatação. Consumo de C ₂ S e C ₃ S, aceleração da cura. Formação de calcita: Consumo da portlandita e, em alta taxa, cálcio do C-S-H é consumido. Redução do pH do meio.	Perda da portlandita pela reação com o Mg ²⁺ e formação de brucita, insolúvel. Substituição Ca ²⁺ pelo Mg ²⁺ no C-S-H. Formação do M-S-H, fase não cimentícia.
Propriedades Mecânicas	Formação de gipsita: reduz o pH e a resistência mecânica. Formação de etringita: gera expansão e formação de microfissuras; perda de massa e de resistência mecânica. Formação de taumasita se CO ₂ presente: reação com C-S-H, perda de resistência e adesão	Formação de sal de Friedel pode bloquear os poros do cimento, retardando a penetração de cloreto. Exposição contínua a cloreto diminui a resistência mecânica do material.	Reação com a portlandita: bloqueio dos poros, aumento na densidade e diminuição da quantidade de água nos poros. Reação com C-S-H: aumenta as fraturas, o tamanho dos poros e a permeabilidade do material.	Precipitação da brucita reduz o pH do meio. Formação de uma camada enfraquecida de M-S-H. Aumenta a porosidade, leva à formação de fissuras.
Efeitos sinérgicos	Sulfatos + carbonato: Formação de taumasita. Gera um material não cimentício. Perda da resistência mecânica e de adesão. Sulfato + magnésio: Formação de etringita e de brucita. Diminuição drástica do pH do meio. Aumento na taxa de corrosão. Cloreto + carbonato: Ambos levam à diminuição do pH do meio. Aumento na penetração de cloreto e de carbonato. Aumento na taxa de corrosão de estruturas de aço. Cloreto + magnésio: A diminuição do pH do meio leva a maior penetração de cloreto			

4.6.1 Os efeitos do composto utilizado, da dosagem e sua composição

Além dos diversos tipos de cimento Portland disponíveis no mercado, o tipo de material utilizado (pasta de cimento, argamassa ou concreto), a relação água/cimento (A/C) e a utilização de aditivos podem alterar não só a hidratação e a estrutura do material como os efeitos de outros fatores ambientais no mesmo.

Sabe-se que quanto maior a relação A/C, maior será o grau de hidratação do cimento, uma vez que a água consegue penetrar no material e atingir uma maior quantidade de grãos anidros do cimento. No entanto, esse aumento na relação A/C proporciona um material mais poroso e menos resistente à penetração e ao ataque de agentes químicos agressivos.

KIM et al. (2014) apresentaram resultados do coeficiente de difusão de cloreto em amostras de argamassa de cimento confeccionadas com diferentes relações A/C. Com o aumento da relação A/C de 0,45 para 0,60, foi observado um aumento de 157% no coeficiente de difusão do cloreto. O coeficiente de difusão de umidade aumentou mais ainda, 266% maior para amostras com relação A/C de 0,60 em relação aquelas com relação A/C de 0,40 (KIM et al., 2014).

O mesmo resultado foi verificado por LIU et al. (2017), em que amostras de concreto com relação A/C maior apresentaram maior coeficiente de difusão de cloretos. No mesmo trabalho, os resultados indicaram que a menor relação água cimento diminui a profundidade de penetração do cloreto no concreto utilizado.

Em contrapartida, a maior relação A/C resulta em uma maior produção de compostos do cimento hidratado, como o C-S-H, aumentando a capacidade do cimento em reter e ligar-se com os íons cloreto, diminuindo a quantidade de cloreto livre que penetra no material (MANGAT e MOLLOY, 1995; CHEEWAKET et al., 2010; LIU et al., 2017).

A relação água/cimento também influencia na permeabilidade e na penetração de ar no material. Vários autores apresentaram trabalhos em que relataram o aumento da penetração de CO₂, de umidade ou de água conforme aumenta a relação A/C no material (KIM et al., 2014; LIU et al., 2017).

KIM et al. (2014) relatou um aumento da permeabilidade do ar, 192% maior em amostras com maior quantidade de água. Já LIU et al. (2017) relataram que uma maior relação A/C resultou em menor resistência à penetração do CO₂ atmosférico, tornando o concreto mais vulnerável ao ataque combinado de carbonatação e cloreto e que a menor relação A/C resultou em uma menor profundidade de carbonatação.

4.6.2 Efeitos sinérgicos da temperatura e pressão

A elevação da temperatura e da pressão afeta diretamente a cinética das reações químicas que ocorrem no cimento fresco e endurecido. Em idades iniciais, ambos os fatores melhoram a hidratação no cimento fresco. Porém em longo prazo – neste caso, longo prazo refere-se ao tempo para que o material endureça – altas temperaturas e pressões no cimento tendem a diminuir o grau de hidratação do material e, conseqüentemente, sua resistência e durabilidade (BRESSON et al., 2002; ZHOU e BEAUDOIN, 2003; JUPE et al., 2008; LEA e HEWLETT, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008; ZHANG et al., 2009; SCHERER et al., 2010; HELMI et al., 2016; HU et al., 2016).

HELMÍ et al. (2016) apresentaram resultados de amostras submetidas à cura em alta temperatura e pressão. Foi observado que esse tratamento resultou em maior resistência mecânica após 7 dias, porém menor resistência em 28 dias. O autor sugere que ocorreu a propagação de micro-fissuras após os 28 dias, o que diminuiu a resistência do material.

A umidade relativa (U.R.) interna do cimento também se altera com a alteração da temperatura e da pressão. Enquanto que o aumento da temperatura diminui a U.R., o aumento da pressão causa o aumento da mesma. A queda da U.R. pode levar a retração autógena do material, com a formação de microfissuras e de um caminho preferencial no cimento. A retração é favorecida quanto o material está exposto a altas temperaturas e desfavorecida quando em alta pressão (BAŽANT, 1982; LURA et al., 2003; JENNINGS, 2008; POYET, 2009; BRUE et al., 2012; WYRZYKOWSKI e LURA, 2014; BRUE et al., 2017).

O efeito da temperatura na composição mineralógica do cimento é um tema de grande interesse na comunidade internacional. A decomposição química dos compostos do cimento pode resultar até na completa decomposição do material, quando exposto a temperaturas muito altas (cerca de 1200°C). Porém em temperaturas menores, pode ocorrer a decomposição da etringita em metaetringita (entre 50-100°C) e a formação de fases AFm e C-S-H. Esse processo libera íons sulfato para a solução dos poros, influenciando as reações que ocorrem no ataque de sulfatos. Outro efeito da temperatura na mineralogia do material são as alterações na solubilidade dos compostos das fases AFm e AFt e a formação de C-S-H cristalino. Esses efeitos liberam ou retém diferentes íons presentes na solução dos poros, alterando a concentração dos íons, a reatividade da solução e até o pH

do meio. (DICKSON et al., 2004; SHIMADA e YOUNG, 2004; ZHOU et al., 2004; BLANC et al., 2010a, 2010b).

4.6.3 Efeitos sinérgicos dos diferentes íons

A Influência no ataque de cloretos

Como discutido na sessão 4.4.2, a penetração de íons cloreto leva a importantes alterações nos materiais cimentícios. No entanto, a penetração de cloreto raramente ocorre como um evento único, estando associado à penetração de outros íons como sulfato, magnésio e cálcio e com a penetração de água.

Recentemente, diversos autores estudaram os efeitos do cátion associado ao cloreto no ataque a diversas estruturas de cimento, especialmente o concreto pelo seu efeito corrosivo. Como já discutido anteriormente, o cloreto que penetra no material de cimento hidratado pode se ligar quimicamente às fases AFm do cimento, ser adsorvido nas lâminas de C-S-H ou permanecer na forma de íons livres. Essa última forma é a responsável pela movimentação do cloreto nos poros do cimento e pela profunda penetração desse íon, causando a corrosão em armaduras de aço em concreto armado (OGIRIGBO e UKPATA, 2017).

Outros íons presentes na solução têm influência direta na forma em que o cloreto se encontra no cimento, uma vez que pode alterar as propriedades físico-químicas do sistema, competir com os íons cloreto na adsorção nas lâminas de C-S-H ou reagir quimicamente com outros ligantes do cloreto, diminuindo sua disponibilidade.

Na presença de íons sulfato, o cloreto tende a estar na forma livre na pasta de cimento, pois as fases AFm tendem a reagir com o sulfato mais facilmente do que com o cloreto, reduzindo a quantidade de cloreto ligado como fase cloroaluminato. Além disso, os sítios de adsorção do C-S-H tendem a adsorver melhor o sulfato do que o cloreto, reduzindo a quantidade de cloreto adsorvido (JAKOBSEN et al., 2016).

Quando ocorre a penetração de cátion magnésio, este reage com a portlandita para formar a brucita, $Mg(OH)_2$, um material insolúvel que precipita no material. A formação de brucita é expansiva e ocasiona o aumento da porosidade no material. Além disso, a liberação de Ca^{2+} reduz a concentração de hidróxidos no meio, uma vez que os íons reagem para formar novamente portlandita (DE WEERDT et al., 2015). Vê-se a sequência de reações nas equações 4.6-1, 4.6-2 e 4.6-3.

Na prática, a reação de formação de brucita consome duas moléculas de OH^- , diminuindo o pH da solução dos poros do cimento hidratado. Dessa forma, diminui a quantidade de íons OH^- na solução e o pH do meio, o que libera alguns desses íons que estão adsorvidos nas lâminas do C-S-H e libera sítios para adsorção do cloreto na lâmina do C-S-H e diminui a quantidade de cloreto livre na solução dos poros. (DE WEERDT et al., 2015).

De forma análoga, a penetração de cátion cálcio produz o mesmo efeito. Ocorre a reação com íons hidroxila e diminuição do pH do meio (equação 4.6-1), aumentando a quantidade de íons cloreto adsorvidos no C-S-H pelo mesmo mecanismo descrito para o magnésio (DE WEERDT et al., 2015).

No entanto, se a penetração de magnésio resultar na formação do M-S-H, uma menor quantidade de cloreto se liga quimicamente ou se adsorve nessa zona do material. Isso ocorre por causa da diminuição do pH no local e da perda de C-S-H para formação do M-S-H, que não tem a mesma capacidade de adsorção de íons, deixando-os livre na solução dos poros do material e aumentando a taxa de corrosão das estruturas metálicas (JAKOBSEN et al., 2016).

A presença de íons cloreto e carbonato em concretos é motivo de preocupação em todo o mundo devido aos efeitos desses dois íons na estrutura de aço do material. Ambos podem acelerar a corrosão do aço em concreto reforçado e, analogamente, nas estruturas de aço em repositórios de rejeitos radioativos (LIU et al., 2017).

GALAN et al. (2015) apresentaram resultados em que o hidroxicloreto de cálcio ($3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), formado durante o ataque de íons cloreto, não é estável na presença de carbonatos, ocorrendo a carbonatação do material com a formação de calcita. Outros autores indicaram que a carbonatação, ao reduzir o pH do meio, diminui a estabilidade dos sais formados durante o ataque de cloreto, como os sais de Friedel e de Kuzel (SURYAVANSHI e NARAYAN SWAMY, 1996; GALAN et al., 2015; JANG et al., 2016; LIU et al., 2016; YE et al., 2016).

Nos últimos anos, vários trabalhos foram realizados com o intuito de se compreender a interação dos íons carbonato e cloreto no ataque a materiais cimentícios.

Vários autores indicaram aumento na proporção entre os cloretos na forma livre em materiais expostos a carbonatação, causada pela liberação do cloreto ligado a fases AFm, e aumentando a concentração de cloreto livre na fronteira de carbonatação. O resultado disto é um aumento significativo no risco de corrosão induzida por cloreto em estruturas de aço (BACKUS et al., 2013; LEE et al., 2013; RAMEZANIANPOUR et al., 2014; YE et al., 2016).

Por outro lado, outras pesquisas indicaram que a presença de íons cloreto diminuiu a profundidade da carbonatação em amostras expostas aos dois íons simultaneamente (KUOSA et al., 2014; LIU et al., 2016). LIU et al. (2016) avaliaram os efeitos da carbonatação na penetração de cloreto e os efeitos dos íons cloreto na profundidade de carbonatação de concretos expostos a ambos os íons, em ordens distintas. Foi observado que em amostras submetidas primeiramente a carbonatação e posteriormente ao ataque de cloreto, a calcita preencheu parcialmente os poros na superfície do material e diminuiu a penetração posterior de cloreto. Por outro lado, a formação de calcita diminuiu o pH do meio e aumentou a região em que o cloreto penetra de forma livre (não ligado quimicamente ou adsorvido), atingindo regiões internas do material (LIU et al., 2017; WANG et al., 2017). LIU et al. (2017) e WANG et al. (2017) observaram também que a capacidade do cloreto se ligar aos compostos do cimento hidratado diminuiu em amostras carbonatadas, devido à diminuição da quantidade desses compostos pela reação com o carbonato ou pela diminuição do pH.

No mesmo estudo, amostras foram previamente expostas a cloreto e depois expostas a ambientes propícios à carbonatação. No entanto, quando as amostras são expostas primeiramente ao cloreto e depois a ambientes propícios a carbonatação, foi observado que a profundidade de carbonatação diminuiu nessas condições e que o pH da solução dos poros se manteve mais alto. Isso indica que há um efeito sinérgico entre esses dois íons, atrasando o processo de carbonatação (LIU et al., 2017; WANG et al., 2017)

A lixiviação de cálcio do material quando exposto a penetração de água leva a um aumento na penetração de cloreto no material. CHOI e YANG (2013), apresentaram resultados de amostras submetidas à lixiviação e à penetração de cloreto. Foi observado que o coeficiente de difusão de cloreto nas amostras submetidas à lixiviação aumentou entre dois a cinco vezes durante a lixiviação (CHOI e YANG, 2013)

HEISIG et al. (2016) apresentaram resultados referentes à absorção de fluidos e ao transporte de gases em materiais cimentícios. Observou-se que a formação de hidroxícloreto de cálcio diminuiu o transporte de ar e a absorção de fluidos. Amostras

expostas a altas concentrações de cloreto apresentaram menor capacidade de transporte, causada pelo bloqueio ou preenchimento dos poros pela formação do hidroxicloreto de cálcio. Esses resultados indicam que em altas concentrações de cloreto, as reações químicas do cloreto são um fator dominante na vida útil do material, ao invés do transporte de cloreto para corrosão do aço. Em baixas concentrações de cloreto de cálcio, observou-se a lixiviação de portlandita do cimento, causando aumento na porosidade e no transporte de materiais. (HEISIG et al., 2016)

Efeitos na corrosão de estruturas de aço

É conhecido na literatura que a corrosão do aço em estruturas de concreto é iniciada pelo processo de carbonatação da matriz do cimento e pela penetração de íons cloreto no material (YANG et al., 2003; CASTELLOTE et al., 2008; SONG et al., 2008; KWON e SONG, 2010).

A carbonatação observada no cimento hidratado quando em contato com CO_2 atmosférico ou dissolvido na água subterrânea pode alterar o pH do meio, diminuindo a sua alcalinidade. A substituição completa da portlandita pela calcita causaria uma diminuição do pH de cerca de 12,4 (em equilíbrio com Ca(OH)_2), para cerca de 8,4 (em equilíbrio com o CaCO_3). Ainda que isso seja improvável de ocorrer mesmo em situações extremas, a carbonatação parcial da pasta de cimento causa uma alteração da condição apassivadora do cimento para uma condição propícia à corrosão (LANGTON et al., 2015).

Se a carbonatação ocorrer em um material que esteja exposto a íons cloreto, esses podem iniciar o processo de corrosão, que aumenta com a diminuição do pH do meio. Além dos íons cloreto, o peróxido de hidrogênio produzido durante a radiólise da água também aumenta o potencial de oxidação do meio e a corrosão de materiais de aço (LANGTON et al., 2015).

Influência no ataque de sulfatos

Quando o cimento está exposto a soluções químicas agressivas, muitas vezes o sulfato está acompanhado de outros íons agressivos. Dois dos processos que desempenham importante papel na durabilidade de materiais cimentícios são o ataque de sulfato e o ataque de cloreto. Quando ocorrem simultaneamente, a tendência é que o ataque de cloreto sobressaia ao de sulfato.

Estudos indicam que, em alguns tipos de cimento, há um aumento na resistência ao ataque de sulfato nessas condições. Isso pode ser atribuído à formação das fases cloroaluminato, que reduzem a quantidade de etringita formada. Isso ocorre porque os íons cloreto se difundem muito mais rapidamente na matriz cimentícia do que os íons sulfato, alcançando as regiões mais internas do cimento antes do sulfato. Dessa forma a reação com o sulfato é menor devido à menor quantidade de compostos hidratados do cimento (MAVROPOULOU et al., 2016).

Além disso, a solubilidade da etringita na presença dos íons cloreto é três vezes maior do que a solubilidade em solução aquosa, diminuindo a sua precipitação (ZUQUAN et al., 2007).

O estudo de MAVROPOULOU et al. (2016) mostrou que a expansão em argamassas submetidas à ação exclusiva de sulfato é maior do que a observada em amostras submetidas à ação conjunta de sulfato e cloreto, indicando que a presença do cloreto inibiu o ataque de sulfato externo, com a formação do sal de Friedel, mais estável, em detrimento da etringita.

JAKOBSEN et al. (2016), em seu estudo mostraram a influência dos demais íons no ataque de sulfatos. A penetração de sulfatos, que normalmente resulta na formação de gipsita e etringita, combinado com a presença de íons carbonato, causa a formação de taumasita, de acordo com a reação representada na equação 4.6-4.

A presença de magnésio pode liberar íons sulfato para que aconteça a formação de etringita secundária. A liberação de sulfato se dá devido à formação da fase M-S-H quando ocorre a substituição dos íons cálcio pelo magnésio no C-S-H. A fase M-S-H não adsorve os íons sulfato, ao contrário do C-S-H, o que os libera para reagir com as demais fases da pasta de cimento hidratado (JAKOBSEN et al., 2016).

Efeitos na porosidade e nos tipos de poro

Várias reações que ocorrem no cimento endurecido são capazes de alterar a estrutura dos poros e a porosidade do material. Isso pode ocorrer pela formação de produtos que preenchem os poros existentes no material ou que causem a expansão desses poros e a formação de micro-fissuras e fraturas.

