



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

DURABILIDADE QUÍMICA DE VIDROS SINTERIZADOS À BASE DE FOSFATO DE FERRO E CHUMBO

SIGNO TADEU DOS REIS

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

**Orientador:
Dr. José Roberto Martinelli**

**São Paulo
1999**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DURABILIDADE QUÍMICA DE VIDROS
SINTERIZADOS À BASE
DE FOSFATO DE FERRO E CHUMBO**



SIGNO TADEU DOS REIS

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

Orientador: Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

1999

SIGNO TADEU DOS REIS

**DURABILIDADE QUÍMICA DE VIDROS
SINTERIZADOS À BASE
DE FOSFATO DE FERRO E CHUMBO**



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

Orientador: Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

1999

“A política e a religião se tornaram obsoletas; é chegado o tempo da ciência e da espiritualidade”

Sri Jawaharlal Nehru (15/10/62)

Aos meus pais, por terem propiciado minha formação.

À Mônica Araújo

Sem a qual não haveria a materialização desta obra.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela colaboração, paciência e orientação na execução deste trabalho,

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP pela oportunidade de realizar este trabalho,

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido,

A Fapesp pela utilização do ATD, sistema multi-usuário Projeto 95-5172/4,

Aos grandes amigos Frank F. Sene e Carlos R. Rambo pelas contribuições essenciais para a conclusão deste trabalho,

Ao técnico Celso Viera de Moraes pelo auxílio prestado na operação do microscópio eletrônico de varredura,

Aos técnicos do ME/IPEN pelo auxílio prestado nas análises de difratometria de raios-X e espectroscopia de absorção atômica,

Aos técnicos da Divisão de Materiais Cerâmicos,

As bibliotecárias do Ipen por toda ajuda prestada,

A Renan Luiz de Freitas pela revisão lingüística

Aos amigos Fredner Leitão e Chieko Yamagata pelo apoio e contribuição,

A Dra. Sônia Melo pelo entusiasmo, apoio e contribuições,

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

DURABILIDADE QUÍMICA DE VIDROS SINTERIZADOS À BASE DE FOSFATO DE FERRO E CHUMBO

Signo Tadeu dos Reis

RESUMO

Fritas à base de fosfato de ferro e chumbo foram obtidas a partir da mistura, fusão em um forno de indução e resfriamento em água à temperatura ambiente de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PbO e Fe_2O_3 . Após moagem, o material foi prensado a frio, pré-sinterizado e finalmente sinterizado. Três halos de difração de raios-X correspondentes a fases amorfas foram observados em pós produzidos a partir de amostras não homogeneizadas; apenas dois halos foram observados em amostras homogeneizadas. Os halos correspondem a diferentes compostos fosfatados. Pastilhas pré-sinterizadas foram imersas em solução aquosa de CsCl e a absorção de Cs foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, ativação neutrônica e absorção atômica. Compostos na forma de pós, que simulam rejeitos radioativos, foram adicionados a esses vidros. As temperaturas de cristalização, o parâmetro de Avrami e a energia de ativação para cristalização foram determinadas a partir dos resultados de análises térmicas diferenciais, usando a equação de Ozawa e o Método de Kissinger. A velocidade de lixívia e a perda de massa dos materiais expostos a meios neutro, básico e ácido foram adotadas como indicador da durabilidade química. Os vidros investigados no presente trabalho apresentam velocidade de lixívia em meio neutro da ordem de $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. As amostras homogeneizadas possuem taxas de corrosão inferiores devido a ausência da fase metafosfato férrico, indicando menor concentração de oxigênios “non-bridging”.

