

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

Gustavo Lopes Urbani e Roberto Vicente  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

## INTRODUÇÃO

Materiais cimentícios são componentes comuns na engenharia de barreira para isolamento de resíduos radioativos no seu repositório final. Entender os efeitos da radiação no longo prazo é uma questão importante no que tange a segurança. Diferente da engenharia civil, o longo prazo nesse cenário pode significar milhares de anos [1]. A radiação pode decompor as moléculas de água presente na pasta de cimento através do fenômeno da radiólise, e em sinergia com outros fatores pode afetar negativamente a composição do cimento e sua microestrutura, e por fim prejudicar seu tempo de vida útil. Sabe-se que a água da massa de cimento hidratada, que foi decomposta pela radiação, pode afetar tanto diretamente a estrutura do material como indiretamente, pois os produtos da decomposição,  $H_2$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O_2$ , são espécies químicas reativas [1].

## OBJETIVO

Calcular a fração das moléculas de água, presentes no cimento, que sofre radiólise por ação de radiação gama, em função da energia depositada pela radiação.

## METODOLOGIA

Levou-se em consideração neste modelo que: a) 100% da energia absorvida é usada para quebrar as ligações covalentes H-OH da molécula da água; b) não há uma recombinação imediata das ligações quebradas para recriar a molécula de água.

Neste modelo o tempo de exposição do cimento a radiação não é abordado.

A energia média necessária para quebrar a ligação H-OH na água é  $497 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Uma amostra de cimento hidratado irradiada com uma dose total absorvida de 1 MGy, tem o número de moléculas dissociadas de água (n) definidas por:

$$[n = E_R/E_B]$$

Onde  $E_R$  é a energia depositada por radiação, equivalente a uma dose absorvida de 1 MGy e  $E_B$  é a energia necessária para quebrar a ligação H-OH de 1 mol de água. Portanto, o número de moles dissociados de água em 1 kg de pasta de cimento, quando a radiação ionizante deposita 1 MJ de energia é:

$$n = 1 \times 10^6 \text{ (J. kg}^{-1}) \div 497 \text{ (kJ. mol}^{-1}) \cong 2 \text{ mol. kg}^{-1} \text{ de pasta de cimento.}$$

O número de moles de água (N) por 1 kg de pasta de cimento é definido por  $N = m_w/M_w$ , onde  $m_w$  é a massa de água e  $M_w$  é a massa molar de água ( $0,18 \text{ kg. mol}^{-1}$ ). Uma pasta de cimento típica pode ter uma relação água/cimento de 0,35 e, portanto, neste caso, a massa de água na pasta de cimento pode ser calculada por:

$$m_w + m_c = 1 \text{ kg}$$

$$m_w/m_c = 0,35 \rightarrow m_w \cong 270 \text{ g.kg}^{-1} \text{ e } N = 14,4 \text{ mol (água)/ kg (pasta de cimento).}$$

Assim, 1 MGy de energia absorvida dissocia  $\cong 2 \text{ mol.kg}^{-1} \div 14,4 \text{ mol.kg}^{-1} \cong 0,14$  ou 14%

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

## RESULTADOS

A comparação do resultado acima com os resultados publicados de Sommers [5] e Kitsutaka [2] e diversos outros autores, mostra que outros fatores como, aumento de temperatura e pressão, penetração da água e ataque de íons [1], que não a radiólise, podem estar desempenhando um papel nos valores de redução da força mecânica.

É razoável supor que os efeitos observados provavelmente resultam da ação de outros fatores, como por exemplo, a perda de água por evaporação. Neste caso, ainda é importante entender o que acontece com as amostras irradiadas em que a energia absorvida seria suficiente para transformar toda a água em gases de hidrogênio e oxigênio via radiólise.

## CONCLUSÕES

Por fim, esse modelo, embora muito simplificado e conservador, visando o pior cenário, sugere que a maioria dos resultados de perdas mensuráveis de resistência mecânica em pastas de cimento irradiada são atribuídas a outros fatores ambientais, em sinergia ou não com a radiólise da água. O artigo também aponta

para a importância da continuação dos estudos deste fenômeno, como por exemplo, realizar uma análise precisa da estequiometria de gases radiolíticos e das frações de água em cada estado na pasta, como água quimicamente ligada, água adsorvida nos poros e água livre nos poros, para um bom entendimento da influência da radiólise na pasta de cimento, a fim de se obter uma proteção ao meio ambiente e as futuras gerações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]Ferreira, E. G. A. (2017). Descriptive modeling of the behavior of Portland cement in the environment of a repository for radioactive waste. 219 p. Thesis. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP.

[2]Kitsutaka, Y., & Matsuzawa, K. (2010). The effect of gamma radiation on the fracture properties of concrete. *Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures – Recent Advances in Fracture Mechanics of Concrete*, 7, 01-09.

[3]Kontani, O., Ichikawa, Y., Ishizawa, A., Takizawa, M., & Sato, O. (2012). Irradiation Effects on Concrete Structures. *International Symposium on the Ageing Management & Maintenance of Nuclear Power Plants*, 4, 173-182.

[4]Prochoń, P., & Piotrowski, T. (2016). Bound water content measurement in cement pastes by stoichiometric and gravimetric analyses. *Journal of Building Chemistry*, 1, 18-25.

[5]Sommers, J.F. (1969). Gamma Radiation Damage of Structural Concrete Immersed in Water. *Health physics*, 16, 503-8.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

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