JAKOBSEN et al. (2016), mostraram que concretos expostos à água do mar apresentaram uma crosta de calcita em sua superfície. Essa calcita formada diminuiu a formação do M-S-H, indicando que a calcita pode prevenir a formação desse material dentro da pasta de cimento, o que ocasiona perda de resistência e coesão do material.

O mesmo estudo indicou uma zona rica em magnésio na superfície do material, com profundidade de cerca de 1-3 mm. Essa zona rica em magnésio era formada principalmente por M-S-H e foi acompanhada de um severo processo de lixiviação e descalcificação, pela perda do cálcio do C-S-H.

4.6.4 Efeitos sinérgicos da radiação

A sinergia entre os fatores radiação e penetração de íons é um exemplo da complexidade de se avaliar como esses fatores atuam em conjunto. Avaliar o comportamento do cimento nessas condições requer conhecer a termodinâmica das reações envolvidas, conhecer quais fatores vão atuar primeiro e qual deles será mais relevante em cada caso.

A irradiação pode causar a diminuição da quantidade de portlandita presente no cimento, causando assim a liberação de íons cálcio que, em contato com outros produtos da radiólise da água, podem formar o peróxido de cálcio octahidratado. Quando em contato com a água subterrânea e, conseqüentemente, com outros íons, a portlandita pode, no entanto, reagir com outros íons e formar uma série de outros compostos.

Um exemplo disso é a carbonatação, reação onde a portlandita reage com CO₂ dissolvido na água (equação 4.6-5), conforme reação representada na equação 4.6-6. A liberação de íons cálcio e hidróxidos estão representadas na equação 4.6-7.

Vários autores na literatura apontam que a irradiação favorece a carbonatação dos materiais à base de cimento. VODAK et al. (2005) e BAR-NES et al. (2008) identificaram um aumento na formação de calcita em amostras irradiadas com doses acumuladas acima de 1 MGy até 10 MGy (VODÁK et al., 2005; BAR-NES et al., 2008).

Em estudos posteriores, VODAK et al. (2011) apontaram a formação de micro fraturas como uma das causas da maior formação de calcita na pasta de cimento irradiado.

Essas micro-fraturas são formadas como efeito da radiólise da água e favoreceram a penetração de CO_2 no material, favorecendo a carbonatação (VODÁK et al., 2011)

Outro efeito sinérgico importante foi observado por SOMMERS (1969). Em seu trabalho, amostras de concreto imersas em água deionizada foram expostas à irradiação gama por até 9 anos. Foi observado que o efeito combinado da lixiviação e da radiação diminuiu a resistência mecânica das amostras em cerca de 30%.

4.6.5 Influência de cada fator em possíveis falhas no cimento

O presente trabalho identificou três principais causas que podem levar à falha na barreira artificial de cimento em um *borehole* para deposição de rejeitos radioativos. São elas: a) Formação de um Caminho Preferencial; b) Perda de Resistência e Coesão; e c) Corrosão das Estruturas Metálicas. Essas três causas de falha no cimento podem ser resultado de um ou mais fatores. Para tentar elucidar o comportamento do cimento em longo prazo, foi elaborado um mapa conceitual de falhas no cimento. A Figura 4.7 apresenta o esquema geral desse mapa e a Figura 4.8 e a Figura 4.9 apresentam detalhes dos efeitos de cada fator de exposição e como eles podem levar às falhas no ambiente do repositório. A Tabela 4.12 e a Tabela 4.13 apresentam uma legenda para o mapa conceitual proposto neste trabalho

Este mapa conceitual é a principal contribuição do trabalho de modelagem realizado neste trabalho. Ele descreve as possíveis interações, ou sinergia, que ocorrem entre os diversos fatores ambientais considerados relevantes para o processo de deterioração das barreiras artificiais em um repositório para rejeitos radioativos. Com este mapa, será possível fazer uma modelagem completa do sistema de deposição, incluindo a modelagem matemática dos processos envolvidos na degradação do cimento, permitindo que os futuros trabalhos de análise de segurança das instalações para deposição dos rejeitos incluam todas as barreiras artificiais. Atualmente, as barreiras constituídas de cimento, na falta de conhecimento sobre seu comportamento em longo prazo, são, simplesmente, e conservadoramente, excluídas da avaliação, como se não existissem ou tivessem sido totalmente destruídas. Usando a linguagem empregada na avaliação de segurança do conceito BOSS de deposição de fontes seladas da IAEA: “nenhum crédito é dado às barreiras constituídas de cimento, no isolamento do rejeito radioativo depositado no repositório.”

Figura 4.8 – Detalhamento dos efeitos de cada fator no mapa conceitual de Falhas no Cimento.

Obs.: As caixas identificadas por códigos estão descritas nas Tabelas 4.12 e 4.13

Tabela 4.12 –Legenda dos efeitos de cada fator identificado no Mapa

ID	Descrição
A1	Cristalização do C-S-H e polimerização das cadeias. Em longo prazo, ocorre naturalmente no cimento hidratado. A cristalização e polimerização da cadeia do C-S-H leva à formação de uma menor proporção Ca/Si e a sua descalcificação.
A2	Perda de água em longo prazo. A perda de água do material cimentício hidratado em longo prazo ocorre pela contínua reação de hidratação com os grãos remanescentes do cimento anidro. Com a perda de água, ocorre a diminuição da umidade relativa interna do cimento e a retração autógena do cimento.
A3	Reações Álcalis Agregado. São classificadas em três tipos: a) Reação sílica-álcali; b) reação álcali-silicato; e c) reação álcali-carbonato. Alteram a formação dos compostos durante a hidratação, formando fissuras na interface entre a pasta de cimento e o agregado e a expansão do material. Forma um caminho preferencial.
B1	Radiólise da Água. A radiólise é a decomposição química da água e forma radicais e espécies químicas muito reativas. Esse processo consome a portlandita, altera as concentrações das fases do cimento e aumenta a perda de água pela formação de gases hidrogênio e oxigênio.
B2	Efeitos da Irradiação no Aumento da Temperatura. A absorção da energia de radiação pelo material causa um aumento na temperatura do mesmo. A taxa de aumento e o valor total dependem do tipo de radiação que atinge o material, da atividade da fonte de radiação e da dose acumulada.
B3	Efeitos da Irradiação no Aumento da Pressão. A decomposição da água gera gases hidrogênio e oxigênio, que se acumulam nos poros do material e nas imediações, aumentando a pressão exercida pelos gases no cimento.
C1	Alterações na solubilidade das fases. As alterações na solubilidade dos compostos causadas pelo aumento da temperatura no material têm efeito importante na fase C-H-S. Estudos indicam que o aumento da temperatura aumenta a estabilidade de compostos com proporção cálcio/sílica mais baixa, favorecendo a saída de cálcio para a solução dos poros.
C2	Decomposição química das fases. A decomposição química das fases do cimento pelo aumento da temperatura ocorre em altas temperaturas (acima de 100°C, para o C-S-H, entre 450-500°C para a portlandita, e entre 700-900°C para a calcita). No entanto, alterações nas fases ocorrem em temperaturas mais baixas. Ocorrem alterações estruturais a 50°C da etringita e do C-S-H.
C3	Perda de água por secagem. Entre 30 e 120°C, a água livre e a água combinada dos materiais cimentícios são perdidas. Essa perda de água é causada pela diminuição da umidade relativa e causa a retração do material.
C4	Alterações na cinética das reações químicas. A temperatura altera a cinética das reações químicas. Durante a hidratação, a taxa de reação é mais alta, porém o grau de hidratação final é menor. Ocorre o favorecimento de outras reações, como a DEF secundária.

ID	Descrição
C5	Efeitos da Temperatura no Aumento da Pressão. O aumento da temperatura causa a evaporação de água, aumentando a pressão exercida por gases no cimento.
D1	Densificação do Material. Densificação pela pressão exercida no material causa perda de água, pela diminuição do espaço, a retração e alterações nas lâminas do C-S-H.
D2	Alterações na cinética das reações químicas. Ocorre a aceleração da cinética das reações. Durante a hidratação, a taxa de reação é mais alta e o tempo de pega menor. O grau de hidratação final, porém, é menor. Algumas reações são intensificadas, como a carbonatação e a retração
E1	Lixiviação de compostos. A lixiviação pela penetração de água no cimento leva ao esgotamento da quantidade de portlandita e à descalcificação do C-S-H. A lixiviação de cálcio é um dos principais fatores de degradação do cimento exposto à água. Ocorre a diminuição do pH do meio e a formação de compostos insolúveis.
E2	Penetração de íons agressivos. Em águas subterrâneas, ocorre a penetração dos íons presentes nessa água. A penetração de íons leva a diversas reações químicas no material.
F1	Reações com as fases do cimento. As reações de diversos íons com as fases presentes no cimento podem causar a perda de cálcio, com o consumo de portlandita e a descalcificação do C-S-H e alterações na composição mineralógica do cimento. A penetração de sulfato gera etringita, gipsita e taumasita e causa expansão do material e a formação de micro fissuras. A penetração de cloreto aumenta a taxa de corrosão dos metais e altera a porosidade do material. A penetração de carbonato gera calcita e alterações na porosidade e na permeabilidade. A penetração de magnésio causa a formação de brucita e da fase C-S-H, diminuindo drasticamente o pH do meio, aumentando a porosidade e enfraquecendo o cimento.
F2	Adsorção nas fases do cimento. Alguns íons que penetram no cimento podem ser adsorvidos nas fases do cimento, especialmente no C-S-H. Íons cloreto e carbonato podem ser adsorvidos nas lâminas do C-S-H, carregadas positivamente, liberando íons OH ⁻ para a solução. Já cátions como magnésio e sódio podem substituir os íons cálcio, liberando-os para a solução e gerando fases enfraquecidas.
F3	Penetração no material como íons livres. A penetração de íons livres no material altera a composição da solução dos poros e causa, principalmente, o aumento da corrosão da estrutura metálica, especialmente os íons cloreto e carbonato.

Tabela 4.13 – Legenda dos conectores do Mapa

ID	Descrição
1	Perda de água em longo prazo, diminuição da U.R.
2	Perda de água pela decomposição da água causada pela radiólise.
3	Perda de água por secagem, quando submetido a altas temperaturas.
4	Perda de água pela densificação do material. Alta pressão pode aumentar a U.R.
5	Reações Álcis Agregado alteram a composição do cimento.
6	Radiólise da água gera gases e radicais reativos. Aumento da Carbonatação
7	Decomposição química em altas temperaturas. Mais importante acima de 100°C.
8	Diminuição do grau de hidratação em longo prazo. Favorecimento de reações deletérias, como a formação de etringita secundária.
9	Alteração micro estrutural pela densificação do C-S-H.
10	Diminuição do grau de hidratação em longo prazo. Favorecimento da carbonatação.
11	Lixiviação de compostos e perda de cálcio. Formação de fases como brucita e M-S-H.
12	Penetração de íons, reação com os compostos do cimento hidratado.
13	Consumo da portlandita durante a radiólise. Formação de compostos de cálcio intermediários, como o peróxido de cálcio octahidratado.
14	Decomposição da portlandita a 500°C. Alterações em outras fases alteram a sua quantidade
15	Lixiviação de cálcio da portlandita. Causa diminuição do pH do meio
16	Reações que consomem portlandita. Ataque de sulfato, cloreto e magnésio.
17	Cristalização do C-S-H. Alterações na proporção Ca/Si.
18	Alterações na solubilidade de fases cristalinas e do C-S-H. Perda de cálcio
19	Perda de água causa retração das lâminas do C-S-H. Alterações na proporção Ca/Si.
20	Diminuição de cálcio na água dos poros. Alterações na proporção Ca/Si do C-S-H.
21	Substituição de íons cálcio do C-S-H. Descalcificação do material.
22	Perda de água do material. Leva à retração e formação de fraturas e fissuras.
23	Alterações nas fases do cimento. Leva à perda de resistência e coesão, formação de fraturas e fissuras e alterações na porosidade.
24	Perda de portlandita. Causa a diminuição do pH e alterações nos poros e porosidade.
25	Descalcificação do C-S-H. Diminui o pH e causa alterações nos poros e porosidade.
26	Penetração de cloreto e carbonato aumenta a taxa de corrosão das estruturas metálicas.

ID	Descrição
<hr/>	
27	Alterações nas fases do cimento pelas reações com a portlandita e a descalcificação do C-S-H. Formação de etringita, calcita, brucita, entre outros.
28	Retração causada pela perda de água do material.
29	Perda de água causa a formação de fraturas e fissuras.
30	Alterações nas fases do cimento geram alterações volumétricas e a formação de fraturas e fissuras.
31	Alterações nas fases do cimento geram alterações volumétricas e alterações na estrutura dos poros e na porosidade total.
32	Perda de cálcio da portlandita altera a porosidade pela formação de produtos expansivos.
33	Descalcificação do C-S-H altera a porosidade pela formação de produtos expansivos.
34	Diminuição do pH do meio pela perda de cálcio e de íons hidróxido
35	Diminuição do pH do meio pela perda de cálcio e de íons hidróxido
36	A retração do cimento causa o descolamento do material da formação geológica e do encamisamento de aço, formando um caminho preferencial para penetração de água e escape de gases.
37	A formação de fraturas pode levar à formação de caminho preferencial no interior do material.
38	A formação de fraturas e fissuras leva ao enfraquecimento do cimento e à conseqüente perda de coesão e de resistência.
39	Alterações nas fases do cimento podem levar à perda de resistência e de coesão pela formação de fases não cimentícias (como o M-S-H)
40	O aumento no tamanho dos poros e da porosidade total do cimento leva à perda de resistência e coesão.
41	O aumento no tamanho dos poros e da porosidade total do cimento também leva à maior penetração de íons que causam a corrosão das estruturas metálicas
42	A diminuição do pH do meio leva ao aumento na corrosão das estruturas metálicas pois o cimento perde a sua capacidade de atuar como um apassivador da corrosão.

PARTE B – ENSAIOS EM LABORATÓRIO

4.7 Ensaios de Hidratação e Irradiação de pasta de cimento

Corpos de prova de cúbicos de pasta de cimento foram confeccionados, expostos a cura por imersão por diferentes períodos e, após a cura, submetidos à irradiação por doses acumuladas máximas de 10 MGy (o tempo de cura escolhido para os ensaios de irradiação foi o de 7 dias). Neste ensaio, os corpos de prova foram confeccionados com cimento Portland tipo V (CPV-ARI), de Alta Resistência inicial. Após os ensaios, a resistência mecânica, por ensaio de resistência à compressão axial, e a composição mineralógica, por DRX e TG, foram avaliadas. Os resultados estão apresentados nas próximas sessões.

4.7.1 Análise dos efeitos do tempo de cura

Os efeitos do tempo de cura na resistência mecânica e na mineralogia dos corpos de prova estão apresentados abaixo. Na Tabela 4.14 e na Figura 4.10, estão apresentados os resultados do ensaio de ruptura dos corpos de prova mantidos em cura por 1, 3, 7 ou 28 dias. Foram rompidos quatro corpos de prova em cada idade de hidratação.

A análise quantitativa das fases presentes no material foi realizada pelo método de Rietveld, após as medidas de DRX realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A Figura 4.11 apresenta o resultado do refinamento da amostra com 7 dias de hidratação, apenas como exemplo do refinamento. A linha azul representa o difratograma obtido experimentalmente, a linha vermelha o difratograma simulado resultante do refinamento e a linha cinza a diferença entre o difratograma experimental e o simulado. Os parâmetros para R_{wp} e GOF dessa amostra foram, respectivamente, 8,1 e 3,3, o que indica que o refinamento realizado foi de boa qualidade.

Tabela 4.14 – Resistência mecânica dos corpos de prova com diferentes tempos de cura.

Tempo de cura	Resistência Mecânica (MPa)		
	Média	n (amostras)	Desvio Padrão
1dia	43	4	5,0
3dias	50	4	4,6
7dias	64	4	4,5
28dias	61	4	10,2

Figura 4.10 – Resistência mecânica dos corpos de prova com diferentes tempos de cura.

Figura 4.11 – Difratograma experimental e simulado da amostra 04 pelo método de Rietveld.

Os resultados da análise quantitativa estão apresentados na Tabela 4.15 e na Figura 4.12. As quantidades de C_4Af não apresentaram grandes diferenças entre as amostras e não estão apresentadas nos resultados. Os resultados são a média de 3 amostras, com o erro apresentado sendo o desvio padrão da média das 3 análises.

Tabela 4.15 – Porcentagem, em massa, das fases após refinamento Rietveld de amostras após cura de 1, 3, 7 e 28 dias.

Tempo de cura	% em massa (média $\pm$ desvio padrão – média de 3 amostras)				
	Portlandita	Calcita	Etringita	C-S-H	C3S + C2S
1 dia	15 $\pm$ 2	16 $\pm$ 4	14 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	29 $\pm$ 1
3 dias	18 $\pm$ 3	14 $\pm$ 5	16 $\pm$ 2	11 $\pm$ 1	26 $\pm$ 1
7 dias	19 $\pm$ 2	15 $\pm$ 3	15 $\pm$ 2	12 $\pm$ 1	25 $\pm$ 1
28 dias	21 $\pm$ 3	17 $\pm$ 5	17 $\pm$ 2	12 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1

Figura 4.12 – Porcentagem, em massa, das fases nas amostras após cura de 1, 3, 7 e 28 dias.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão apresentaram um erro relacionado ao desvio padrão muito alto. Essa alta variabilidade nos resultados de resistência à compressão de corpos de prova de pasta de cimento foi reportada em outras publicações do mesmo grupo de estudo (FERREIRA et al., 2009). No estudo referido, foi constatada uma variação muito grande nos resultados de resistência mecânica de corpos de prova de pasta de cimento e concluiu-se que essa alta variabilidade é intrínseca da pasta de cimento. Dessa forma, as avaliações realizadas neste trabalho nos fornecem apenas um resultado para apoio aos demais ensaios.

Foi observado que, apesar da alta variabilidade, a resistência mecânica dos corpos de prova aumenta com o aumento do tempo de cura. O cimento tipo V (CPV-ARI) é um tipo de cimento com maior finura e que atinge altas resistências nos primeiros dias de cura. Assim, após 7 dias, a resistência observada já alcançou o seu patamar máximo.