CHEMICAL DURABILITY OF SINTERED LEAD IRON PHOSPHATE GLASSES

Signo Tadeu dos Reis

ABSTRACT

Lead iron phosphate glass frits were obtained from a mixture of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PbO and Fe_2O_3 melted in an induction furnace. After milling, the material was pressed in a die, pre-sintered, and finally sintered. Three amorphous X-ray diffraction halos were observed in samples originated from non-homogenized powders while two halos were observed from homogeneous ones. These halos were assigned to be from different phosphate compounds. Pre-sintered pellets have been immersed in a CsCl aqueous solution and the absorption of Cs has been determined by scanning electron microscopy, neutron activation and atomic absorption. Compounds that simulate radioactive wastes were added to these glasses. The crystallization temperature, Avrami parameter, and activation energies were determined by differential thermal analysis, the Ozawa equation, and the Kissinger Method respectively. The leaching rate and mass loss of materials exposed to neutral, acid, and basic environments were used to indicate the chemical durability. The leaching rate of these sintered glasses was about $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. The homogenized samples show an improved corrosion resistance due to the absence of ferric metaphosphate. Low corrosion rates are related to few non-bridging oxygen atoms.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivos	02
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 Conceito de Vidro	03
2.1.1 Preparação de Vidros Óxidos	07
2.2 Vidros Fosfatados	11
2.2.1 Composição e Estrutura dos Vidros $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	15
2.3. Rejeitos Radioativos	19
2.3.1 Simulados de Rejeitos Radioativos	19
2.3.2 Imobilização de Rejeitos Radioativos	22
2.4 Sinterização	24
2.4.1 Sinterabilidade	27
2.5 Durabilidade Química	31
2.5.1. Fatores que Afetam a Durabilidade Química	31
2.5.2 Mecanismos de Corrosão	33
2.6 Estabilidade Vítrea Quanto à Radiação	35
3 PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 Metodologia de Processamento	37
3.2 Processamento das Amostras	38
3.2.1 Obtenção de Vidros na forma de Fritas e Blocos	38
3.3 Caracterização das Amostras	41
3.3.1 Difratometria e Fluorescência de Raios-X	41
3.3.2 Análise Sedigráfica e Área de Superfície Específica (B.E.T.)	41
3.3.3 Análises Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais	42
3.3.4 Incorporação de Simulados de Rejeitos e Sinterização	42
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.3.6 Ativação Neutrônica	44
3.3.7 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes	44
3.3.8 Ensaio de Lixiviação	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Caracterização dos Pós	47
4.1.1 Difratometria de Raios X	47
4.1.2 Sedigrafia	49
4.1.3 Análises Térmicas Diferenciais	51
4.1.4 Otimização da Sinterização	55
4.2 Caracterização das Amostras com Simulador de Rejeitos	57
4.2.1 Rejeito Incorporado na Forma Líquida	57
4.2.1.1 Caracterização antes da Imersão	57

4.2.1.2 Otimização do Tempo de Imersão	58
4.2.1.3 Quantificação do Cs Retido na Matriz Vítrea	59
4.2.1.4 Distribuição de Cs na Matriz Vítrea	61
4.2.2 Rejeito Incorporado na Forma Sólida	65
4.2.2.1 Caracterização das Amostras com Simulador de Rejeitos do Tipo PLWR	65
4.3 Caracterização após Incorporação de Simulados	67
4.3.1 Análises Térmicas Diferenciais	67
4.3.2 Características da Cristalização	70
4.3.2.1 Amostras com Tamanho de Partículas Menores que 35µm	72
4.3.2.2 Amostras com Tamanho de Partículas Maiores que 300µm	74
4.3.3 Cálculo da Energia de Ativação pelo Método do Pico de Cristalização Único	77
4.4 Caracterização Microestrutural das Amostras com Simulados após Lixiviação	83
4.5 Resultados de Lixiviação	87
4.5.1 Teste de Lixiviação em Água Destilada para Amostra com Cs	87
4.5.2 Teste de Lixiviação em Soluções Ácida e Básica para Amostras com Simulados do Tipo PLWR	89
5 CONCLUSÕES	92
APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DA TG	93
APÊNDICE B - DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE AVRAMI (n)	97
B1 – Amostra (S3A) do vidro S3 sem simulados com partículas de tamanho menor que 35µm sem tratamento térmico	97
B2 – Amostra (S3B) do vidro do tipo S3 sem simulados com partículas de tamanho maior que 300µm sem tratamento térmico	101
APÊNDICE C – CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	105
C1 – Método do Pico de Cristalização Único	105
C1.1 Vidro S2 sem simulados	105
C1.2 Vidro S2 com simulado (Cs)	108
C1.3 Vidro S3 sem Cs	111
C1.4 Vidro S3 com Cs	114
C1.5 Vidro S3 com Simulados do Tipo PLWR	117
C2 – Método de Kissinger	120
C2.1 Vidro S3 sem simulados	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

LISTA DE FIGURAS

	Página
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
Figura 2.1 - DSC de um vidro, indicando as temperaturas de transição vítrea T_g e de máxima cristalização T_p .	04
Figura 2.2 - Esquema da estrutura tridimensional do P_2O_5 .	13
Figura 2.3.- Esquema da estrutura tridimensional do P_2O_5 com a introdução de cátions modificadores	13
Figura 2.4 – Detalhe esquemático da fórmula estrutural tipo polimérica de metafosfatos.	14
Figura 2.5 – Esquema da fórmula estrutural do ortofosfato de chumbo $(Pb_3(PO_4)_2)$.	18
Figura 2.6 - Fórmula estrutural do pirofosfato ferroso.	18
Figura 2.7 - Fórmula estrutural provável do fosfato de ferro e chumbo.	18
Figura 2.8 – Ilustração esquemática de diferentes formas de imobilização.	23
Figura 2.9 – Duas partículas em estágio inicial de sinterização.	25
Figura 2.10 – Pico exotérmico de cristalização obtido para o vidro NC_2S_3 , mostrando a fração volumétrica de cristalização, x , em função da temperatura.	30
Figura 2.11 – Velocidade de lixiviação em função da temperatura para diferentes valores de pH para um vidro borossilicato contendo simulados de rejeitos do tipo PLWR.	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	
Figura 3.1 – Esquema simplificado do sistema de homogeneização.	39
Figura 3.2- Fluxograma do processamento das fritas.	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios-X para a frita S1 antes e após moagem.	48
Figura 4.2 – Difrátograma de raios-X para a frita S2 após moagem durante 30h.	48
Figura 4.3 – Difrátograma de raios-X para a frita S3 após moagem durante 30 h.	48
Figura 4.4 – Análise térmica diferencial para frita do vidro S1: Argônio e velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$	51
Figura 4.5 – Análise térmica diferencial para frita do vidro S2: Argônio e velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$.	52
Figura 4.6 - Análise térmica diferencial para frita do vidro S3: Argônio e velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$.	52

Figura 4.7-Análise térmica diferencial para o vidro S1 lingotado na forma de bloco:	53
Figura 4.8-Análise térmica diferencial para o vidro S2 lingotado na forma de bloco.	53
Figura 4.9-Análise térmica diferencial para o vidro S3 lingotado na forma de bloco.	54
Figura 4.10 - DRX para a frita S2 após tratamento térmico de 450°C/1h ao ar.	57
Figura 4.11 - Análise termogravimétrica realizada em amostras do tipo S2 com e sem imersão em solução de cloreto de cézio (4,5M).	60
Figura 4.12 - Análise termogravimétrica realizada em amostras do tipo S3 com e sem imersão em solução de cloreto de cézio (4,5M).	61
Figura 4.13 - Mapeamento do elemento Cs por EDS para amostras do vidro S2 imersas em solução de cloreto de cézio (4.5M).	62
Figura 4.14 - Mapeamento do elemento Cs por EDS para amostras do vidro S3 imersas em solução de cloreto de cézio (4.5M).	62
Figura 4.15 - Difrátogramas de raios X para amostras sinterizadas do vidro S2 com e sem imersão em solução aquosa de cloreto de cézio (4.5M).	63
Figura 4.16 - EDS de parte da superfície de uma amostra sinterizada do vidro S2 exposto a solução de cloreto de cézio.	63
Figura 4.17 - EDS de parte da superfície de uma amostra sinterizada do vidro S3 exposto a solução de cloreto de cézio	64
Figura 4.18 - Difrátograma de raios X para duas amostras do vidro S3 com e sem simuladores do tipo PLWR após tratamento térmico à 600°C durante 3h em ar.	66
Figura 4.19 – ATD para uma amostra obtida a partir do vidro S2 pré-sinterizado com Cs. Essa medida foi realizada em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	68
Figura 4.20 – ATD para uma amostra obtida a partir do vidro S3 pré-sinterizado com Cs. Essas medidas foram realizadas em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	69
Figura 4.21 - ATD para uma amostra do vidro S3 pré-sinterizado com simuladores do tipo PLWR. Em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	69
Figura 4.22 – Picos de cristalização obtidos a partir de ATD para a frita S3. Amostra S3A com tamanho < 35µm e S3B com tamanho entre 300 à 400µm, e velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.	71
Figura 4.23 – Curvas de ATD para amostras do vidro S3 sem simulados, com tamanho de partículas < 35µm, e velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20°C em argônio.	72
Figura 4.24 - $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$ com $n = -\text{tg}(\alpha) \approx 1$.	73

Figura 4.25 – Curvas de ATD para amostras do vidro S3 sem simulados com tamanho de partículas > 300µm, e velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20°C em argônio.	74
Figura 4.26 - $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$ com $n = -\text{tg}(\alpha)=2,20$.	75
Figura 4.27 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir do resultado da ATD da amostra S2 sem Cs em argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	77
Figura 4.28 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir do resultado da ATD da amostra S2 com Cs em argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	78
Figura 4.29 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir do resultado da ATD da amostra S3 sem Cs em argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	78
Figura 4.30 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtida a partir do resultado da ATD da amostra S3 com Cs em argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min	79
Figura 4.31 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir do resultado da ATD da amostra S3 com simulados do tipo PLWR em argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.	79
Figura 4.32 – Micrografias obtidas por MEV de uma amostra do vidro S2 com Cs após teste de lixívia por 28 dias a 90°C em água destilada.	84
Figura 4.33 – Difratoograma de raios X de uma amostra do vidro S3 com Cs após teste de lixiviação sem “etching” térmico à 700 ⁰ C em ar durante 20 min.	84
Figura 4.34 – Difratoograma de raios X de uma amostra do vidro S3 com Cs após teste de lixiviação e “etching” térmico à 700 ⁰ C em ar durante 20 min.	85
Figura 4.35 - EDS de parte de um aglomerado formado por grãos do fosfato de ferro e chumbo, indicado na figura 4.33a.	86
Figura 4.36 - Micrografia obtida por MEV de uma amostra do vidro S3 com simulados do tipo PLWR após teste de lixívia por 28 dias a 90°C em solução de HCl (pH 2).	90
Figura 4.37 - Micrografia obtida por MEV de uma amostra do vidro S3 com simulados do tipo PLWR após teste de lixívia por 28 dias a 90°C em solução de NaOH (pH 12).	91
Figura 4.38 - EDS de uma partícula rica em fósforo em destaque na Figura 4.37.	91