Os resultados obtidos nessa parte experimental do trabalho condizem com o esperado para a evolução do cimento Portland Tipo V ARI. Quanto ao seu tempo de hidratação, foi verificado que a hidratação está em um estado avançado após 7 dias de cura úmida, como esperado. A resistência mecânica dos corpos de prova de pasta de cimento aumentou com o tempo de cura, até atingir a máxima após os 7 dias, assim como a análise mineralógica mostrou que os compostos do cimento anidro foram consumidos em até 7 dias, até atingirem concentrações estáveis no material.

Os resultados de DRX corroboram esses resultados. Foi observado o aumento progressivo da hidratação nas amostras que ficaram em cura por 7 e 28 dias em comparação àquelas que ficaram em cura por 1 ou 3 dias. O progresso da hidratação foi observado pela diminuição na quantidade de compostos relacionados ao cimento anidro (C_3S e C_2S) e pelo aumento na quantidade dos compostos do cimento hidratado, como a portlandita e o C-S-H.

4.7.2 Análise dos efeitos da irradiação

Todos os corpos de prova submetidos à irradiação foram deixados em cura por imersão por 7 dias. Após a cura, foram expostos a um campo de radiação gama até acumular a dose desejada. O tempo para este acúmulo de dose variou de 1 mês (corpos de prova com doses acumuladas de 1 MGy) até 8 meses (doses acumuladas de 10 MGy). Devido ao tempo de espera na câmara de irradiação, as análises nesses corpos de prova foram realizadas em diversas etapas.

Primeiramente, os corpos de prova com doses acumuladas de até 3 MGy foram rompidos, para ensaio de resistência mecânica, e analisados quanto à sua composição mineralógica por DRX, no LNLS, em tempo de feixe de linha liberado para esse projeto, via edital específico.

O restante dos corpos de prova irradiados, com doses acumuladas de até 10 MGy, foi analisado posteriormente no LNLS pela colaboração com os pesquisadores do local. A diferença de tempo foi de 6 meses entre uma análise e outra. Em ambos os casos, foi analisada uma amostra de referência (com 0 MGy de dose acumulada) que ficou

armazenada durante o mesmo tempo no laboratório, em condições ambientes. Nesses ensaios, foram analisadas amostras do centro e da superfície de cada corpo de prova.

Os corpos de prova remanescentes do ensaio de irradiação que não foram avaliados no LNLS foram, posteriormente, analisados no KIT, por meio de DRX e TG. Nesses ensaios, foi analisado um perfil de alterações no corpo de prova, sendo este dividido em três profundidades. Amostras mais próximas à superfície foram nomeadas de 0-4mm, intermediárias de 4-8mm e da região central do corpo de prova de 8-12mm.

A Tabela 4.16 resume as análises realizadas no LNLS e no KIT, com diversos tipos de amostras em diversas doses acumuladas. C-S são amostras de centro e da superfície, enquanto perfil são amostras de diferentes profundidades dos corpos de prova.

Tabela 4.16 – Síntese das análises realizadas em amostras irradiadas.

Local	Análises	0 MGy	1 MGy	2 MGy	3 MGy	4 MGy	5 MGy	8 MGy	10 MGy
IPEN	R.M.	Sim	Sim	Sim	Sim				
LNLS-1	DRX	C-S	C-S	C-S	C-S				
LNLS-2	DRX	C-S	C-S	C-S	C-S	C-S		C-S	C-S
KIT 01	DRX	C-S				C-S			C-S
	TG	C-S	C-S	C-S	C-S	C-S		C-S	C-S
KIT 02	DRX	Perfil			Perfil	Perfil	Perfil	Perfil	Perfil
	TG	Perfil			Perfil	Perfil	Perfil	Perfil	Perfil

Os resultados dos ensaios de ruptura por compressão axial dos corpos de prova irradiados estão apresentados na Tabela 4.17 e na Figura 4.13. Foram rompidos quatro corpos de prova em cada dose de irradiação. É possível concluir que, apesar da alta variabilidade observada, após acumular 3 MGy de dose de radiação, os corpos de prova apresentaram menor resistência mecânica.

Tabela 4.17 – Resistência mecânica dos corpos de prova expostos à irradiação.

Dose de Radiação (MGy)	Resistência Mecânica (MPa)		
	Média (n=4)	n (amostras)	Desvio Padrão
0	64	4	4,5
1	65	3	12,0
2	74	3	8,6
3	53	3	0,7

Figura 4.13 – Resistência mecânica dos corpos de prova expostos à irradiação.

Assim como na análise do tempo de cura dos corpos de prova, foi observada uma alta variabilidade no resultado de resistência mecânica dos corpos de prova irradiados. Apesar disso, foi possível observar que os corpos de prova irradiados com doses acumuladas de até 2 MGy apresentaram resistência mecânica semelhante aos corpos de prova não irradiados. Já os que foram irradiados por 3 MGy apresentaram resistência mecânica menor, sendo comparado àqueles que ficaram em cura por apenas 3 dias.

A queda na resistência mecânica em amostras submetidas à irradiação também foi observada por diversos autores na literatura (SOMMERS, 1969; VODÁK et al., 2005; BAR-NES et al., 2008; LOWINSKA-KLUGE e PISZORA, 2008; KITSUTAKA e MATSUZAWA, 2010). A dose acumulada neste trabalho, no entanto, foi mais baixa que a maioria das doses aplicadas em diversas publicações. SOMMERS (1969) avaliou a diminuição da resistência mecânica em amostras de concreto expostas à radiação gama com doses acumuladas entre 100 e 1000 MGy. LOWINSKA-KLUGE e PISZORA (2008) reportaram danos progressivos em amostras submetidas a doses de 68 MGy (menor dose usada neste trabalho).

O trabalho apresentado por KITSUTAKA e MATSUZAWA (2010) expôs corpos de prova de argamassa de cimento a doses de radiação de entre 4 e 13 MGy, não observando alterações na resistência mecânica, apenas na resistência coesiva do material.

VODÁK et al. (2005), no entanto, observou a diminuição na resistência de amostras de concreto expostos a doses de 0,5 MGy. BAR-NES et al. (2008) também obtiveram resultados semelhantes, com a diminuição da resistência mecânica em amostras irradiadas.

Os mesmos corpos de prova rompidos foram analisados quanto à sua composição mineralógica. Amostras do centro e da superfície dos corpos de prova foram retiradas e analisadas por DRX. A Figura 4.14 apresenta o resultado do refinamento da amostra com 3 MGy de dose acumulada, o seu difratograma experimental, simulado e os valores de Rwp e GOF. Os valores obtidos dessa e das demais amostras indicam que os refinamentos foram de boa qualidade.

Figura 4.14 – Difratograma experimental e simulado da amostra 16 pelo método de Rietveld.

Os resultados obtidos na DRX estão apresentados na Tabela 4.18 e na Figura 4.15. A Figura 4.16 apresenta a proporção de cada composto nas amostras irradiadas, comparadas com a amostra de referência, não irradiada. Pontos que estão acima da linha de referência (valor 1), indicam maior quantidade de um dado composto nas amostras irradiadas, enquanto pontos abaixo dessa linha indicam quantidade menor nelas.

As quantidades de C_4Af não apresentaram grandes diferenças entre as amostras e não estão apresentadas nos resultados. Dessa forma, a soma das fases apresentadas nos resultados não chega a 100%, com a diferença sendo a quantidade de C_4Af . Os resultados estão representados em porcentagem em massa na amostra final e o erro apresentado é o erro do refinamento de Rietveld, entre a penúltima e a última etapa do refinamento.

Tabela 4.18 – Quantidade média de cada fase após refinamento Rietveld de amostras dos corpos de prova expostos à irradiação.

Identificação da amostra	Portlandita	Calcita	Etringita	C-S-H	C ₃ S + C ₂ S
0 MGy – S	24 ± 0,3	13 ± 0,2	7 ± 0,3	14 ± 0,5	26 ± 1
0 MGy – C	31 ± 0,4	07 ± 0,2	5 ± 0,3	16 ± 0,5	27 ± 1
1 MGy – S	27 ± 0,4	11 ± 0,2	6 ± 0,3	15 ± 0,6	27 ± 1
1 MGy – C	30 ± 0,4	08 ± 0,2	5 ± 0,3	16 ± 0,6	26 ± 1
2 MGy – S	19 ± 0,3	25 ± 0,4	5 ± 0,3	12 ± 0,5	25 ± 2
2 MGy – C	31 ± 0,4	07 ± 0,2	6 ± 0,3	16 ± 0,6	25 ± 1
3 MGy – S	22 ± 0,3	19 ± 0,3	6 ± 0,3	13 ± 0,6	26 ± 1
3 MGy – C	31 ± 0,4	07 ± 0,2	6 ± 0,3	16 ± 0,6	25 ± 1

Nota: C e S referem-se, respectivamente, ao centro e à superfície dos corpos de prova.

Figura 4.15 – Porcentagem, em massa, de cada fase nas amostras após irradiação.

Figura 4.16 – Razão entre a massa das fases nas amostras irradiadas e de referência.

Após o término do período de irradiação, as amostras com doses acumuladas de 4, 8 e 10 MGy foram medidas no LNLS, junto com uma amostra de referência armazenada nas mesmas condições durante a irradiação. Os resultados do refinamento Rietveld dessas amostras estão apresentados na Tabela 4.19 e na Figura 4.17. Na Figura 4.18 estão apresentadas as razões das quantidades dos compostos entre as amostras irradiadas e a amostra de referência.

Tabela 4.19 – Quantidade média de cada fase calculada por DRX de amostras dos corpos de prova expostos à irradiação.

Identificação da amostra	Portlandita	Calcita	Etringita	C-S-H	C ₃ S + C ₂ S
0 MGy – S	20 ± 0,3	21 ± 0,3	06 ± 0,2	16 ± 0,7	23 ± 1
0 MGy – C	31 ± 0,5	08 ± 0,2	04 ± 0,2	21 ± 0,7	23 ± 1
4 MGy – S	15 ± 0,3	29 ± 0,4	05 ± 0,3	16 ± 0,7	21 ± 1
4 MGy – C	31 ± 0,5	08 ± 0,2	01 ± 0,2	21 ± 0,8	24 ± 1
8 MGy – S	10 ± 0,2	38 ± 0,6	05 ± 0,3	12 ± 0,7	20 ± 2
8 MGy – C	29 ± 0,5	09 ± 0,2	00 ± 0,0	19 ± 0,8	26 ± 1
10 MGy – S	26 ± 2,4	18 ± 3,6	02 ± 0,3	19 ± 5,5	22 ± 3
10 MGy – C	16 ± 0,3	31 ± 0,6	00 ± 0,0	16 ± 0,8	21 ± 2

Nota: C e S referem-se, respectivamente, ao centro e à superfície dos corpos de prova.

Figura 4.17 – Porcentagem, em massa, de cada fase nas amostras após irradiação.

Figura 4.18 – Razão entre a massa das fases nas amostras irradiadas e de referência.

As amostras irradiadas com doses acumuladas de 1, 2, 3, 4, 8 e 10 MGy foram também analisadas por TG. Foram realizadas duas análises termogravimétricas para cada amostra, e o resultado, apresentado na Tabela 4.20 e na Figura 4.19 é uma média (com desvio padrão) dessas análises.

A proporção de portlandita e de calcita em cada amostra irradiada em comparação com as amostras de referência está apresentada na Figura 4.20. É possível observar que, em geral, as amostras irradiadas contêm uma quantidade maior de calcita, tanto na superfície quanto no centro dos corpos de prova. As quantidades de portlandita foram menores nas amostras irradiadas, em comparação com a amostra de referência, indicando que o processo de carbonatação foi acelerado devido à irradiação.

A análise do perfil dos corpos de prova expostos à irradiação foi realizada por meio de ensaios de DRX (quantificação pelo método Rietveld de múltiplas fases) e TG (quantificação de portlandita e calcita). A Figura 4.21 apresenta a razão entre as amostras irradiadas e as amostras de referência das quantidades de portlandita e de calcita.

Tabela 4.20 – Porcentagem em massa de cada fase calculada por TG nas amostras irradiadas.

Identificação da amostra	Porcentagem em massa (%)	
	Portlandita	Calcita
0 MGy-S	10,7 ± 0,1	9,7 ± 0,4
0 MGy-C	12,3 ± 0,2	6,6 ± 0,3
1 MGy-S	10,5 ± 0,6	9,9 ± 0,1
1 MGy-C	10,2 ± 0,2	10,0 ± 0,2
2 MGy-S	1,2 ± 0,6	21,9 ± 5,9
2 MGy-C	10,3 ± 0,5	11,1 ± 1,3
3 MGy-S	1,3 ± 1,1	26,9 ± 3,3
3 MGy-C	10,1 ± 0,4	12,5 ± 0,4
4 MGy-S	7,5 ± 0,3	18,0 ± 0,0
4 MGy-C	11,4 ± 0,3	9,7 ± 0,8
8 MGy-S	2,4 ± 1,0	21,6 ± 3,8
8 MGy-C	11,4 ± 0,2	8,7 ± 0,9
10 MGy-S	9,9 ± 0,3	13,2 ± 0,7
10 MGy-C	7,7 ± 0,1	15,4 ± 1,4

Figura 4.19 – Quantidade média de cada fase calculada por TG de amostras dos corpos de prova expostos à irradiação

Figura 4.20 – Razão entre a massa das fases nas amostras irradiadas e de referência.

Figura 4.21 – Razão das quantidades de portlandita e calcita entre as amostras irradiadas e as amostras de referência.

Os resultados obtidos nessas análises mostram que os corpos de prova irradiados apresentam diferenças mineralógicas em comparação com aqueles de referência. Na primeira análise, a comparação entre o centro e superfície dos corpos de prova mostrou que, após 2 MGy de dose, a superfície dos corpos de prova apresentou menor quantidade de portlandita e maior quantidade de calcita, ocorrendo um aumento na reação de carbonatação.

A análise do perfil dos corpos de prova indicou que próximo à superfície, os corpos de prova irradiados com altas doses acumuladas (8 e 10 MGy) apresentaram maior quantidade de calcita e menor quantidade de portlandita. Na profundidade intermediária (4-8 mm), as quantidades desses dois compostos foram similares nas amostras irradiadas e nas amostras de referência. Já no centro dos corpos de prova, as amostras irradiadas com maior dose apresentaram menor quantidade de calcita e maior quantidade de portlandita.

Pelas análises mineralógicas de DRX e TG foi possível observar um aumento na quantidade de calcita na superfície das amostras e uma diminuição na quantidade de portlandita em todas as amostras. Esse processo de carbonatação da superfície das amostras foi mais pronunciado em amostras expostas às doses mais altas utilizadas neste trabalho, de 8 e 10 MGy.

Observou-se nesses resultados um aumento na quantidade de calcita na superfície dos corpos de prova, pela reação do cálcio com o CO_2 atmosférico. A formação de calcita em corpos de prova expostos à irradiação também foi observada por SOMMERS (1969), VODÁK et al. (2005) e BAR-NES et al. (2008), em seus trabalhos publicados. Essa formação causou um bloqueio parcial dos poros do cimento e inibiu a penetração do CO_2 atmosférico, o que explica a menor formação desse composto no centro dos corpos de prova. Além disso, a quantidade de Portlandita é menor na superfície dos corpos de prova, justamente pela reação com o gás carbônico, diminuindo a sua concentração na superfície. No centro, as quantidades de portlandita permaneceram inalteradas.

Esse comportamento se alterou na amostra exposta a 10 MGy de dose acumulada. Nessa amostra, a quantidade de portlandita e calcita no centro e na superfície são semelhantes, o que indica que nessa alta dose acumulada, outros efeitos ocorrem no cimento e a degradação pode avançar mais rapidamente.

Esses resultados experimentais estão de acordo com os resultados obtidos na modelagem descritiva. No mapa conceitual da Figura 4.7, observa-se que a irradiação pode causar a perda da resistência do cimento em longo prazo, uma das causas de falha na barreira. A perda de resistência nos materiais está diretamente relacionada com a perda de água e as alterações nas fases do cimento.

As alterações nas fases do cimento, assim como a perda da portlandita, também previstas pela modelagem descritiva, podem causar a perda da resistência e coesão do cimento, além de diminuir o pH do meio, alterar a porosidade e aumentar a formação de fraturas e fissuras. Esses efeitos combinados levam às três principais causas de degradação do cimento como barreira artificial em um repositório: A formação de caminho preferencial para escape dos radionuclídeos, perda da resistência e coesão e o aumento na taxa de corrosão das estruturas metálicas.

4.8 Ensaios Acelerados com pasta de cimento

Ensaios acelerados com pasta de cimento foram realizados para se avaliar as alterações na pasta de cimento quando imersas em solução de cloreto de cálcio, em diferentes temperaturas. Corpos de prova de pasta de cimento foram confeccionados e avaliados quanto às alterações em sua composição mineralógica por meio de DRX, TG e MEVA. Os resultados estão apresentados nas subseções seguintes.

4.8.1 Corpos de Prova com relação A/C 0,35

Corpos de prova de pasta de cimento com relação A/C de 0,35 foram cortados, de acordo com a distância relativa à superfície, na mesma metodologia adotada na sessão anterior. As amostras mais próximas à superfície foram nomeadas de 0-4mm, as intermediárias de 4-8mm e as amostras da região central do corpo de prova de 8-12mm. As amostras foram analisadas por meio de TG e DRX. Na Figura 4.22, apresenta-se o resultado do refinamento da amostra de referência, na profundidade de 0-4mm, e os difratogramas experimental e simulado, a diferença entre eles e os parâmetros R_{wp} e GOF dessa amostra. Os parâmetros de todas as amostras indicaram refinamentos de boa qualidade.

Figura 4.22 – Difratograma experimental e simulado da amostra de referência pelo método de Rietveld.

A análise de TG nos permite avaliar a quantidade de portlandita e calcita na amostra, em porcentagem em massa. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 4.23. Os difratogramas obtidos na DRX foram analisados e foi realizado o refinamento Rietveld, que forneceu a quantidade de vários compostos, entre eles a portlandita, a calcita, a etringita, o sal de Friedel e do C-S-H. de cada uma pelo software TOPAS. Na Figura 4.24 apresenta-se o gráfico com a quantidade em massa de cada uma dessas fases em cada amostra. O gráfico da Figura 4.25 apresenta a comparação entre os resultados obtidos na DRX e TG da portlandita e da calcita. As quantidades de C_4Af não apresentaram grandes diferenças entre as amostras e não estão apresentadas nos resultados. Dessa forma, a soma das fases apresentadas nos resultados não chega a 100%, com a diferença sendo a quantidade de C_4Af .

Figura 4.23 – Porcentagem em massa de portlandita e calcita nas amostras analisadas por TG.

Figura 4.24 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, sal de Friedel e C-S-H nas amostras analisadas por TG.

Figura 4.25 – Comparação entre as porcentagens das fases analisadas por TG e DRX.

Os resultados obtidos pela Difração de raios X e Termogravimetria nos permitem observar diferenças entre as amostras que foram expostas à solução de cloreto em diferentes temperaturas. Apesar das análises apresentarem grandes disparidades entre as quantidades de calcita e portlandita, algumas considerações podem ser feitas pelos resultados obtidos.

Nesses experimentos, a quantidade de calcita na superfície das amostras foi menor do que no centro. Isso ocorreu devido à lixiviação de íons cálcio na superfície das amostras imersas em soluções. A lixiviação de produtos de hidratação devido à solução de imersão também foi observada pela alteração na quantidade de portlandita. Suas quantidades na superfície dos corpos de prova foram, em geral, menores do que no centro do material, conforme observado nos gráficos das Figuras 4.23, 4.24 e 4.25.

Para se comparar as amostras expostas a diferentes temperaturas, foi realizada a análise por agrupamento, agrupando as amostras de acordo com sua semelhança mineralógica. O resultado desse agrupamento é um dendograma, que apresenta o quão semelhantes ou diferentes são as amostras. O dendograma dessas análises está apresentado no gráfico da Figura 4.26.

Figura 4.26 – Dendrograma das amostras analisadas por DRX.

No dendrograma, as cores do texto das amostras apresentam o agrupamento por semelhança. É possível observar claramente a separação das amostras que foram expostas a diferentes temperaturas. As amostras expostas a cada temperatura estão em diferentes grupos, enquanto as expostas a 50°C e as de referência (a 20°C) ficaram em um mesmo grupo. Não houve separação entre as amostras retiradas em diferentes profundidades dos corpos de prova, sendo essas agrupadas como semelhantes, indicando que os efeitos da exposição foram homogêneos na amostra cúbica (2 cm de lado).

4.8.2 Corpos de Prova com relação A/C 0,45

Da mesma maneira que o anterior, os corpos de prova com relação A/C de 0,45 foram cortados de acordo com a distância à sua superfície e analisados quanto a sua mineralogia por meio de DRX e TG. O gráfico da Figura 4.27 apresenta os resultados da TG e o da Figura 4.28 os de DRX. A comparação entre as quantidades de portlandita e calcita obtidos pelos métodos de DRX e TG está apresentada na Figura 4.29. O dendrograma com a análise de agrupamento realizada com os difratogramas obtidos na DRX está apresentado na Figura 4.30. As quantidades de C₄Af também não estão apresentadas nos resultados pois não apresentaram grandes.

Figura 4.27 – Porcentagem em massa de portlandita e calcita nas amostras analisadas por TG.

Figura 4.28 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, sal de Friedel e C-S-H nas amostras analisadas por TG.

Figura 4.29 – Comparação entre as porcentagens das fases analisadas por TG e DRX.

Figura 4.30 – Dendograma das amostras analisadas por DRX.

Os resultados obtidos nesse apresentaram as mesmas disparidades dos ensaios anteriores, entre as análises de DRX e TG. O comportamento geral, no entanto, foi semelhante, com a quantidade de calcita na superfície das amostras menor do que no

centro, devido à lixiviação de íons cálcio na superfície das amostras, o que ocasionou também alterações na quantidade de portlandita, conforme observado nos gráficos das Figuras 4.27, 4.28 e 4.29.

O dendograma da Figura 4.30 agrupou as amostras de acordo com a temperatura de exposição, sem a separação pela profundidade, da mesma forma que o dendograma anterior (Figura 4.26). A diferença, nesse caso, foi o agrupamento das amostras que ficaram em temperaturas mais baixas (5 e 20°C), em um mesmo grupo, indicando que os efeitos são mais pronunciados conforme se aumenta a temperatura de exposição. As amostras expostas ao cloreto em temperaturas de 80 e 110°C foram separadas em diferentes agrupamentos.

As amostras ainda foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (MEVA). As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 apresentam as imagens obtidas nessa análise para as amostras armazenadas a 5, 20 e 80°C. Na mesma imagem, estão apresentadas imagens em 4 diferentes magnificações, ou em 4 diferentes aproximações. Da esquerda para a direita, e de cima pra baixo, a imagem é mais aproximada para observar os compostos presentes na amostra analisada.

Figura 4.31 – MEV da amostra armazenada a 5°C.

Figura 4.32 – MEV da amostra armazenada a 20°C.

Figura 4.33 – MEV da amostra armazenada a 80°C.

As imagens de MEV mostram que a temperatura age diretamente na cinética das reações que ocorrem quando a pasta de cimento é imersa em solução de cloreto de cálcio. As imagens em magnificação maior, com uma maior aproximação, mostram a formação do gel de C-S-H nas amostras. As amostras expostas a 5°C e 20 °C (Figura 4.31 e 4.32) apresentam um gel com característica amorfa, enquanto a amostra a 80°C um gel com maior quantidade de compostos micro-cristalinos (Figura 4.33).

Já nas imagens em menor magnificação, é possível observar a presença de cristais de maior tamanho na amostra exposta a 80°C (Figura 4.33). Além disso, nessa amostra é possível observar cristais depositados em sua superfície, devido à formação de sal de Friedel, além de cristais de portlandita formados na superfície e nas fissuras do corpo de prova (compostos de forma hexagonais, formados na superfície e nos poros do material).

Os resultados obtidos nos ensaios acelerados com pasta de cimento nos permitem validar alguns resultados obtidos na modelagem descritiva. É possível observar os efeitos da temperatura na solubilidade das fases (item C1), especialmente no C-S-H, pelas imagens de MEVA. Além disso, alterações na cinética das reações químicas que ocorrem no cimento (item C4) também foram observadas. A lixiviação de compostos (item E1) também foi observado como efeito dos ensaios de imersão.

A sinergia entre esses efeitos levou à perda de compostos como a portlandita e calcita e a alterações na quantidade das fases do cimento (itens 24 e 23, respectivamente), o que pode ter diversos efeitos deletérios no material, com alterações nos poros, a diminuição do pH do meio e a formação de fraturas e fissuras. Além disso, o cloreto que penetra no cimento não reagiu significativamente para formação de sais, indicando a presença de cloreto livre dentro da água dos poros do cimento.

Todos esses processos podem levar à falha na barreira pela perda de resistência e coesão e pelo aumento na taxa de corrosão das estruturas metálicas, conforme previsto no modelo e no mapa conceitual de Falhas no cimento (ver Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 e Tabelas 4.12 e 4.13).

4.9 Ensaios Acelerados com argamassa de cimento

O último experimento em laboratório realizado nesse estudo foi um ensaio acelerado com argamassa de cimento, nos quais amostras de argamassa – contendo cimento, água, areia e aditivo – foram expostas a diversas condições que são esperadas em um repositório tipo borehole. Nessa fase, corpos de prova foram irradiados até atingir a dose acumulada de 0,2MGy, com a mesma quantidade de corpos de prova armazenados em laboratório, como controle. Após o período de irradiação, amostras foram retiradas dos corpos de prova e expostas a temperaturas de 20 ou 60°C, armazenadas a seco ou imersas em água destilada ou em soluções contendo diferentes concentrações de sais de cloreto e de sulfato (detalhes da metodologia estão apresentados na sessão 3.8 e na Tabela 3.5).

Após o ensaio, as amostras foram analisadas por DRX e por micro Tomografia Computadorizada (μ CT), no *Helmholtz-Zentrum Berlin* (HZB), na linha EDDI (*Energy Dispersive Diffraction*). A DRX nos forneceu informações referentes à mineralogia dos corpos de prova, enquanto a μ CT nos forneceu informações sobre a quantidade e o tipo de poros do material (volume dos poros e a esfericidade).

Na Figura 4.34, apresenta-se o resultado do refinamento da amostra 201 e os difratogramas experimental e simulado, a diferença entre eles e os parâmetros R_{wp} e GOF dessa amostra. Os parâmetros dessas análises estão um pouco acima das demais, mas ainda assim indicaram refinamentos de boa qualidade para a técnica utilizada.

Na Tabela 4.21 e nas Figuras 4.35 e 4.36, apresenta-se os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras irradiadas e não irradiadas.

Figura 4.34 – Difratograma experimental e simulado da amostra 201 pelo método de Rietveld.

Tabela 4.21 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, C-S-H e de C3S + C2S nas amostras analisadas por DRX.

Am.	Imersão	Temp. (°C)	Irrad. (MGy)	Portlandita	Calcita	Etringita	C-S-H	C3S + C2S
201	N ₂	20°C	0	27	17	5	10	36
202	N ₂	60°C	0	24	14	2	27	33
203	[Cl ⁻] 0,1M	20°C	0	29	13	1	11	38
204	[Cl ⁻] 0,1M	60°C	0	34	26	0	9	26
205	[Cl ⁻] 1M	20°C	0	27	37	0	5	29
206	[Cl ⁻] 1M	60°C	0	15	39	0	6	39
207	[SO ₄ ²⁻] 0,1M	20°C	0	25	26	0	7	37
208	[SO ₄ ²⁻] 0,1M	60°C	0	15	60	0	0	23
209	[SO ₄ ²⁻] 1M	20°C	0	19	36	0	4	41
210	[SO ₄ ²⁻] 1M	60°C	0	11	32	1	11	36
211	[Cl ⁻]+[SO ₄ ²⁻]	20°C	0	26	38	0	3	32
212	[Cl ⁻]+[SO ₄ ²⁻]	60°C	0	28	28	1	10	26
213	AD	20°C	0	28	41	0	7	23
214	AD	60°C	0	24	33	0	5	38
801	N ₂	20°C	0,2	33	14	0	21	30
802	N ₂	60°C	0,2	28	14	0	12	41
803	[Cl ⁻] 0,1M	20°C	0,2	28	11	0	13	43
804	[Cl ⁻] 0,1M	60°C	0,2	26	13	1	10	46
805	[Cl ⁻] 1M	20°C	0,2	29	18	0	6	41
806	[Cl ⁻] 1M	60°C	0,2	10	35	1	12	37
807	[SO ₄ ²⁻] 0,1M	20°C	0,2	31	11	0	6	47
808	[SO ₄ ²⁻] 0,1M	60°C	0,2	0	24	1	7	65
809	[SO ₄ ²⁻] 1M	20°C	0,2	21	8	1	7	61
810	[SO ₄ ²⁻] 1M	60°C	0,2	1	38	0	8	45
811	[Cl ⁻]+[SO ₄ ²⁻]	20°C	0,2	20	12	0	6	60
812	[Cl ⁻]+[SO ₄ ²⁻]	60°C	0,2	17	32	1	10	38
813	AD	20°C	0,2	28	7	0	7	53
814	AD	60°C	0,2	32	15	0	10	42

Figura 4.35 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, C-S-H e de C3S + C2S nas amostras não irradiadas analisadas por DRX.

Figura 4.36 – Porcentagem em massa de portlandita, calcita, etringita, C-S-H e de C3S + C2S nas amostras irradiadas analisadas por DRX.

Os resultados estão novamente apresentados, separados por diferentes tipos de exposição das amostras, para facilitar a visualização e a interpretação dos resultados obtidos. Na Figura 4.37, apresenta-se os resultados das amostras expostas a um ambiente inerte de gás nitrogênio, na Figura 4.38 os resultados das amostras expostas a soluções de cloreto 0,1 e 1M, na Figura 4.39 os resultados das amostras expostas a soluções de sulfato 0,1 e 1M e na Figura 4.40 os resultados das amostras expostas à solução de cloreto + sulfato e à água destilada. As amostras irradiadas e não irradiadas estão apresentadas em um mesmo gráfico.

Os resultados do refinamento apresentados na tabela e nos gráficos acima não levam em conta as quantidades de C_4Af , sal de Friedel e de peróxido de cálcio octahidratado. O primeiro apresentou pouca diferença entre uma amostra e outra e os dois últimos, apesar de entrarem como uma das fases durante os refinamentos, não apresentaram quantidades suficientes. Dessa forma, a soma das fases apresentadas nos resultados não chega a 100%, com a diferença sendo a quantidade de C_4Af .

Figura 4.37 – Porcentagem em massa nas amostras expostas à N_2 analisadas por DRX.

Figura 4.38 – Porcentagem em massa nas amostras expostas a cloreto analisadas por DRX.

Figura 4.39 – Porcentagem em massa nas amostras expostas a sulfato analisadas por DRX.

Figura 4.40 – Porcentagem em massa nas amostras expostas às soluções de água destilada e de cloreto + sulfato analisadas por DRX.

Pela análise de Rietveld, é possível observar diferenças consideráveis entre cada amostra. Quanto à quantidade de etringita, apenas as amostras que permaneceram a seco e não foram irradiadas apresentaram quantidades consideráveis dessa fase (amostras 201 e 202, no gráfico da Figura 4.37). Nas demais amostras, é possível observar a ausência quase completa dessa fase, principalmente naquelas que foram expostas a 60°C.

Apesar de a etringita ser decomposta apenas a temperaturas acima de 80°C, foi demonstrado na modelagem descritiva que esse material pode formar compostos metaestáveis a temperaturas acima de 50°. Nesse caso, esse composto metaestável formado na temperatura de exposição adotada neste experimento foi destruído e ocorreu a formação de outros compostos.

A quantidade de portlandita também foi alterada pelos ensaios acelerados utilizados. Observou-se que as amostras irradiadas e posteriormente submetidas à imersão em solução de sulfato a 60°C (amostras 808 e 810, em relação às amostras 807 e 809, no gráfico da Figura 4.39) apresentaram uma quantidade insignificante dessa fase. As demais fases apresentam um aumento com relação às demais amostras, principalmente as fases anidras (C3S + C2S). Esse aumento proporcional se deve à presença de fases não

detectadas pela difração de raios-X, provavelmente às fases AFm (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Conforme visto na seção 4.4, quando ocorre a penetração de sulfato nas amostras, a portlandita reage para formar essas fases. Não foi observado o aumento de etringita nessas amostras.

Outras amostras apresentaram queda na quantidade de portlandita quando se aumentou a temperatura de imersão. É o caso de todas as amostras expostas a sulfato (além da 807 a 810, as amostras 207 a 210, no gráfico da Figura 4.39) e as amostras expostas a solução de cloreto com concentração de 1M (amostras 205, 206, 805 e 806, no gráfico da Figura 4.38). A queda na quantidade de portlandita nas amostras irradiadas foi acompanhada do aumento da quantidade de calcita. Esse comportamento foi previsto na modelagem descritiva.

As amostras expostas a sulfato também apresentaram quantidade de C-S-H menor do que nas demais, indicando um processo acelerado de descalcificação do material. De acordo com a modelagem descritiva, a escassez de portlandita na amostra leva à reação dos íons sulfato com o cálcio do C-S-H. O aumento da temperatura contribui com esse processo, alterando a solubilidade dos compostos e a quantidade de íons cálcio em solução (BLANC et al., 2010a, 2010b). Percebe-se que, em sua maioria, as amostras expostas à 60°C apresentaram menor quantidade de C-S-H do que as amostras expostas a 20°C e das amostras de referência. Esse comportamento foi observado para as amostras irradiadas e não irradiadas.

A quantidade de calcita também sofreu alteração entre as diversas amostras analisadas. Foi observado um aumento nas amostras que continham menos portlandita, indicando uma substituição dessas fases nas amostras. Em geral, as amostras irradiadas apresentaram quantidades menores de calcita do que as amostras não irradiadas. Embora a modelagem preveja um aumento na quantidade das fases carbonatadas após a irradiação, a descalcificação nessas amostras pode levar à sua decomposição, para reformação de portlandita (BAR-NES et al., 2008; LOWINSKA-KLUGE e PISZORA, 2008).

Quanto à quantidade das fases anidras do cimento, as amostras expostas a irradiação apresentaram maior quantidade de C3S e C2S. Isso ocorre porque as amostras continuaram a se hidratar mesmo após o período de cura úmida. Como o processo de irradiação causa a radiólise da água, a hidratação é prejudicada, restando ainda quantidades ligeiramente mais altas desses compostos nessas amostras.

Os resultados de DRX indicam uma boa correspondência com a modelagem descritiva realizada. Comparando os resultados com aqueles previstos pela modelagem, é possível observar alguns processos deletérios ao cimento em longo prazo.

O primeiro processo é a perda de água (item 22 do modelo da Figura 4.7 e descrito na Tabela 4.13). A perda de água é um processo causado pela radiólise e pelo aumento da temperatura no material. Esse processo pode levar à retração do material e à formação de fraturas e fissuras, tendo como conseqüências a formação de um caminho preferencial e a perda da resistência e coesão do cimento.

Alterações nas fases do cimento (item 23 do modelo da Figura 4.7 e descrito na Tabela 4.13) também podem levar a formação de fraturas e fissuras e a perda de resistência, além de alterar a porosidade do cimento, conforme o modelo descritivo. Essas alterações foram verificadas nos ensaios acelerados, com a formação de calcita e a perda de portlandita e de etringita.

Os processos de perda de Portlandita (item 24 do modelo da Figura 4.7 e descrito na Tabela 4.13) e descalcificação do C-S-H (item 25 do modelo da Figura 4.7 e descrito na Tabela 4.13) também foram observados nos resultados dos ensaios acelerados. Esses processos levam a alterações na porosidade e à diminuição do pH do meio.