LISTA DE TABELAS

	Página
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
Tabela 2.1 - Algumas composições de vidros a base de fosfato de ferro e chumbo com rejeitos nucleares.	17
Tabela 2.2 - Composição baseada nos HLLW gerados em reatores do tipo PLWR.	21
Tabela 2.3 - Composição baseada nos HLLW gerados em reatores tipo PHWR.	21
Tabela 2.4 - Temperaturas termodinâmicas e temperaturas adotadas para a fusão de alguns vidros.	24
Tabela 2.5 - Atividade de produtos de fissão e actinídeos transurânicos de HLLW em função do tempo de estocagem.	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	
Tabela 4.1.- Composição das fritas determinada por fluorescência de raios-X.	49
Tabela 4.2 - Tamanho médio de partícula e área superficial específica para fritas S1.	50
Tabela 4.3 - Tamanho médio de partícula e área superficial específica para fritas S1, S2 e S3.	50
Tabela 4.4 - Resultados obtidos a partir das ATD para amostras dos vidros S1, S2 e S3 na forma de fritas e blocos.	54
Tabela 4.5 - Valores de densidade dos vidros S1, S2 e S3 na forma de blocos.	56
Tabela 4.6 - Resultados de densificação e condições de tratamento para amostras sinterizadas obtidas a partir da frita S1.	56
Tabela 4.7 - Valores de densidade em função do tempo de imersão para amostras dos vidros S2 e S3 imersos em solução de CsCl (4,5M).	59
Tabela 4.8 - Composição das amostras S2 e S3 com Cs.	60
Tabela 4.9 - Composição do vidro S3 contendo simulados de rejeitos tipo PLWR.	65
Tabela 4.10 – Resultados de Análises Térmicas Diferenciais para amostras obtidas a partir dos vidros S2 e S3 com e sem simuladores.	70
Tabela 4.11 - Valores de x em função de ϕ para a amostra S3A.	72
Tabela 4.12 - Valores de x em função de ϕ para a amostra S3B.	75
Tabela 4.13 – Parâmetros cinéticos para cristalização do vidro S3A e S3B.	76

Tabela 4.14 - Valores de E_c calculados a partir do método do pico de cristalização único e valor de E_c para o vidro S3 calculado pelo método de Kissinger (Eck).	80
Tabela 4.15 – Parâmetros de sinterabilidade (ΔT e E_c) e valores de densidade para amostras com e sem simuladores.	82
Tabela 4.16:- Resultados de perda de massa (ΔR) e pH após teste de lixiviação.	88
Tabela 4.17 – Velocidades de lixiviação ($R_i(t)$) específica para determinados elementos que compõem os vidros de fosfato de ferro e chumbo com simulados.	88
Tabela 4.18 - Resultados de perda de massa (ΔR) para amostras do vidro S3 com simuladores do tipo PLWR após teste de lixiviação em soluções ácida e básica.	90

1 INTRODUÇÃO

A queima de combustível num reator nuclear é a manifestação controlada de uma reação de fissão em cadeia. Como em toda queima, há formação de resíduos, que requer um tratamento adequado, dadas suas características químicas, radiológicas e longos períodos para o decaimento radioativo, o que representa um potencial de risco para o meio ambiente. Estes fatores despertaram um interesse especial nas etapas do processo de acondicionamento até o destino final (repositório geológico). Uma das etapas de tratamento dos rejeitos radioativos é a imobilização, a qual tem por objetivo confinar os resíduos líquidos ou sólidos num bloco de matéria com boa durabilidade química. A imobilização dos rejeitos radioativos pode ser realizada através de um confinamento dos elementos radioativos em estruturas minerais sintéticas de difícil abertura, tais como a monazítica sintetizada artificialmente, proposta em 1960 por pesquisadores do Brookhaven National Laboratory (USA)[42]. Tendo em vista as dificuldades encontradas para a síntese desses materiais, promoveu-se então a incorporação dos rejeitos em estruturas amorfas, por meio da fusão de compostos apropriados para a obtenção de vidros. Um dos processos em desenvolvimento para imobilização por vitrificação utiliza pós amorfos misturados a rejeitos radioativos, conformados a quente ou a frio, e finalmente sinterizados[6]. Esta metodologia permite a densificação de materiais cujas temperaturas de fusão são relativamente elevadas. Os vidros mais comuns usados neste processo são borossilicatos com composições diversas, na forma de pó, prensados a quente ou a frio e sinterizados. Além disso, tem sido investigada a utilização de materiais porosos para a imobilização de rejeitos líquidos radioativos. Os exemplos são diatomita e shamote [25].

Os vidros de fosfato de ferro e chumbo (Lead Iron Phosphate Glasses-LIPG) foram desenvolvidos em 1984 após a tentativa de sintetizar materiais com estruturas cristalinas similares às das areias monazíticas[42]. Estes vidros foram estudados com respeito à sua utilização na imobilização de rejeitos radioativos de alta atividade através de compostos simuladores, incorporados

durante o processo de fusão pois apresentavam taxas de dissolução em água em torno de $10^{-2} \text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Além disso, sendo o coeficiente de expansão térmica deste material aproximadamente $18 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$, estes vidros podem ser utilizados como selos herméticos para metais, tais como, ligas de alumínio e aço inoxidável[9]. Trabalho recentemente publicado indica a possibilidade também da utilização desses vidros como detetores para radiofotoluminescência[24]. Essa família de vidros apresenta velocidades de corrosão sensivelmente menores em água destilada comparadas aos borossilicatos, observando-se taxas de corrosão ainda mais inferiores quanto maior o pH do ambiente. O mesmo efeito não foi observado em soluções salinas[41].

A utilização de vidros à base de fosfato de ferro e chumbo na forma sinterizada para a imobilização de rejeitos apresenta como vantagem em relação aos vidros à base de silicato, menor temperatura de densificação, reduzindo a volatilização das espécies radioativas, e diminuindo a velocidade de corrosão em meio aquoso.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de vidros sinterizados à base de fosfato de ferro e chumbo, para a imobilização de elementos que simulem quimicamente rejeitos radioativos, o estudo dos mecanismos de corrosão em meio aquoso e a comprovação de que estes vidros, quando sinterizados, são candidatos em potencial para a imobilização de rejeitos radioativos na forma líquida e sólida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceito de Vidro

Além dos vidros terem grande importância tecnológica, competindo com outros materiais em diversas áreas, alguns aspectos estruturais ainda não estão completamente elucidados. Até o presente, várias teorias foram propostas, por exemplo; SMENKAL[49], RAWSON[34], DIETZEL[14], TURNBULL[52], GOLDSCHIMIDT[20], entre outros, para entender os sistemas vítreos. A própria definição utilizada para vidros modificou-se nos últimos anos, à medida que novos sistemas e métodos de preparação foram descobertos. Por exemplo, segundo a ASTM [1], “vidro é um produto inorgânico sólido, obtido do resfriamento rápido de uma massa fundida, no qual evita-se a cristalização”. Esta é uma definição clássica que não pode mais ser aplicada.

Atualmente os materiais que não apresentam ordem estrutural à longa distância e possuem uma viscosidade acima de 10^{13} Poise são considerados vidros. A desordem estrutural à longa distância pode ser determinada com auxílio da técnica de difratometria de raios-X e os valores de viscosidade, característica da fase líquida, servem para diferenciar as etapas de formação do vidro. Os vidros apresentam, ainda, o fenômeno de relaxação estrutural. Esta relaxação estrutural é definida como a existência de um intervalo de temperaturas no qual as propriedades mecânicas e térmicas tornam-se dependentes do tempo devido ao início do movimento molecular e atômico, denominado região de transição vítrea. Esta situação manifesta-se durante o aquecimento através do aumento da capacidade calorífica, que é detectada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC acrônimo do inglês Differential Scanning Calorimetry). A Figura 2.1 mostra uma curva típica de DSC para um vidro, ilustrando a temperatura de transição vítrea (T_g), definida como o ponto associado à relaxação estrutural no processo de aquecimento. É importante ressaltar que, como este é um resultado do fenômeno da relaxação estrutural, T_g depende da velocidade de aquecimento na qual a medida de DSC é realizada. Pela mesma razão, a temperatura de transição vítrea é influenciada

pela velocidade de resfriamento, na qual o vidro foi solidificado. Por exemplo, altas velocidades de resfriamento resultam em valores de T_g relativamente elevados [59].

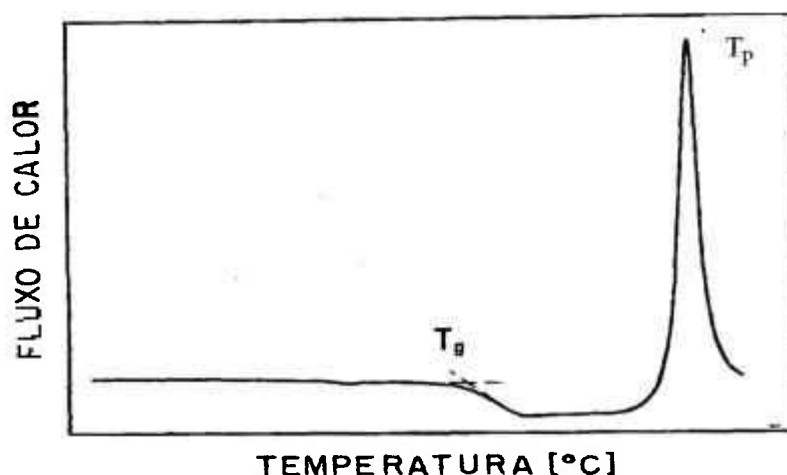


Figura 2.1 Curva típica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de um vidro, indicando as temperaturas de transição vítrea T_g e de máxima cristalização T_p .