A análise de μ CT permite analisar o volume total e o volume dos poros presentes em determinada amostra. Dessa forma, é possível avaliar a porosidade da amostra selecionada. A Figura 4.41 apresenta a representação em três dimensões de duas amostras (201 e 801), realizada pelo software Avizo. Nessa representação, a parte verde clara representa a parte sólida das amostras, enquanto que os poros estão representados pela cor vermelha. A Tabela 4.22 apresenta os resultados obtidos nessa análise quanto ao volume total e de poros das amostras.

Além da porosidade, pela análise de μ CT, é possível realizar uma análise dos poros presentes na amostra pela sua esfericidade e pelo volume individual dos poros. A esfericidade dos poros das amostras leva em conta a área superficial e a área da menor seção transversal que passa pelo centro do vazio estudado. A esfericidade φ é expressa pela expressão apresentada na equação 4.9-1.

$$\varphi = \frac{\pi^{1/3} (6V)^{2/3}}{A} \quad 4.9-1$$

Onde V é o volume do vazio e A é a sua área superficial. A esfericidade próxima de 1 ocorre quando o poro possui uma forma esférica. Conseqüentemente, conforme esse fator se move para valores distantes de 1, a forma converge para uma elipsóide.

Os gráficos da Figura 4.42 apresentam os resultados da esfericidade de cada amostra analisada. Os resultados de volume individual dos poros encontrados em cada amostra estão representados graficamente na Figura 4.43. As amostras analisadas por μ CT foram apenas as 201, 202, 203, 204, 205, 206, 801 e 802. Pretende-se realizar mais análises para se obter uma análise estatística da porosidade e da esfericidade das amostras medidas.

Figura 4.41 – Representação em eixo XY das amostra 201 e 801, após reconstrução das imagens obtidas por μ CT.

Tabela 4.22 – Volume total e de poros e porosidade das amostras analisadas por μ CT.

Am.	Volume Total (mm ³)	Volume dos Poros (mm ³)	Porosidade (%)	Am.	Volume Total (mm ³)	Volume dos Poros (mm ³)	Porosidade (%)
201	7,20	0,43	6,01%	205	8,74	0,36	4,10%
202	8,57	3,60	42,00%	206	10,39	0,68	6,56%
203	6,81	0,65	9,61%	801	10,05	0,79	7,88%
204	9,80	0,25	2,57%	802	9,86	0,82	8,31%

Figura 4.42 – Esfericidade das amostras analisadas por μ CT.

Figura 4.43 – Resultado do volume individual dos poros das amostras analisadas por μCT .

Os resultados obtidos por micro μ CT apresentaram a porosidade total, a esfericidade e o volume dos poros presentes em cada amostra. Uma amostra chamou a atenção pela alta porosidade encontrada, a 202. Observou-se que, pelo gráfico do volume dos poros (Figura 4.24), há um poro de volume elevado, possivelmente devido à interferência da medida na análise. Isso pôde ser verificado pelos grandes números de poros totais na amostra e de poros com esfericidade de 1,6. As demais amostras apresentaram porosidade menor do que 10%.

Todas as amostras apresentaram a maior quantidade de poros com esfericidade igual a 1, o que sugere a presença de bolhas de ar dentro do material. Essas bolhas de ar foram identificadas ainda na reconstrução da imagem.

Considerando as demais amostras, é possível relacionar a porosidade calculada pela análise de micro tomografia com a quantidade de calcita calculada pela análise de Rietveld (ver Tabela 4.23). Em geral, as amostras com maior quantidade de calcita apresentaram menor porosidade. Isso foi constatado na modelagem descritiva, uma vez que a calcita pode bloquear os poros do material, quando formada em quantidades razoáveis. Grandes quantidades de calcita, no entanto, podem levar à formação de fissuras, aumentando a porosidade (FABBRI et al., 2012; THIÉRY et al., 2012; MORANDEAU et al., 2015; ZHA et al., 2016)..

Tabela 4.23 – Porosidade e quantidade de calcita das amostras analisadas

Am.	Porosidade (%)	Calcita (%)	Am.	Porosidade (%)	Calcita (%)
201	6.01%	17	205	4.10%	36
202	42.00%	13	206	6.56%	38
203	9.61%	12	801	7.88%	14
204	2.57%	25	802	8.31%	13

As medidas de μ CT das demais amostras também foram realizadas e as análises devem ser realizadas nos laboratórios do HZB em Berlim nos próximos meses. Por ser amostras muito pequenas, mais de uma medida foi realizada em cada fatia exposta a diferentes condições. Essas análises serão comparadas para se ter uma medida estatística confiável para o experimento.

4.10 Modelagem Descritiva x Ensaios Acelerados

A modelagem descritiva realizada descreveu os diversos processos físicos e químicos que podem ocorrer nos materiais cimentícios em diferentes condições de exposição. Embora a modelagem descritiva seja uma etapa essencial para a análise do desempenho e durabilidade do cimento, há a necessidade de se realizar os ensaios acelerados para validar os resultados da modelagem.

Neste trabalho, os resultados obtidos na modelagem descritiva e os obtidos nos ensaios de laboratório são correspondentes. As análises de amostras de cimento irradiadas mostram que ocorre a perda de parte do seu conteúdo de portlandita e de etringita, com um aumento na quantidade de calcita na maioria das amostras. Esses resultados também foram encontrados por diversos autores, como apresentado na modelagem descritiva.

A análise dos resultados obtidos com a imersão de amostras em solução de cloreto de cálcio também apresentou boa correlação com os resultados obtidos na modelagem descritiva. Foi observada a melhor da hidratação quando imersos e um aumento na quantidade de portlandita, com diminuição da quantidade de calcita. Observou-se também a ausência de etringita em amostras expostas à imersão em 140°C.

O ensaio acelerado com argamassa, no qual as amostras foram submetidas a diversos fatores simultaneamente, apresentou alguns resultados que condizem com a modelagem descritiva realizada. Esses resultados, no entanto, ainda são inconclusivos. É necessária a realização de ensaios com uma quantidade maior de amostra de forma a obter uma análise estatística adequada. Os resultados apresentados neste trabalho, no entanto, indicam que há um sinergismo entre os processos que ocorrem nos materiais cimentícios quando expostos a diversos fatores.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho nos permitem concluir que há três principais causas de falhas na barreira artificial de um repositório profundo para rejeitos radioativos: a) a formação de um caminho preferencial; b) perda da resistência e da coesão do cimento; e c) aumento na taxa de corrosão das estruturas metálicas.

A formação de um caminho preferencial entre o cimento e a formação geológica ou entre o cimento e a camisa de aço leva ao escape de gases e ao transporte de água subterrânea entre as diferentes camadas geológicas do local. Isto pode acelerar os efeitos deletérios no cimento e aumentar a taxa de corrosão dos metais.

A perda de resistência mecânica do cimento pode ocorrer por diversos fatores. ocorre apenas se uma série de fatores ocorrerem simultaneamente no ambiente do repositório. A formação de fraturas e fissuras e alterações na porosidade e na composição das fases do cimento poderiam levar à perda de resistência. Processos como a descalcificação do C-S-H, a perda de portlandita e diversas reações que ocorrem pela evolução natural do cimento, com íons presentes na água subterrânea ou aceleradas pela radiólise e aumento da temperatura e pressão contribuem isolada e sinergeticamente com a perda de resistência do material.

A perda de coesão pode ocorrer apenas se uma série de fatores ocorrerem simultaneamente no ambiente do repositório. A perda de coesão já foi descrita na literatura em ambientes extremos, como em ambiente com alta pressão, temperaturas muito altas, acima de 1.400°C, ou altas taxas de radiação, principalmente a radiação de nêutrons. Além disso, a descalcificação do C-S-H e sua substituição por íons magnésio podem levar rapidamente à formação de M-S-H, um material não cimentício que compromete a estabilidade e a coesão do material.

O aumento da taxa de corrosão das estruturas metálicas está diretamente relacionado com o aumento da porosidade e com a diminuição do pH do meio. O aumento da porosidade do cimento leva ao maior transporte de íons como cloreto e carbonato, que aumentam rapidamente a corrosão. A diminuição do pH leva à perda do efeito apassivador da corrosão intrínseco dos materiais à base de cimento e ocorre principalmente pela perda de cálcio e íons hidroxila do material, quando ocorrem a descalcificação do C-S-H e a perda de portlandita.

Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados obtidos na modelagem descritiva. Vários processos descritos no modelo foram observados durante os ensaios acelerados, como a perda da portlandita, a descalcificação do C-S-H, as alterações em diversas fases do cimento e a perda de água. Alguns efeitos desses processos também foram observados, como o aumento da porosidade e a perda de resistência mecânica.

Em futuros trabalhos, recomenda-se a realização de mais ensaios experimentais acelerados, submetendo amostras de materiais cimentícios a doses de radiação compatíveis com as doses totais que se espera no repositório e a temperaturas e pressão equivalentes. Além disso, uma série de outras análises podem ser realizadas no material para se avaliar a diminuição do pH pelos processos de descalcificação, alterações nos poros, a formação de fraturas e fissuras e a retração do cimento.

Avaliar experimentalmente esses efeitos requer um projeto elaborado e dedicação de diversos profissionais, além de estabelecer parcerias técnico-científicas para realização das medidas e das análises desses parâmetros.

Outro futuro projeto derivado deste trabalho é realizar uma modelagem matemática dos processos que ocorrem no cimento em um ambiente de repositório. A modelagem descritiva realizada neste trabalho foi capaz de descrever os processos que levam a falhas do cimento em um ambiente de repositório profundo para rejeitos radioativos. A modelagem matemática irá utilizar os processos descritos neste trabalho com o intuito de se avaliar o comportamento de materiais cimentícios em longo prazo neste ambiente e em cenários distintos. Essa modelagem matemática será essencial para a realização da análise de segurança do repositório.

Além disso, é necessário realizar uma análise dos tipos de materiais à base de cimento disponíveis no Brasil e avaliar o seu comportamento neste ambiente. A escolha entre o uso de pasta de cimento, argamassa ou concreto deve ser feita de acordo com dados de segurança de cada material. A escolha do tipo de cimento (por exemplo, cimento Portland tipo V, tipo II, resistente a sulfatos, etc), das adições realizadas (tipos de areia, cinza volante, etc), e aditivos (retardadores de pega para permitir o bombeamento, aditivos expansores para inibir a formação de caminho preferencial, etc) também deve ser feita cuidadosamente.

O projeto de deposição de fontes radioativas seladas em desuso vem sido desenvolvido há alguns anos na GRR do IPEN/CNEN-SP. Esses trabalhos acima mencionados são essenciais para garantir a segurança do conceito proposto por este grupo

de trabalho e para garantir a escolha de um material que seja durável em longo prazo, durante todo o tempo de vida útil da instalação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, P. M.; LAUNEAU, F.; KRIEGUER, J.-M.; LABALETTE, T.; OUZOUNIAN, G. Cigeo, The French Geological Disposal Facility Project: Preliminary Design (APS) Phase. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

ABNT. ***Cimento Portland comum***: NBR 5732. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991a. .

ABNT. ***Cimento Portland de alto-forno***: NBR 5735. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991b. .

ABNT. ***Cimento Portland pozolânico***: NBR 5736. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991c. .

ABNT. ***Cimento Portland de Alta Resistência Inicial***: NBR 5733. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991d. .

ABNT. ***Cimentos portland resistentes a sulfatos***: NBR 5737. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1992. .

ABNT. ***Cimento Portland Branco***: NBR 12989. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1993. .

ABNT. ***Cimento Portland de baixo calor de hidratação***: NBR 13116. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, mar. 1994. .

ABNT. ***Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão***: NBR 7215. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996. .

ABNT. ***Cimento Portland composto – Especificação***: NBR 11578. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997. .

ABNT. ***Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova***: NBR 5738. Rio De Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003. .

ABNT. ***Areia normal para ensaio de cimento - Especificação***: NBR 7214. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015. .

ACEVEDO, C. E.; SERRATO, M. G. Determining the Effects of Radiation on Aging Concrete Structures of Nuclear Reactors. In: Waste Management 2010 Conference, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA. Phoenix, AZ, USA: Waste Management Symposia Inc., mar. 2010. Disponível em: <<http://www.wmsym.org/>>.

ADAMOPOULOU, E.; PIPILIKAKI, P.; KATSIOTIS, M. S.; CHANIOTAKIS, M.; KATSIOTI, M. How sulfates and increased temperature affect delayed ettringite formation (DEF) in white cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3583–3590, ago. 2011.

ALARCON-RUIZ, L.; PLATRET, G.; MASSIEU, E.; EHRLACHER, A. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 3, p. 609–613, mar. 2005.

ALEXANDER, M. G.; BERTRON, A.; BELIE, N. D. *Performance of Cement-based Materials in Aggressive Aqueous Environments*. [s.l.] Springer, 2013.

ANDRA. *The Cigeo Project - Meuse/Haute-Marne reversible geological disposal facility for radioactive waste*. [s.l.] French National Radioactive Waste Management Agency, 2013. Disponível em: <<http://www.andra.fr/download/andra-international-en/document/editions/504va.pdf>>.

ANTONIASSI, J. L. *A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*. 2010. Universidade de São Paulo, São Paulo,

AONO, Y.; MATSUSHITA, F.; SHIBATA, S.; HAMA, Y. Nano-Structural Changes of C-S-H in Hardened Cement Paste during Drying at 50°C. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 5, n. 3, p. 313–323, 2007.

APTED, M.; AHN, J. Multiple-barrier geological repository design and operation strategies for safe disposal of radioactive materials. In: **Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste**. Woodhead Publishing Series in Energy. [s.l.] Woodhead Publishing, 2010. p. 3–28.

ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G.; LEON-REINA, L. Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, n. 1, p. 169–209, 1 jan. 2012.

ARIOZ, O. Effects of elevated temperatures on properties of concrete. **Fire Safety Journal**, v. 42, n. 8, p. 516–522, 1 nov. 2007.

ASTM. *Standard Specification for Portland Cement*: ASTM C150/C150M-17. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2017a. .

ASTM. *Standard Specification for Blended Cement*: ASTM C595/C595M-17. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2017b. .

AUROY, M.; POYET, S.; LE BESCOP, P.; TORRENTI, J.-M.; CHARPENTIER, T.; MOSKURA, M.; BOURBON, X. Impact of Carbonation on Unsaturated Water Transport Properties of Cement-Based Materials. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 44–58, ago. 2015.

BACKUS, J.; MCPOLIN, D.; BASHEER, M.; LONG, A.; HOLMES, N. Exposure of Mortars to Cyclic Chloride Ingress and Carbonation. **Advances in Cement Research**, v. 25, n. 1, p. 3–11, fev. 2013.

BALONIS, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GLASSER, F. P. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1009–1022, jul. 2010.

BAPAT, J. D. *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. [s.l.] CRC Press, 2012.

BARLET-GOUEDARD, V.; RIMMELE, G.; GOFFE, B.; PORCHERIE, O. Mitigation strategies for the risk of CO₂ migration through wellbores. In: **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 2006. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/98924-MS>>. Acesso em: 26 jun. 2017.

BARLET-GOUÉDARD, V.; RIMMELÉ, G.; PORCHERIE, O.; QUISEL, N.; DESROCHES, J. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 2, p. 206–216, 1 mar. 2009.

BAR-NES, G.; KATZ, A.; PELED, Y.; ZEIRI, Y. The Combined Effect of Radiation and Carbonation on the Immobilization of Sr and Cs Ions in Cementitious Pastes. **Materials and Structures**, v. 41, n. 9, p. 1563–1570, nov. 2008.

BARY, B. A polydispersed particle system representation of the porosity for non-saturated cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 11, p. 2061–2073, 1 nov. 2006.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto - Ciência e Tecnologia**. 1^a ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

BAŽANT, Z. . P. Mathematical models for creep and shrinkage of concrete. In: **Creep and shrinkage in concrete structures**, Z.P. Bažant, F.H. Wittmann ed. London: John Wiley & Sons, 1982. 11p. 163–256.

BENNETT, D. G.; GENS, R. Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion. **Journal of Nuclear Materials**, Proceedings of the Third International Workshop on Long-Term Prediction of Corrosion Damage in Nuclear Waste Systems. v. 379, n. 1–3, p. 1–8, 30 set. 2008.

BENTZ, D. P.; ZUNINO, F.; LOOTENS, D. Chemical vs. Physical Acceleration of Cement Hydration. **Concrete International**, v. 38, n. 11, p. 37–44, nov. 2016.

BERNER, U. R. Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. **Waste Management**, v. 12, n. 2–3, p. 201–219, 1992.

BJØNTEGAARD, Ø.; SELLEVOLD, E. J. Interaction between Thermal Dilation and Autogenous Deformation in High Performance Concrete. **Materials and Structures**, v. 34, n. 5, p. 266–272, 1 jun. 2001.

BLANC, P.; BOURBON, X.; LASSIN, A.; GAUCHER, E. C. Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 851–866, 1 jun. 2010a.

BLANC, P.; BOURBON, X.; LASSIN, A.; GAUCHER, E. C. Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C–S–H. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1360–1374, 1 set. 2010b.

BLIGH, M. W.; D'EURYDICE, M. N.; LLOYD, R. R.; ARNS, C. H.; WAITE, T. D. Investigation of Early Hydration Dynamics and Microstructural Development in Ordinary Portland Cement Using ¹H NMR Relaxometry and Isothermal Calorimetry. **Cement and Concrete Research**, v. 83, p. 131–139, maio 2016.

BORGES, P. H. R.; COSTA, J. O.; MILESTONE, N. B.; LYNSDALE, C. J.; STREATFIELD, R. E. Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 284–292, 1 fev. 2010.

BOSGIRAUD, J.-M.; ARMAND, G.; SIMON, J. Compressible Arch Segments for the Cigéo Access Ramps, Drifts and Vaults - A Field Tes. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017.

BOUNIOL, P. The influence of iron on water radiolysis in cement-based materials. **Journal of Nuclear Materials**, v. 403, n. 1–3, p. 167–183, ago. 2010.

BOUNIOL, P.; BJERGBAKKE, E. A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 372, n. 1, p. 1–15, 15 jan. 2008.

BOUNIOL, P.; LAPUERTA-COCHET, S. The solubility constant of calcium peroxide octahydrate in relation to temperature; its influence on radiolysis in cement-based materials. **Journal of Nuclear Materials**, v. 420, n. 1–3, p. 16–22, jan. 2012.