Dependendo das particularidades do sistema vítreo estudado, tais como tipos de ligação e número de coordenação, vários modelos têm sido propostos para descrever o estado vítreo. O modelo da “rede contínua aleatória” (continuous random network) foi proposto para vidros com ligações covalentes predominantemente heteropolares[58]. Neste caso, há um perfeito ordenamento químico, isto é, os átomos com seus vizinhos mais próximos encontram-se ordenados à curta distância e dispersos no vidro. Estas estruturas locais são interconectadas formando uma estrutura espacial. A falta de periodicidade é devido às variações dos ângulos e distâncias entre os átomos vizinhos.

O modelo denominado “empacotamento aleatório” (random close-packing) foi proposto para metais amorfos[11]. Nesse modelo, considera-se que os átomos são distribuídos estatisticamente na rede vítrea, ou seja, não se leva em conta o número de coordenação ou o ordenamento químico local. Uma variação deste modelo aplicado a sistemas iônicos, denominado “empacotamento aleatório com ordenamento local” (locally ordered random packing), parte da ideia do empacotamento aleatório, porém supondo a ausência de ligações homopolares[54]. Já o “modelo cristalino” tem sido utilizado para estudar a formação de materiais

vítreos a partir de agrupamentos cristalinos com partículas muito pequenas. Tal modelo tem sido aplicado a sólidos não-cristalinos que são preparados por métodos não convencionais[44].

De maneira geral, os elementos constituintes dos vidros podem ser divididos em formadores, modificadores e intermediários:

- Os formadores são elementos responsáveis pela formação da estrutura básica do vidro. Devido à tendência ao carácter covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, estes elementos apresentam grande probabilidade de formarem vidros. Como exemplo clássico temos o SiO_2 , cuja estrutura básica é constituída de tetraedros de SiO_4 . Como a unidade básica é a mesma tanto para uma rede vítrea como para uma rede cristalina, ou seja, a ordem de curta distância é conservada, a estrutura amorfa é originada da dispersão nas distâncias e nos ângulos de ligação entre as unidades básicas de SiO_4 .
- Os modificadores tendem a ligar-se através de ligações iônicas aos ânions da rede vítrea, como é o caso do K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , entre outros. Tais íons atuam quebrando as ligações covalentes, como nos casos das ligações do tipo Si-O-Si, provocando com isso o aparecimento de átomos de oxigênios não ligados (non-bridging) nos vidros à base de sílica[33]. A introdução de modificadores, como por exemplo Na^+ , quebra as ligações entre as pontes dos poliedros (SiO_4), formando um ânion terminal que neutraliza a carga do cátion, posicionando-se nos interstícios da estrutura tridimensional. Esta situação altera algumas propriedades físicas e químicas do vidro, como, por exemplo: reduz a viscosidade, aumenta o coeficiente de expansão térmica, reduz a temperatura de fusão, aumenta a tendência a cristalização, aumenta a durabilidade química, entre outras.
- Os intermediários, como o próprio termo indica, podem atuar como modificadores ou formadores, pois embora não sejam capazes de formarem estruturas vítreas atuando independentemente, podem substituir um formador, como é o caso do Pb^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , etc.

Uma das teorias mais utilizadas para explicar a estrutura dos óxidos vítreos foi proposta por Zachariasen em 1934[58]. Segundo essa teoria, os óxidos vítreos

formam uma rede aleatória (random network) e estas estruturas estariam sujeitas às seguintes regras:

- cada oxigênio (ou íon O^{2-}) deve estar ligado a dois cátions no máximo;
- os poliedros devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces;
- os cátions devem estar rodeados somente por três ou quatro átomos de oxigênio;
- um poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

Segundo estas regras, os seguintes óxidos apresentam carácter formador de vidros: SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 e Ta_2O_5 . Considerando a relação cátion-oxigênio, os óxidos de fórmula M_2O e MO contrariam as regras de Zachariasen. Os óxidos M_2O_3 , segundo estas regras, formam vidros se átomos de oxigênio assumirem posições formando triângulos em torno de cada cátion. Já para os óxidos do tipo MO_2 e M_2O_5 , os oxigênios teriam que formar tetraedros em torno de cada átomo M para viabilizar a formação vítrea.

Segundo HAGG[22], não há necessidade de um número de coordenação específico para o cátion formador de vidro, mas a presença de ânions grandes e complexos aniônicos irregulares no fundido é indispensável. Essas estruturas formariam cadeias que também seriam estruturas vítreas.

Em 1947 SUN[50] observou a importância da energia de ligação entre os cátions formadores e os átomos de oxigênio vizinhos. Os formadores apresentariam valores de energia de ligação superiores a 80 Kcal/mol, os intermediários, entre 60 Kcal/mol e 80 Kcal/mol e os modificadores com energias inferiores a 60 Kcal/mol. O critério de Sun apresenta algumas exceções, como por exemplo, no caso do As_2O_3 e do Sb_2O_3 , que apresentam energia de ligação de 65 Kcal/mol e 66 Kcal/mol, respectivamente, e no entanto formam vidros.