BOUNIOL, P.; MUZEAU, B.; DAUVOIS, V. Experimental evidence of the influence of iron on pore water radiolysis in cement-based materials. **Journal of Nuclear Materials**, v. 437, n. 1–3, p. 208–215, jun. 2013.

BOURRET, S.; OTTO, S.; JOHNSON, P. J.; WEAVER, D.; BOUKALFA, H.; STAUFFER, P. High Level Waste in Salt Repositories: Experiments and Simulations of Evaporation in the Underground. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017.

BRESSON, B.; MEDUCIN, F.; ZANNI, H.; NOIK, C. Hydration of Tricalcium Silicate (C3S) at High Temperature and High Pressure. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 24, p. 5355–5365, 1 dez. 2002.

BROWN, P. .; DOERR, A. Chemical Changes in Concrete due to the Ingress of Aggressive Species. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 3, p. 411–418, mar. 2000.

BRUE, F.; DAVY, C. A.; SKOCZYLAS, F.; BURLION, N.; BOURBON, X. Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 2, p. 384–396, 1 fev. 2012.

BRUE, F. N. G.; DAVY, C. A.; BURLION, N.; SKOCZYLAS, F.; BOURBON, X. Five year drying of high performance concretes: Effect of temperature and cement-type on shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 70–85, set. 2017.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011a.

BULLARD, J. W.; LOTHENBACH, B.; STUTZMAN, P. E.; SNYDER, K. A. Coupling thermodynamics and digital image models to simulate hydration and microstructure development of portland cement pastes. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 04, p. 609–622, 2011b.

BUZZI, O.; BOULON, M.; HERVÉ, M.; SU, K. Leaching of Rock-Concrete Interfaces. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, v. 41, n. 3, p. 445–466, 1 jun. 2008.

CABRERA, P. S.; VICENTE, R.; FERREIRA, E. G. .; MARUMO, J. T. Proposal of a Categorization of the Disused Sealed Radioactive Sources with a View to Safe. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017.

CARDE, C.; FRANÇOIS, R. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 4, p. 539–550, 1 abr. 1997.

CARDE, C.; FRANÇOIS, R.; TORRENTI, J.-M. Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 8, p. 1257–1268, 1 ago. 1996.

CAREY, J. W.; WIGAND, M.; CHIPERA, S. J.; WOLDEGABRIEL, G.; PAWAR, R.; LICHTNER, P. C.; WEHNER, S. C.; RAINES, M. A.; GUTHRIE, G. D. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. v. 1, n. 1, p. 75–85, 1 abr. 2007.

CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; ANDRADE, C.; TURRILLAS, X.; CAMPO, J. Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. **Cement and Concrete Research**, H. F. W. Taylor Commemorative Issue. v. 34, n. 9, p. 1633–1644, 1 set. 2004.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; TURRILLAS, X.; CAMPO, J.; CUELLO, G. J. Accelerated Carbonation of Cement Pastes in Situ Monitored by Neutron Diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1365–1373, dez. 2008.

CEN. *Composition, specification and conformity criteria for common cements*: EN 197-1. Brussels: European Committee for standardization, 2000. .

CHEEWAKET, T.; JATURAPITAKKUL, C.; CHALEE, W. Long Term Performance of Chloride Binding Capacity in Fly Ash Concrete in a Marine Environment. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1352–1357, ago. 2010.

CHEN, J. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Decalcification shrinkage of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 5, p. 801–809, maio 2006.

CHEN, X.-T.; ROUGELOT, T.; DAVY, C. A.; CHEN, W.; AGOSTINI, F.; SKOCZYLAS, F.; BOURBON, X. Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 12, p. 1139–1148, dez. 2009.

CHENEVERT, M. E.; SHRESTHA, B. K. Chemical Shrinkage Properties of Oilfield Cements. **SPE Drilling Engineering**, v. 6, n. 01, p. 37–43, 1 mar. 1991.

CHENG, A.; CHAO, S.-J.; LIN, W.-T. Effects of Leaching Behavior of Calcium Ions on Compression and Durability of Cement-Based Materials with Mineral Admixtures. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1851–1872, 7 maio 2013.

CHOI, Y. S.; YANG, E. I. Effect of calcium leaching on the pore structure, strength, and chloride penetration resistance in concrete specimens. **Nuclear Engineering and Design**, v. 259, p. 126–136, 1 jun. 2013.

CHOINSKA, M.; KHELIDJ, A.; CHATZIGEORGIOU, G.; PIJAUDIER-CABOT, G. Effects and interactions of temperature and stress-level related damage on permeability of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 1, p. 79–88, 1 jan. 2007.

CLAISSE, P. A.; EL-SAYAD, H. I.; SHAABAN, I. G. Permeability and pore volume of carbonated concrete. **Materials Journal**, v. 96, n. 3, p. 378–381, 1999.

CNEA. *Programa Nacional De Gestión De Residuos Radiactivos*. Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica, 1994. . Disponível em: <http://www2.cnea.gov.ar/pdfs/politica_ambiental/divulgaci%C3%B3n%20PNGRR%202013%20v2.pdf>.

CNEN. *Seleção e Escolha de Locais para Depósitos de Rejeitos Radioativos*. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, jan. 1990. . Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm609.pdf>>.

CNEN. *Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação*. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, set. 2002. . Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm609.pdf>>.

CNEN. *Licenciamento de depósitos de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação*. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, abr. 2014a. . Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm802.pdf>>.

CNEN. *Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação*. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, abr. 2014b. . Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm801.pdf>>.

CNEN. *Relatório de Gestão do Exercício de 2014*. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2015. .

COCHRAN, J. R.; HARDIN, E. L. Waste Handling and Emplacement Options for Disposal of Radioactive Waste in Deep Boreholes. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

CODINA, M.; CAU-DIT-COUMES, C.; LE BESCOP, P.; VERDIER, J.; OLLIVIER, J. P. Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 437–448, abr. 2008.

ÇOLAK, A.; ÇOŞGUN, T.; BAKIRCI, A. E. Effects of environmental factors on the adhesion and durability characteristics of epoxy-bonded concrete prisms. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 758–767, fev. 2009.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4–5, p. 401–407, maio 2003.

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE. *Nuclear waste conditioning*. Paris: Editions Le Moniteur, 2009.

COURTIER, R. H. The assessment of ASR-affected structures. **Cement and Concrete Composites**, v. 12, n. 3, p. 191–201, 1 jan. 1990.

CRAEYE, B.; DE SCHUTTER, G.; VUYE, C.; GERARDY, I. Cement-Waste Interactions: Hardening Self-Compacting Mortar Exposed to Gamma Radiation. **Progress in Nuclear Energy**, v. 83, p. 212–219, ago. 2015.

DAIAN, J.-F. Condensation and Isothermal Water Transfer in Cement Mortar Part I — Pore Size Distribution, Equilibrium Water Condensation and Imbibition. **Transport in Porous Media**, v. 3, n. 6, p. 563–589, 1 dez. 1988.

DAYAL, R. Disposal options for disused radioactive sources. In: Proceedings, Tucson. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT 04 CONFERENCE. Tucson: mar. 2004.

DE WEERDT, K.; COLOMBO, A.; COPPOLA, L.; JUSTNES, H.; GEIKER, M. R. Impact of the Associated Cation on Chloride Binding of Portland Cement Paste. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 196–202, fev. 2015.

DEBOODT, T.; FU, T.; IDEKER, J. H. Evaluation of FLWA and SRAs on autogenous deformation and long-term drying shrinkage of high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 53–60, 30 ago. 2016.

DEBY, F.; CARCASSÈS, M.; SELIER, A. Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 466–471, maio 2009.

DECC-UK. *Implementing Geological Disposal*. London: Department of Energy & Climate Change UK, jul. 2014. Disponível em: <https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/332890/GDF_White_Paper_FINAL.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. v. 1

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Princípios e Aplicações de análise térmica*. São Carlos: USP-IQSC, 2012. .

DEWAELE, P. J.; REARDON, E. J.; DAYAL, R. Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 4, p. 441–454, 1 jul. 1991.

DICKSON, C. L.; BREW, D. R. M.; GLASSER, F. P. Solubilities of CaO–SiO₂–H₂O phases at 25°, 55° and 85°C. **Advances in Cement Research**, v. 16, n. 1, p. 35–43, 1 jan. 2004.

DRACE, Z.; OJOVAN, M. I. The Behaviours of Cementitious Materials in Long Term Storage and Disposal: An Overview of Results of the IAEA Coordinated Research Project. **MRS Proceedings**, v. 1193, 15 fev. 2011. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1946427400093714>. Acesso em: 22 dez. 2011.

DUBROVSKII, V. B.; IBRAGIMOV, S. S.; KULAKOVSKII, M. Y.; LADYGIN, A. Y.; PERGAMENSHCHIK, B. K. Radiation Damage in Ordinary Concrete. **Soviet Atomic Energy**, v. 23, n. 4, p. 1053–1058, 1 out. 1967.

DUNANT, C. F.; SCRIVENER, K. L. Effects of Aggregate Size on Alkali–silica-Reaction Induced Expansion. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 745–751, jun. 2012.

EL-DAKROURY, A.; IBRAHIM, I. S.; IYOB, I. E. Assessment of changes in physical characteristics due to leaching of hydration products from concrete. **Advances in Cement Research**, v. 23, n. 2, p. 61–67, 1 abr. 2011.

EL-HACHEM, R.; ROZIÈRE, E.; GRONDIN, F.; LOUKILI, A. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 357–364, mar. 2012.

ERIKSSON, L. G. Salt Rock - the 60-Year-Old Prodigy Host Rock for Consent-Based Disposal of Long-Lived Radioactive Waste. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; SHARP, J. H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part i, neat cements. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 9, p. 1245–1257, 1 set. 1998.

ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; SHARP, J. H. The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 695–702, 1 maio 2001.

ESTEVE, V. *El método de Rietveld*. Castellón de la Plana: Universitat Jaume I, 2006.

ETZOLD, M. A.; MCDONALD, P. J.; ROUTH, A. F. Growth of sheets in 3D confinements — a model for the C–S–H meso structure. **Cement and Concrete Research**, v. 63, p. 137–142, set. 2014.

FABBRI, A.; JACQUEMET, N.; SEYEDI, D. M. A chemo-poromechanical model of oilwell cement carbonation under CO₂ geological storage conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 8–19, jan. 2012.

FARAGE, M. C. R.; SERCOMBE, J.; GALLÉ, C. Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1047–1056, jul. 2003.

FARNAM, Y.; WASHINGTON, T.; WEISS, J. The Influence of Calcium Chloride Salt Solution on the Transport Properties of Cementitious Materials. **Advances in Civil Engineering**, v. 2015, p. 1–13, 2015.

FAUCON, P.; ADENOT, F.; JACQUINOT, J. F.; PETIT, J. C.; CABRILLAC, R.; JORDA, M. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 6, p. 847–857, 1 jun. 1998.

FAUCON, P.; LE BESCOP, P.; ADENOT, F.; BONVILLE, P.; JACQUINOT, J. F.; PINEAU, F.; FELIX, B. Leaching of cement: Study of the surface layer. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 11, p. 1707–1715, 1 nov. 1996.

FERNANDES, P. G. *Aplicação da microtomografia computadorizada para a análise morfológica bi e tridimensional na avaliação da perda óssea experimental em ratos*. 2014. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1204–1209, jun. 2005.

FERREIRA, E. G. .; MARUMO, J. T.; VICENTE, R.; LANGTON, C. A.; DUNCAN, A. J.; WILLIAMS, M. R. Test Methods for Cementitious Seal Materials for Borehole Disposal. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017a.

FERREIRA, E. G. A.; ISIKI, V. L. K.; MIYAMOTO, H.; MARUMO, J. T.; VICENTE, R. Characterization of Cement Paste as Engineered Barrier of Borehole Repository. In: Rio de Janeiro,RJ, Brazil. **Anais...** In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC 2009. Rio de Janeiro,RJ, Brazil: 2009. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/067/41067271.pdf>.

FERREIRA, E. G. A.; YOKAICHIYA, F.; RODRIGUES, M. S.; BERALDO, A. L.; ISAAC, A.; KARDJILOV, N.; FRANCO, M. K. K. D. Assessment of Greener Cement by Employing Thermally Treated Sugarcane Straw Ashes. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 343–352, jun. 2017b.

FERREIRA, R. V. P.; SILVA, E. A.; CANEVESI, R. L. S.; FERREIRA, E. G. A.; TADDEI, M. H. T.; PALMIERI, M. C.; SILVA, F. R. O.; MARUMO, J. T. Application of the coconut fiber in radioactive liquid waste treatment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 13 set. 2017c. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-017-1541-6>>.

FERREIRA, V. V. M.; ALEIXO, B. L.; ULHOA, B. M. A.; CUCCIA, V. Rejeitos radioativos de baixo e médio nível: levantamento da variação de volume Armazenado e disposto. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 24, jun. 2012.

FIELD, K. G.; REMEC, I.; PAPE, Y. L. Radiation Effects in Concrete for Nuclear Power Plants – Part I: Quantification of Radiation Exposure and Radiation Effects. **Nuclear Engineering and Design**, v. 282, p. 126–143, fev. 2015.

FILLMORE, D. L. *Literature Review of the Effects of Radiation and Temperature on the Aging of Concrete*. Idaho, USA: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, set. 2004. .

FORSTER, A. M.; SZADURSKI, E. M.; BANFILL, P. F. G. Deterioration of natural hydraulic lime mortars, I: Effects of chemically accelerated leaching on physical and mechanical properties of uncarbonated materials. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 199–207, 15 dez. 2014.

FREEZE, G.; GUNTER, T. Deep Borehole Disposal Research in the United States. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017.

FUJIWARA, K.; ITO, M.; SASANUMA, M.; TANAKA, H.; HIROTANI, K.; ONIZAWA, K.; SUZUKI, M.; AMEZAWA, H. Experimental Study of the Effect of Radiation Exposure to Concrete. In: SMiRT 20-Division I, Paper 1891, Espoo, Finland. **Anais...** In: 20TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL MECHANICS IN REACTOR TECHNOLOGY. Espoo, Finland: ago. 2009.

GALAN, I.; PERRON, L.; GLASSER, F. P. Impact of Chloride-Rich Environments on Cement Paste Mineralogy. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 174–183, fev. 2015.

GALÍNDEZ, J. M.; MOLINERO, J. Assessment of the long-term stability of cementitious barriers of radioactive waste repositories by using digital-image-based microstructure generation and reactive transport modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1278–1289, ago. 2010.

GALLÉ, C.; SERCOMBE, J. Permeability and Pore Structure Evolution of Silicocalcareous and Hematite High-Strength Concretes Submitted to High Temperatures. **Materials and Structures**, v. 34, n. 10, p. 619, 1 dez. 2001.

GARCÍA CALVO, J. L.; HIDALGO, A.; ALONSO, C.; FERNÁNDEZ LUCO, L. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1290–1297, ago. 2010.

GARCÍA-MORENO, F.; JIMÉNEZ, C.; KAMM, P. H.; KLAUS, M.; WAGENER, G.; BANHART, J.; GENZEL, C. White-beam X-ray radioscopy and tomography with simultaneous diffraction at the EDDI beamline. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 20, n. 5, p. 809–810, 1 set. 2013.

GARTNER, E.; MARUYAMA, I.; CHEN, J. A New Model for the C-S-H Phase Formed during the Hydration of Portland Cements. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 95–106, jul. 2017.

GASCH, T.; MALM, R.; ANSELL, A. A coupled hygro-thermo-mechanical model for concrete subjected to variable environmental conditions. **International Journal of Solids and Structures**, v. 91, p. 143–156, 1 ago. 2016.

GIBB, F. Deep Borehole Disposal: Options, Issues and Challenges. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

GLASSER, F. P.; MARCHAND, J.; SAMSON, E. Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 226–246, fev. 2008.

GOBBO, L. de A. *Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland*. 2009. Universidade de São Paulo, São Paulo,

GRIMM, P. S. Excess and unwanted radioactive sealed source disposition by the U.S. Department of Energy offsite source recovery program. In: Waste Management Symposia 2004 Proceedings, Tucson, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2004. Tucson, AZ, USA: 2004. Disponível em: <www.wmsym.org>.

GRUNDFELT, B.; SETZMAN, E.; BIRGERSSON, L. Views on Long-Term Safety of Deep Borehole Disposal. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

HAMMOND, C. *The basics of crystallography and diffraction*. 3rd ed ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2009.

HANKS, T. C.; WINOGRAD, I. J.; ANDERSON, R. E.; REILLY, T. E.; WEEKS, E. P. *Yucca Mountain as a Radioactive-Waste Repository*: Circular. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 1999. . Disponível em: <<http://pubs.er.usgs.gov/publication/cir1184>>.

HART, J.; PRIJ, J.; SCHRÖDER, T.; VIS, G.-J.; BECKER, D.-A.; WOLF, J.; NOSECK, U.; BUHMANN, D. Evaluation of Current Knowledge for Building the Dutch Salt Safety Case. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

HASPARYK, N. P. *Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado*. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/6350>>. Acesso em: 11 ago. 2017.

HEISIG, A.; URBONAS, L.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Ingress of NaCl in Concrete with Alkali Reactive Aggregate: Effect on Silicon Solubility. **Materials and Structures**, v. 49, n. 10, p. 4291–4303, out. 2016.

HELMI, M.; HALL, M. R.; STEVENS, L. A.; RIGBY, S. P. Effects of high-pressure/temperature curing on reactive powder concrete microstructure formation. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 554–562, 15 fev. 2016.

HERNANDEZ-BAUTISTA, E.; BENTZ, D. P.; SANDOVAL-TORRES, S.; CANO-BARRITA, P. F. de J. Numerical Simulation of Heat and Mass Transport during Hydration of Portland Cement Mortar in Semi-Adiabatic and Steam Curing Conditions. **Cement and Concrete Composites**, v. 69, p. 38–48, maio 2016.

HIROMOTO, G.; DELLAMANO, J. C.; MARUMO, J. T.; ENDO, L. S.; VICENTE, R.; HIRAYAMA, T. *Introdução à gerência de rejeitos radioativos*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Departamento de Rejeitos Radioativos, 1999. .

HOHMANN, B.; ESSELMAN, T.; WALL, J. J. *Irradiated Concrete in Nuclear Power Plants: Bridging the Gap in Operational Experience*. Viena: International Atomic Energy Agency (IAEA), 2012. . Disponível em: <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:43130421>. Acesso em: 30 maio. 2017.

HU, Q.; ABOUSTAIT, M.; KIM, T.; LEY, M. T.; HANAN, J. C.; BULLARD, J.; WINARSKI, R.; ROSE, V. Direct Three-Dimensional Observation of the Microstructure and Chemistry of C3S Hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 157–169, out. 2016.

HUBLER, M. H.; WENDNER, R.; BAŽANT, Z. P. Statistical Justification of Model B4 for Drying and Autogenous Shrinkage of Concrete and Comparisons to Other Models. **Materials and Structures**, v. 48, n. 4, p. 797–814, abr. 2015.

IAEA. *The radiological accident in Goiânia*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1988.

IAEA. *Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: Concrete Containment Buildings*. Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA), 1998. . Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/5321/Assessment-and-Management-of-Ageing-of-Major-Nuclear-Power-Plant-Components-Important-to-Safety-Concrete-Containment-Buildings>>. Acesso em: 30 maio. 2017.

IAEA. *IAEA CRP on “Behaviour of Cementitious Materials in Multipurpose Packaging for Transportation, Long Term Storage and Disposal”*. Bucharest: International Atomic Energy Agency, 2008. . Disponível em: <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/CRP_CEMENT/Brief_report_Second_Meeting.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2013.

IAEA. *Classification of radioactive waste: general safety guide*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2009.

IAEA. *Geological disposal facilities for radioactivity waste: specific safety guide*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011a.

IAEA. *BOSS: borehole disposal of disused sealed sources: a technical manual*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011b.

IAEA. *BOSS: borehole disposal of disused sealed sources: a technical manual*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011c.

IAEA. *Storage of spent nuclear fuel: specific safety guide*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2012.

IAEA. *The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste: results of a coordinated research project*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2013.

ICHIKAWA, T.; KOIZUMI, H. Possibility of Radiation-Induced Degradation of Concrete by Alkali-Silica Reaction of Aggregates. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 880–884, ago. 2002.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17–24, 1980.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K.; KISHI, T. Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 565–578, 1 abr. 2007.

JAKOBSEN, U. H.; DE WEERDT, K.; GEIKER, M. R. Elemental Zonation in Marine Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 12–27, jul. 2016.

JANG, J. G.; KIM, H. J.; KIM, H. K.; LEE, H. K. Resistance of Coal Bottom Ash Mortar against the Coupled Deterioration of Carbonation and Chloride Penetration. **Materials & Design**, v. 93, p. 160–167, mar. 2016.

JEBLI, M.; JAMIN, F.; GARCIA-DIAZ, E.; EL OMARI, M.; EL YOUSSEFI, M. S. Influence of Leaching on the Local Mechanical Properties of an Aggregate-Cement Paste Composite. **Cement and Concrete Composites**, v. 73, p. 241–250, out. 2016.

JENNINGS, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 3, p. 275–289, mar. 2008.

JENNINGS, H. M.; THOMAS, J. J.; GEVRENOV, J. S.; CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. **Cement and Concrete Research**, Cementitious Materials as model porous media: Nanostructure and Transport processes. v. 37, n. 3, p. 329–336, 1 mar. 2007.

JIMÉNEZ, A.; PRIETO, M. Thermal Stability of Ettringite Exposed to Atmosphere: Implications for the Uptake of Harmful Ions by Cement. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 13, p. 7957–7964, 7 jul. 2015.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.

JUNG, H. B.; UM, W. Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration. **Applied Geochemistry**, v. 35, p. 161–172, ago. 2013.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A. P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G. P. Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 5, p. 660–666, 1 maio 2008.

KAMALI, S.; MORANVILLE, M.; LECLERCQ, S. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 575–585, 1 abr. 2008.

KATSIOTI, M.; PATSIKAS, N.; PIPILIKAKI, P.; KATSIOTIS, N.; MIKEDI, K.; CHANIOTAKIS, M. Delayed ettringite formation (DEF) in mortars of white cement. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 900–905, fev. 2011.

KIM, Y.-Y.; LEE, K.-M.; BANG, J.-W.; KWON, S.-J. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1–11, 2014.

KITSUTAKA, Y.; MATSUZAWA, K. The effect of gamma radiation on the fracture properties of concrete. In: FraMCos-7 Jeju (S. Korea), 2010 Proceedings, Jeju, South Korea. **Anais...** In: FRACTURE MECHANICS OF CONCRETE AND CONCRETE STRUCTURES - RECENT ADVANCES IN FRACTURE MECHANICS OF CONCRETE. Jeju, South Korea: 2010.

KLAUS, M.; GARCIA-MORENO, F. The 7T-MPW-EDDI beamline at BESSY II. **Journal of large-scale research facilities JLSRF**, v. 2, 29 jan. 2016. Disponível em: <<http://jlsrf.org/index.php/lrf/article/view/63>>. Acesso em: 13 out. 2017.

KÖNIGSBERGER, M.; HELLMICH, C.; PICHLER, B. Densification of C-S-H Is Mainly Driven by Available Precipitation Space, as Quantified through an Analytical Cement Hydration Model Based on NMR Data. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 170–183, out. 2016.

KONTANI, O.; ICHIKAWA, Y.; ISHIZAWA, A.; TAKIZAWA, M.; SATO, O. Irradiation Effects on Concrete Structures. In: HSU, T. T. C.; WU, C.-L.; LI, J.-L. (Ed.). **Infrastructure Systems for Nuclear Energy**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 459–473.

KONTANI, O.; SAWADA, S.; MARUYAMA, I.; TAKIZAWA, M.; SATO, O. Evaluation of Irradiation Effects on Concrete Structure: Gamma-Ray Irradiation Tests on Cement Paste. In: Proceedings of ASME 2013 Power Conference, **Anais...** In: ASME 2013 POWER CONFERENCE. ASME, 29 jul. 2013. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?doi=10.1115/POWER2013-98099>>. Acesso em: 30 maio. 2017.

KOVLER, K.; ZHUTOVSKY, S. Overview and Future Trends of Shrinkage Research. **Materials and Structures**, v. 39, n. 9, p. 827, 1 nov. 2006.

KUCHARCZYKOVÁ, B.; ŠIMONOVÁ, H.; KERŠNER, Z.; DANĚK, P.; KOCÁB, D.; MISÁK, P.; PÖSSL, P. Evaluation of Shrinkage, Mass Changes and Fracture Properties of Fine-aggregate Cement-based Composites during Ageing. **Procedia Engineering**, Structural and Physical Aspects of Construction Engineering. v. 190, p. 357–364, 2017a.

KUCHARCZYKOVÁ, B.; TOPOLÁŘ, L.; DANĚK, P.; KOCÁB, D.; MISÁK, P. Comprehensive Testing Techniques for the Measurement of Shrinkage and Structural Changes of Fine-Grained Cement-Based Composites during Ageing. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, p. 1–10, 2017b.

KUOSA, H.; FERREIRA, R. M.; HOLT, E.; LEIVO, M.; VESIKARI, E. Effect of coupled deterioration by freeze–thaw, carbonation and chlorides on concrete service life. **Cement and Concrete Composites**, Special issue: Durability of concrete. v. 47, p. 32–40, mar. 2014.

KURDOWSKI, W. *Cement and Concrete Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

KURUMISAWA, K.; HAGA, K.; HAYASHI, D.; OWADA, H. Effects of Calcium Leaching on Diffusion Properties of Hardened and Altered Cement Pastes. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 99, p. 175–183, jun. 2017.

KWON, S.-J.; SONG, H.-W. Analysis of Carbonation Behavior in Concrete Using Neural Network Algorithm and Carbonation Modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 119–127, jan. 2010.

LADAOU, W.; VIDAL, T.; SELLIER, A.; BOURBON, X. Analysis of Interactions between Damage and Basic Creep of HPC and HPFRC Heated between 20 and 80 °C. **Materials and Structures**, v. 46, n. 1–2, p. 13–23, 1 jan. 2013.

LALANA, P. Z. Instalación de almacenamiento de residuos radiactivos de El Cabril, en Hornachuelos, Córdoba-España. **Informes de la Construcción**, v. 46, n. 431, p. 27–40, 1994.

LANGFORD, J. I.; LOUER, D. Powder diffraction. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 2, p. 131–234, 1996.

LANGTON, C. .; VERST, C. G.; DUNCAN, A. J.; LEE, S. Y.; EDWARDS, T. B. *Waste Encapsulation and Storage Facility: Basin Concrete Condition Evaluation*: SRNL-TR-2015-00181. USA: Savannah River National Laboratory, set. 2015. .

LE ROY, R.; LE MAOU, F.; TORRENTI, J. M. Long Term Basic Creep Behavior of High Performance Concrete: Data and Modelling. **Materials and Structures**, v. 50, n. 1, fev. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1617/s11527-016-0948-8>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

LEA, F. M.; HEWLETT, P. C. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Oxford; MA: Elsevier Butterworth- Heinemann, 2008.

LEE, C.-M.; LEE, Y. H.; LEE, K. J. Cracking Effect on Gamma-Ray Shielding Performance in Concrete Structure. **Progress in Nuclear Energy**, v. 49, n. 4, p. 303–312, maio 2007.

LEE, M. K.; JUNG, S. H.; OH, B. H. Effects of Carbonation on Chloride Penetration in Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 110, n. 5, 2013.

LEE, S. T.; HOOTON, R. D.; JUNG, H.-S.; PARK, D.-H.; CHOI, C. S. Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 1, p. 68–76, jan. 2008.

LIN, F.; MEYER, C. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 4, p. 255–265, 1 abr. 2009.

LIU, H.; WANG, Y.; HE, M.; SHI, Y.; WAISMAN, H. Strength and ductility performance of concrete-filled steel tubular columns after long-term service loading. **Engineering Structures**, v. 100, p. 308–325, 1 out. 2015.

LIU, J.; BA, M.; DU, Y.; HE, Z.; CHEN, J. Effects of chloride ions on carbonation rate of hardened cement paste by X-ray CT techniques. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 619–627, 30 set. 2016.

LIU, J.; QIU, Q.; CHEN, X.; XING, F.; HAN, N.; HE, Y.; MA, Y. Understanding the Interacted Mechanism between Carbonation and Chloride Aerosol Attack in Ordinary Portland Cement Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 217–225, maio 2017.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ALDER, C.; WIELAND, E.; LUNK, P. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 483–491, abr. 2007.

LOUKILI, A.; CHOPIN, D.; KHELIDJ, A.; LE TOUZO, J.-Y. A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 915–922, 1 jun. 2000.

LOWINSKA-KLUGE, A.; PISZORA, P. Effect of Gamma Irradiation on Cement Composites Observed with XRD and SEM Methods in the Range of Radiation Dose 0–1409 MGy. **ACTA PHYSICA POLONICA A**, Proceedings of the 7-th National Meeting of Synchrotron Radiation Users. v. 114, n. 2, p. 399–411, 2008.

LURA, P.; JENSEN, O. M.; VAN BREUGEL, K. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. **Cement and Concrete Research**, Papers presented at the Fall 2001 Materials Research Society Symposium on Design, Characteristics and Properties of Cementitious Materials. v. 33, n. 2, p. 223–232, 1 fev. 2003.

MAINGUY, M.; TOGNAZZI, C.; TORRENTI, J.-M.; ADENOT, F. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 83–90, 1 jan. 2000.

MANGAT, P. S.; MOLLOY, B. T. Chloride Binding in Concrete Containing PFA, Gbs or Silica Fume under Sea Water Exposure. **Magazine of Concrete Research**, v. 47, n. 171, p. 129–141, jun. 1995.

MARUMO, J. T. *Difusão de cloretos e ataque por sulfatos em pastas e argamassas de cimento Portland*. 1997. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/teses/21591.pdf>>.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, fev. 2007.

MATTHEWS, M.; REISER, A. S. The Waste Isolation Pilot Plant Experimental Program. In: Waste Management Symposia 1998 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 1998. Phoenix, AZ, USA: 1998.

MAVROPOULOU, N.; KATSIOTIS, N.; GIANNAKOPOULOS, J.; KOUTSODONTIS, K.; PAPAGEORGIOU, D.; CHANIOTAKIS, E.; KATSIOTI, M.; TSAKIRIDIS, P. E. Durability Evaluation of Cement Exposed to Combined Action of Chloride and Sulphate Ions at Elevated Temperature: The Role of Limestone Filler. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 558–565, out. 2016.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld Refinement Guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1 fev. 1999.

MCREE, J. N.; LANGSTED, J. M.; YOUNG, M. E.; DAY, J. E. Evaluation of Terrorist Interest in Radioactive Waste. In: Waste Management Symposia 2006 Proceedings, Tucson, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2006. Tucson, AZ, USA: 2006. Disponível em: <www.wmsym.org>.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto microestrutura, propriedades e materiais*. Tradução Paulo R. L. Helene; Vladimir Antonio Paulon; Nicole Pagan Hasparyk. São Paulo: Ibracon, 2008.

MELO, S. K. de. *Estudo da formação de etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento*. 2010. Universidade Federal de Goiás, Goiânia,

MENDOZA, O.; GIRALDO, C.; CAMARGO, S. S.; TOBÓN, J. I. Structural and Nano-Mechanical Properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Formed from Alite Hydration in the Presence of Sodium and Potassium Hydroxide. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 88–94, ago. 2015.

MICHAUX, M.; NELSON, E. B.; VIDICK, B. Chemistry and Characterization of Portland Cement. In: **Developments in Petroleum Science**. St. Etienne: Elsevier, 1990. 28p. 2-1-2–17.

MIRHOSSEINI, S.; POLAK, M. A.; PANDEY, M. Nuclear Radiation Effect on the Behavior of Reinforced Concrete Elements. **Nuclear Engineering and Design**, v. 269, p. 57–65, abr. 2014.

MOBASHER, N.; BERNAL, S. A.; KINOSHITA, H.; SHARRAD, C. A.; PROVIS, J. L. Gamma Irradiation Resistance of an Early Age Slag-Blended Cement Matrix for Nuclear Waste Encapsulation. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 09, p. 1563–1571, maio 2015.

MOLINA, W. M.; GUZMAN, E. M. A.; GARCIA, H. L. C.; GOMEZ, C. L.; VALDEZ, F. M. G.; LOPEZ, T. P.; TRUJEQUE, J. R.; ZAPATA, J. T.; QUIROZ, J. T. P.; BARRIOS, H. H.; ALONSO, W. M.; ARROYO, J. A. B. Analysis of Carbonation in Mortars made with Solid Waste as a Substitute for Cement. In: Proceedings, Dalian, China. **Anais...** In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL, MECHANICAL AND MATERIALS ENGINEERING. Dalian, China: 2015.

MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. Proposta de Pré-Qualificação Pozolânica de Materiais Geológicos: Difractometria de Raios X Como Método Alternativo. **Revista do Instituto Geológico**, v. 24, n. 1–2, p. 1–9, 1 dez. 2003.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 226–236, 1 jan. 2015.

MORGAN, I. L.; ELLINGER, H.; KLINKSIEK, R.; THOMPSON, J. N. Examination of Concrete by Computerized Tomography. **Journal Proceedings**, v. 77, n. 1, p. 23–27, 1 jan. 1980.

MÜLLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Leaching behaviour of major and trace elements from concrete: Effect of fly ash and GGBS. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 129–139, 1 abr. 2015.

MULTON, S.; CYR, M.; SELLIER, A.; DIEDERICH, P.; PETIT, L. Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion. **Cement and Concrete Research**, Special Issue: ICAAR 13, Trondheim, Norway, June 16-20, 2008. v. 40, n. 4, p. 508–516, 1 abr. 2010.

NGUYEN, V. H.; COLINA, H.; TORRENTI, J. M.; BOULAY, C.; NEDJAR, B. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete: Part I: Experimental results. **Nuclear Engineering and Design**, v. 237, n. 20, p. 2083–2089, 1 nov. 2007a.

NGUYEN, V. H.; NEDJAR, B.; TORRENTI, J. M. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete: Part II: Modelling. **Nuclear Engineering and Design**, v. 237, n. 20, p. 2090–2097, 1 nov. 2007b.

NICOLEAU, L.; NONAT, A.; PERREY, D. The di- and tricalcium silicate dissolutions. **Cement and Concrete Research**, v. 47, p. 14–30, maio 2013.

NORONHA, J. NWMO Canadian Used Nuclear Fuel Repository. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

NORRIS, S. Radioactive Waste Confinement: Clays in Natural and Engineered Barriers – Introduction. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 443, n. 1, p. 1–8, 2017.

NUNES, N. L.; FIGUEIREDO, A. D. de. *Retração do concreto de cimento Portland*. São Paulo: EPUSP, 2007. Disponível em: <http://www.pcc.usp.br/files/text/publications/BT_00452.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2017.

OECD-NEA. *Engineered barrier systems and the safety of deep geological repositories: state of the art report*. Paris: Organisation for Economic Co-Operation and Development - Nuclear Energy Agency OECD, 2003.

OGIRIGBO, O. R.; UKPATA, J. Effect of Chlorides and Curing Duration on the Hydration and Strength Development of Plain and Slag Blended Cements. **Journal of Civil Engineering Research**, v. 7, n. 1, p. 9–16, 2017.

OJOVAN, M. I.; DMITRIEV, S. A.; SOBOLEV, L. A. A. Long-term safe storage and disposal of spent sealed radioactive sources in borehole type repositories. In: Proceedings, Tucson. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT 03 CONFERENCE. Tucson: fev. 2003.

OLIVEIRA, D. N. S.; NEVES, G. de A.; BEZERRA, U. T.; CHAVES, A. C.; MENDONÇA, A. M. G. D.; LIMA, M. S. de. Cimento para poço de petróleo desenvolvido a partir de cimento comum: caracterização física, química e mineralógica. In: IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, Brasil. **Anais...** In: IX BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS. Curitiba, PR, Brasil: 2012.

OMOSEBI, O.; MAHESHWARI, H.; AHMED, R.; SHAH, S.; OSISANYA, S. Experimental Study of the Effects of CO₂ Concentration and Pressure at Elevated Temperature on the Mechanical Integrity of Oil and Gas Well Cement. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 44, p. 299–313, ago. 2017.