No critério da razão entre os raios atômicos de GOLDSCHMIDT[20] para a formação de vidros, para um óxido de fórmula geral A_mO_n existe uma correlação entre a tendência em formar vidros e os tamanhos relativos dos íons de oxigênio e dos cátions A_m . Os óxidos formadores, segundo este critério, teriam uma razão entre seus raios iônicos (R_A/R_O) na faixa de 0,2 a 0,4. Ainda de acordo com este critério, uma configuração tetraédrica seria um dos pré-requisitos para a formação de vidros. No entanto, pode-se citar os casos do $9TeO_2:PbO$ onde TeO_2 é um formador de

vidro, embora o Te apresente coordenação seis e não quatro, e do BeO que tem $R_{Be}/R_o = 0,221$ e não forma vidros.

Como pode ser observado, apesar da existência de inúmeras teorias, todas apresentam exceções, não sendo portanto, completamente aplicáveis. Contudo, para vidros óxidos existem alguns elementos que são conhecidos formadores, como os casos do: SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 e GeO_2 , para os quais a teoria de Zachariasen é aplicada com sucesso até hoje.

2.1.1 Preparação de Vidros Óxidos

Os vidros são materiais que apresentam uma estrutura desordenada à longa distância. A síntese de vidros pode ser realizada através da fusão dos óxidos formadores, que ao serem resfriados, mantêm o desarranjo estrutural da fase líquida. Com o avanço da tecnologia, outros métodos foram desenvolvidos para obtenção de materiais vítreos, possibilitando a síntese de novos sistemas que não podiam ser obtidos com a fusão tradicional[53].

Em geral, o processo de síntese tradicional de vidros consiste basicamente em quatro etapas: fusão, afinagem, repouso e moldagem.

Na fusão, as matérias primas, previamente selecionadas, são misturadas e aquecidas acima até o ponto de fusão. A temperatura de fusão depende da composição, sendo geralmente em torno de $1500^{\circ}C$ para vidros comerciais (garrafas, vidros planos, temperados, etc.) e $1100^{\circ}C$ para os vidros fosfatados. Durante esta etapa, o fundido passa por um processo de afinagem, onde são eliminadas as bolhas de gás (geralmente CO e CO_2). Em seguida, o vidro é homogeneizado e mantido em repouso para moldagem. Em alguns vidros deve-se acrescentar uma etapa de recozimento para eliminação de tensões. O tempo de fusão depende em geral da qualidade requerida. Para vidros comerciais utilizam-se períodos em torno de 12 horas; para vidros de boa qualidade óptica são necessárias várias horas na temperatura de fusão.

Na indústria, a fusão é realizada em fornos de grande porte que trabalham ininterruptamente, capazes de fundir toneladas de material. Geralmente estes fornos são aquecidos a gás ou através de resistências elétricas. Em escala laboratorial, fornos elétricos são utilizados com maior frequência, no entanto, fornos a gás e de indução podem ser também utilizados.

Nos laboratórios de pesquisa, os vidros são fundidos geralmente em cadinhos de platina, uma vez que este material é capaz de suportar longos períodos nas temperaturas de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido, além de serem reutilizáveis. Também são utilizados cadinhos de alumina, mulita, grafita, silicoaluminato de zircônio (ZAS), sílica, etc. Porém, estes materiais não resistem a várias fusões devido à relativa facilidade com que suas paredes são corroídas pelo fundido. O ataque às paredes do cadinho depende principalmente da composição do vidro a ser fundido; por exemplo, evita-se a fusão de vidros à base de fosfato de ferro e chumbo em cadinhos de grafita devido à rápida deterioração desse material durante o processo de fusão.

Outro método, pouco difundido, mas de grande desempenho em escala laboratorial, é a fusão por indução. O método indutivo consiste no aquecimento do material a ser fundido ou do cadinho através de uma corrente elétrica induzida na sua superfície. O material é posicionado no interior de uma espira onde é submetido a ação de um campo eletromagnético. Este campo, por sua vez, induz uma corrente elétrica (corrente induzida) no material provocando aquecimento por efeito joule. Como principais vantagens do método indutivo, pode-se destacar:

1. Taxas de aquecimento relativamente elevadas;
2. A fusão pode ser realizada através de uma “corrente induzida” diretamente no material, não havendo necessidade do uso de refratários ou câmaras especiais para manter a temperatura desejada, minimizando possíveis contaminações do fundido;
3. Fácil manuseio do material, possibilitando a remoção e lingotamento sem expor o operador a temperaturas elevadas, típicas em muflas e outros fornos,

além de favorecer as montagens para homogeneização e controle de atmosfera durante a fusão.

4. Taxas de resfriamento controladas a partir da corrente indutora.

Como no forno de indução a temperatura pode variar rapidamente, principalmente durante o resfriamento, é necessário que o cadinho resista ao choque térmico. O cadinho de sílica tem sido o mais indicado para este fim, contudo outros cadinhos de materiais refratários têm sido utilizados com sucesso[45].

Os vidros podem ser obtidos pelo resfriamento rápido do fundido, quando a velocidade de resfriamento é suficiente alta para evitar a cristalização. O vidro neste caso pode ser obtido na forma de placas finas ou peças cilíndricas, através do lingotamento.