OROSZ, K.; HEDLUND, H.; CWIRZEN, A. Effects of variable curing temperatures on autogenous deformation of blended cement concretes. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 474–480, 15 set. 2017.

PAUL, G.; BOCCALERI, E.; BUZZI, L.; CANONICO, F.; GASTALDI, D. Friedel's Salt Formation in Sulfoaluminate Cements: A Combined XRD and ²⁷Al MAS NMR Study. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 93–102, jan. 2015.

PAUL, M.; GLASSER, F. P. Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, Papers presented at the Symposium on "Transport Properties and Microstructure of Cement-Based Systems". v. 30, n. 12, p. 1869–1877, 1 dez. 2000.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2. ed ed. New York, NY: Springer, 2009.

PEI, Y.; AGOSTINI, F.; SKOCZYLAS, F. The effects of high temperature heating on the gas permeability and porosity of a cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 141–151, maio 2017.

PERSSON, B. Experimental studies on shrinkage of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 7, p. 1023–1036, 1 jul. 1998.

PETRUCCI, E. G. R.; PAULON, V. A. *Concreto de cimento Portland*. 13. ed. São Paulo (SP): Editora Globo, 1995.

PHILIPOSE, K. E. 500 year concrete for a radioactive waste repository. In: Waste Management 88 Conference, Tucson. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA. Tucson: Waste Management Symposia Inc., fev. 1988. Disponível em: <<http://www.wmsym.org/>>. Acesso em: 15 abr. 2012.

PHUNG, Q. T.; MAES, N.; JACQUES, D.; PERKO, J.; DE SCHUTTER, G.; YE, G. Modelling the Evolution of Microstructure and Transport Properties of Cement Pastes under Conditions of Accelerated Leaching. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 179–192, jul. 2016.

PIPILIKAKI, P.; KATSIOTI, M.; GALLIAS, J. L. Performance of Limestone Cement Mortars in a High Sulfates Environment. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 1042–1049, fev. 2009.

POMARO, B. A Review on Radiation Damage in Concrete for Nuclear Facilities: From Experiments to Modeling. **Modelling and Simulation in Engineering**, v. 2016, p. 1–10, 2016.

POMARO, B.; SALOMONI, V. A.; GRAMEGNA, F.; PRETE, G.; MAJORANA, C. E. Radiation Damage Evaluation on Concrete within a Facility for Selective Production of Exotic Species (SPES Project), Italy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 169–177, out. 2011.

POYET, S. Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1052–1059, 1 nov. 2009.

PRICE, L.; FREEZE, G.; HARDIN, E. Overview of Features, Events, and Processes Affecting the Postclosure Performance of a Deep Borehole Disposal Facility. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017.

PROVIS, J. L. On the use of the Jander equation in cement hydration modelling. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 62, 28 out. 2016.

QUENNOZ, A.; GALUCCI, E.; SCRIVENER, K. L. Calcium silicate – calcium aluminate interactions and their influence on cement early hydration. In: 13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Madrid. **Anais...** In: 13TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción, jun. 2011.

RAHIMI-AGHDAM, S.; BAŽANT, Z. P.; ABDOLHOSSEINI QOMI, M. J. Cement Hydration from Hours to Centuries Controlled by Diffusion through Barrier Shells of C-S-H. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 99, p. 211–224, fev. 2017.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; GHAHARI, S. A.; ESMAEILI, M. Effect of combined carbonation and chloride ion ingress by an accelerated test method on microscopic and mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 138–146, 15 maio 2014.

RAO, G. A. Long-term drying shrinkage of mortar — influence of silica fume and size of fine aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 171–175, 1 fev. 2001.

REIS, L. C. A.; HEILBRON FILHO, F. L. Reutilization and conditioning of spent sealed sources from nuclear gauges. In: Waste Management 00 Conference, Tucson. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA. Tucson: Waste Management Symposia Inc., fev. 2000. Disponível em: <<http://www.wmsym.org/>>. Acesso em: 1 abr. 2015.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

RILEM TC-242-MDC. Multi-Decade Creep and Shrinkage of Concrete: Material Model and Structural Analysis, Model B4 for Creep, Drying Shrinkage and Autogenous Shrinkage of Normal and High-Strength Concretes with Multi-Decade Applicability. **Materials and Structures**, v. 48, n. 4, p. 753–770, abr. 2015.

ROMANATO, L. S. *Armazenagem de combustível nuclear queimado*. 2004. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-15052006-220434/pt-br.php>>.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J.; HE, Z. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 186–193, jan. 2012.

ROZIÈRE, E.; LOUKILI, A. Performance-based assessment of concrete resistance to leaching. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 451–456, 1 abr. 2011.

SALOMÃO, R.; AMARAL, L. F.; PANDOLFELLI, V. C. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 56, p. 135–140, 2010.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look: Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 3, p. 341–346, mar. 2003.

SCHERER, G. W.; FUNKHOUSER, G. P.; PEETHAMPARAN, S. Effect of pressure on early hydration of class H and white cement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 845–850, 1 jun. 2010.

SCHILLING, F. R.; BIEBERSTEIN, A.; ECKHARDT, J.-D.; HAIST, M.; HIRSCH, A.; KLUMBACH, S.; KROMER, M.; MÜHLBACH, J.; MÜLLER, B. I. R.; MÜLLER, H. S.; NEUMANN, T.; SCHLÄGER, S.; TRIANTAFYLIDIS, T. Long-Term Safety of Well Abandonment: First Results from Large Scale Laboratory Experiments (COBRA). In: LIEBSCHER, A.; MÜNCH, U. (Ed.). **Geological Storage of CO₂ – Long Term Security Aspects**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 115–138.

SCHWOTZER, M.; KONNO, K.; KALTENBACH, J.; GERDES, A. The Rim Zone of Cement-Based Materials – Barrier or Fast Lane for Chemical Degradation? **Cement and Concrete Composites**, v. 74, p. 236–243, nov. 2016.

SCRIVENER, K. L.; FÜLLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1541–1547, set. 2004.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 128–136, fev. 2008.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SELLIER, A.; MULTON, S.; BUFFO-LACARRIÈRE, L.; VIDAL, T.; BOURBON, X.; CAMPS, G. Concrete creep modelling for structural applications: non-linearity, multi-axiality, hydration, temperature and drying effects. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 301–315, 1 jan. 2016.

SEVOUGIAN, S. D.; STEIN, E. R.; GROSS, M. B.; HAMMOND, G. E.; FREDERICK, J. M.; MARINER, P. E. Performance Assessment of a Generic Repository for Defense-Related HLW/SNF in Fractured Crystalline Host Rock. In: Waste Management Symposia 2017 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2017. Phoenix, AZ, USA: 2017.

SHI, Z.; GEIKER, M. R.; LOTHENBACH, B.; DE WEERDT, K.; GARZÓN, S. F.; ENEMARK-RASMUSSEN, K.; SKIBSTED, J. Friedel's Salt Profiles from Thermogravimetric Analysis and Thermodynamic Modelling of Portland Cement-Based Mortars Exposed to Sodium Chloride Solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 73–83, abr. 2017.

SHIMADA, Y.; YOUNG, J. F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 12, p. 2261–2268, 1 dez. 2004.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. *Sulfate attack on concrete*. London ; New York: Spon Press, 2002.

SKB. *Bedrock hydrogeochemistry Forsmark*. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, dez. 2008. . Disponível em: <<http://www.skb.se/upload/publications/pdf/R-08-47.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2013.

SKB. *Äspö Hard Rock Laboratory - Annual Report 2015*. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, jul. 2016. . Disponível em: <<http://www.skb.se/publikation/2484491/TR-16-10.pdf>>.

SOMMERS, J. F. Gamma Radiation Damage of Structural Concrete Immersed in Water: **Health Physics**, v. 16, n. 4, p. 503–508, abr. 1969.

SONG, H.-W.; KWON, S.-J. Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 6, p. 909–915, 1 jun. 2007.

SONG, H.-W.; LEE, C.-H.; ANN, K. Y. Factors Influencing Chloride Transport in Concrete Structures Exposed to Marine Environments. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 2, p. 113–121, fev. 2008.

SOO, P.; MILIAN, L. M. The Effect of Gamma Radiation on the Strength of Portland Cement Mortars. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 14, p. 1345–1348, 1 jul. 2001.

STOCK, S. R.; NAIK, N. K.; WILKINSON, A. P.; KURTIS, K. E. X-ray microtomography (microCT) of the progression of sulfate attack of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1673–1675, 1 out. 2002.

STORA, E.; BARY, B.; HE, Q.-C.; DEVILLE, E.; MONTARNAL, P. Modelling and simulations of the chemo-mechanical behaviour of leached cement-based materials: Interactions between damage and leaching. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1226–1236, 1 ago. 2010.

STRÖM, A.; ANDERSSON, J.; SKAGIUS, K.; WINBERG, A. Site descriptive modelling during characterization for a geological repository for nuclear waste in Sweden. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 7, p. 1747–1760, jul. 2008.

SURYAVANSHI, A. K.; NARAYAN SWAMY, R. Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 5, p. 729–741, maio 1996.

SWAYZE, M. A. Effect of High Temperatures on Strength of Oil-Well Cements (Mid-Continent District Study Committee On Cementing Practices And Testing Of Oil-Well Cements). In: **Anais...** In: DRILLING AND PRODUCTION PRACTICE. American Petroleum Institute, 1 jan. 1954. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/API-54-072>>. Acesso em: 15 jun. 2017.

TANG, Y.-J.; ZUO, X.-B.; HE, S.-L.; AYINDE, O.; YIN, G.-J. Influence of Slag Content and Water-Binder Ratio on Leaching Behavior of Cement Pastes. **Construction and Building Materials**, v. 129, p. 61–69, dez. 2016.

TAYLOR, H. F. .; FAMY, C.; SCRIVENER, K. . Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 683–693, maio 2001.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. [s.l.] Thomas Telford, 1997.

THIÉRY, M.; BAROGHEL-BOUNY, V.; MORANDEAU, A.; DANGLA, P. Impact of carbonation on the microstructure and transfer properties of cement-based materials. **Transfert, Lille**, 2012.

THOMAS, J. J.; ROTHSTEIN, D.; JENNINGS, H. M.; CHRISTENSEN, B. J. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 2037–2047, 1 dez. 2003.

TOSUN, K. Effect of SO₃ content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 9, p. 761–772, out. 2006.

TRAVIS, K. P.; GIBB, F. Cleaning up Hanford: A Deep Borehole Disposal Concept for the Cs/Sr Capsules. In: Waste Management Symposia 2016 Proceedings, Phoenix, AZ, USA. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA 2016. Phoenix, AZ, USA: 2016.

UKRAINCZYK, N.; UKRAINCZYK, M.; ŠIPUŠIĆ, J.; MATUSINOVIĆ, T. XRD and TGA investigation of hardened cement paste degradation. In: Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, Vela Luka. **Anais...** In: MATRIB'06 CONFERENCE ON MATERIALS, PROCESSES, FRICTION AND WEAR. Vela Luka: jun. 2006.

USEPA. *Cementing Requirements for Class I Injection Wells*. Washington DC: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1988. .

VALDUGA, L. *Reação alcali-agregado : mapeamento de agregados reativos do Estado de São Paulo*. 2002. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/258500>>. Acesso em: 11 ago. 2017.

VAN BREUGEL, K. Modelling of cement-based systems—the alchemy of cement chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1661–1668, set. 2004.

VANDAMME, M.; ULM, F.-J. Nanoindentation investigation of creep properties of calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 38–52, 1 out. 2013.

VICENTE, R. *Gestão de fontes radioativas seladas descartadas*. 2002. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo,

VICENTE, R. Disposal of disused sealed Radiation Sources in Borehole. In: Waste Management 07 Conference Proceedings, Phoenix. **Anais...** In: WASTE MANAGEMENT 07 CONFERENCE. Phoenix: mar. 2007. Disponível em: <www.wms.org>. Acesso em: 15 abr. 2012.

VICENTE, R.; SORDI, G.-M.; HIROMOTO, G. Management of spent sealed radiation sources. **Health Physics**, v. 86, p. 497–504, 2004.

VICHOT, A.; OLLIVIER, J.-P. *La durabilité des bétons : ases scientifiques pour la formulation de béton durables dans leur environnement*. Paris: Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, 2008.

VIDAL, T.; SELIER, A.; LADAOUI, W.; BOURBON, X. Effect of Temperature on the Basic Creep of High-Performance Concretes Heated between 20 and 80°C. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, 1 jul. 2015. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0001063>>.

VINKLER, M.; VÍTEK, J. L. Drying Shrinkage of Concrete Elements. **Structural Concrete**, v. 18, n. 1, p. 92–103, 1 fev. 2017.

VODÁK, F.; TRTÍK, K.; SOPKO, V.; KAPIČKOVÁ, O.; DEMO, P. Effect of γ -irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 7, p. 1447–1451, jul. 2005.

VODÁK, F.; VYDRA, V.; TRTÍK, K.; KAPIČKOVÁ, O. Effect of Gamma Irradiation on Properties of Hardened Cement Paste. **Materials and Structures**, v. 44, n. 1, p. 101–107, jan. 2011.

WAN, K.; LI, L.; XU, Q.; SUN, W. Spatial Distribution of the Increased Porosity of Cement Paste due to Calcium Leaching. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 30, n. 4, p. 735–744, 1 ago. 2015.

WAN, K.; LI, Y.; SUN, W. Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution. **Construction and Building Materials**, Special Section on Recycling Wastes for Use as Construction Materials. v. 40, p. 832–846, 1 mar. 2013.

WANG, X. M.; THIÉRY, M.; BAROGHEL-BOUNY, V. Influence of Carbonation and Chemical Activity of Water on Coupled Moisture-Ion Transport in Cementitious Materials. **Defect and Diffusion Forum**, v. 323–325, p. 263–268, 2012.

WANG, X.-Y.; LEE, H.-S. Modeling of hydration kinetics in cement based materials considering the effects of curing temperature and applied pressure. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 1–13, 1 mar. 2012.

WANG, Y.; NANUKUTTAN, S.; BAI, Y.; BASHEER, P. A. M. Influence of Combined Carbonation and Chloride Ingress Regimes on Rate of Ingress and Redistribution of Chlorides in Concretes. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 173–183, jun. 2017.

WENDNER, R.; HUBLER, M. H.; BAŽANT, Z. P. Optimization Method, Choice of Form and Uncertainty Quantification of Model B4 Using Laboratory and Multi-Decade Bridge Databases. **Materials and Structures**, v. 48, n. 4, p. 771–796, abr. 2015.

WILL, G. *Powder diffraction: the Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Berlin: Springer, 2006.

WINTER, N. *Understanding cement*. United Kingdom: Microanalysis Consultants, 2009.

WU, M.; JOHANNESSON, B.; GEIKER, M. A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 97–105, 1 fev. 2014.

WYRZYKOWSKI, M.; LURA, P. The effect of external load on internal relative humidity in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 65, p. 58–63, 1 nov. 2014.

XIE, S. Y.; SHAO, J. F.; BURLION, N. Experimental study of mechanical behaviour of cement paste under compressive stress and chemical degradation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1416–1423, dez. 2008.

XU, L.; WU, K.; RÖHLER, C.; WANG, P.; LUDWIG, H. M. Influence of Curing Temperatures on the Hydration of Calcium Aluminate Cement/Portland Cement/Calcium Sulfate Blends. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 298–306, jul. 2017.

XU, Y.; WONG, Y. .; POON, C. .; ANSON, M. Influence of PFA on cracking of concrete and cement paste after exposure to high temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 2009–2016, dez. 2003.

YAN, P.; QIN, X.; YANG, W.; PENG, J. The semiquantitative determination and morphology of ettringite in pastes containing expansive agent cured in elevated temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 9, p. 1285–1290, 1 set. 2001.

YANG, H.; JIANG, L.; ZHANG, Y.; PU, Q.; XU, Y. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 88–96, 1 abr. 2012.

YANG, T.; KELLER, B.; MAGYARI, E.; HAMETNER, K.; GÜNTHER, D. Direct Observation of the Carbonation Process on the Surface of Calcium Hydroxide Crystals in Hardened Cement Paste Using an Atomic Force Microscope. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 9, p. 1909–1916, 1 maio 2003.

YE, H.; JIN, X.; FU, C.; JIN, N.; XU, Y.; HUANG, T. Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 457–463, 1 jun. 2016.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1995.

YU, Y.; ZHANG, Y. X. Coupling of Chemical Kinetics and Thermodynamics for Simulations of Leaching of Cement Paste in Ammonium Nitrate Solution. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 95–107, maio 2017.

ZHA, X.; WANG, H.; XIE, P.; WANG, C.; DANGLA, P.; YE, J. Leaching Resistance of Hazardous Waste Cement Solidification after Accelerated Carbonation. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 125–132, set. 2016.

ZHANG, J.; WEISSINGER, E. A.; PEETHAMPARAN, S.; SCHERER, G. W. Early hydration and setting of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1023–1033, 1 jul. 2010.

ZHANG, K.; FAN, W.; DEININGER, P.; EDWARDS, A.; XU, Z.; ZHU, D. Breaking the Computational Barrier: A Divide-Conquer and Aggregate Based Approach for Alu Insertion Site Characterisation. **International journal of computational biology and drug design**, v. 2, n. 4, p. 302–322, 2009.

ZHANG, Q.; LE ROY, R.; VANDAMME, M.; ZUBER, B. Long-term creep properties of cementitious materials: Comparing microindentation testing with macroscopic uniaxial compressive testing. **Cement and Concrete Research**, v. 58, p. 89–98, 1 abr. 2014.

ZHOU, Q.; BEAUDOIN, J. J. Effect of applied hydrostatic stress on the hydration of Portland cement and C3S. **Advances in Cement Research**, v. 15, n. 1, p. 9–16, 1 jan. 2003.

ZHOU, Q.; LACHOWSKI, E. E.; GLASSER, F. P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 4, p. 703–710, abr. 2004.

ZUQUAN, J.; WEI, S.; YUNSHENG, Z.; JINYANG, J.; JIANZHONG, L. Interaction between Sulfate and Chloride Solution Attack of Concretes with and without Fly Ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 8, p. 1223–1232, ago. 2007.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**