A formação de materiais amorfos pode também ser obtida pela deposição de vários componentes no estado de vapor, sobre um substrato. Este processo pode ser reativo ou não reativo. O primeiro envolve reações químicas para formar a fase amorfa, o segundo somente processos físicos. Esses processos são utilizados na produção de filmes para aplicações em óptica e eletrônica. Como exemplo da deposição reativa, temos a obtenção de vidros à base SiO_2 produzidos por oxidação do SiCl_4 [10]. Para o processo não reativo, temos a evaporação, que consiste em evaporar um elemento de modo a condensá-lo sobre um substrato no interior de uma câmara sob vácuo[47].

A fusão em vácuo pode também ser realizada utilizando ampolas seladas, para obtenção de vidros calcogenetos. Em certos casos, são utilizadas atmosferas reativas, como na fusão de vidros fluoretos onde se utiliza HF[47].

O processo sol gel tem apresentado grande desenvolvimento nos últimos anos, pois viabiliza a obtenção de materiais amorfos que não são possíveis de serem obtidos pelas técnicas tradicionais[47]. Este processo baseia-se na formação de vidros à baixas temperaturas através da polimerização química numa fase líquida. Inicialmente forma-se o gel, a partir do qual o vidro será obtido, após a eliminação do líquido intersticial e do colapso do material através da sinterização. Este

processo tem sido utilizado para obtenção de materiais amorfos, cerâmicos e compósitos.

Outro método que deve ser destacado é a obtenção de vidros sinterizados. Neste processo, os materiais de partida são inicialmente misturados, fundidos e vertidos em água à temperatura ambiente para obtenção de fritas. Em seguida, esse material particulado é moído, prensado a frio ou a quente e finalmente sinterizado. A principal vantagem deste método é o fato de a temperatura de sinterização ser mais baixa que a de fusão, o que permitiria introduzir na matriz vítrea, materiais que poderiam volatilizar-se durante o processo de fusão. Como exemplo, cita-se os vidros à base de fosfato que apresentam temperaturas de fusão em torno de 1100°C e de sinterização na faixa de $700 - 800^{\circ}\text{C}$ [12].

2.2 Vidros Fosfatados

P_2O_5 é um composto formador de vidros conhecido e previsto pela teoria de Zachariasen[58]. Com P_2O_5 pode-se obter vidros dentro de uma grande faixa de composições binárias, ternárias, ou mais complexas, através da mistura deste composto com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions modificadores de rede. Até a década de 80, os vidros fosfatados não apresentavam acentuado interesse tecnológico, principalmente devido ao seu baixo grau de estabilidade em meios aquosos, o que limitava suas aplicações.

P_2O_5 , assim como SiO_2 , encontram-se na forma tetraédrica, sendo que no caso do fósforo há três ligações simples e uma dupla com átomos de oxigênio. P_2O_5 é constituído por tetraedros PO_4 ligados pelos vértices, formando uma estrutura tridimensional. Cada tetraedro é constituído de um átomo de fósforo ligado a quatro átomos de oxigênio sendo três oxigênios responsáveis pelas ligações entre os PO_4 e um oxigênio formando uma dupla ligação.

Vidros binários do tipo $M_2O-P_2O_5$ (onde M representa o elemento modificador), como por exemplo $Na_2O-P_2O_5$, são obtidos com facilidade, contudo ainda apresentam alto grau de higroscopia. A melhoria dos vidros à base de fosfato, quanto a este aspecto, só foi obtida com a introdução de sistemas ternários, quaternários ou mesmo multi-componentes. Os sistemas do tipo $K_2O.M_2O_3-P_2O_5$ ($M = Al, Ga, In, La, B, Fe$ e Bi) foram estudados com o propósito de obter vidros com boa durabilidade química e alto coeficiente de expansão térmica[31]. Com o mesmo objetivo foram estudadas as composições: $P_2O_5-M_2O_3-M_2O-MO$ ($M_2O_3 = Al_2O_3$ ou Fe_2O_3 , $M_2O = Ag_2O$ ou K_2O e $MO = BaO$)[31]. A obtenção dos vidros da família fosfatada a partir desses sistemas melhorou consideravelmente suas propriedades, viabilizando assim, aplicações em diversas áreas.

Alguns estudos mostraram que o vidro fosfatado é composto por uma estrutura do tipo polimérica de tetraedros PO_4 interconectados[29,57]. A unidade básica desse sistema é composta de grupos $[PO_4]^{3-}$, que podem se interligar a três outros tetraedros através da formação de ligações -P-O-P-, como ocorre no P_2O_5 cristalino. A adição de cátions, como por exemplo Ca^{+2} , na proporção de um cátion para uma

unidade P_2O_5 , provoca a despolimerização da rede tridimensional do fosfato, através da quebra das ligações -P-O-P- favorecendo o aparecimento de oxigênios “nonbridging” (-P-O⁻). Esta despolimerização faz com que haja o aparecimento de longas cadeias de tetraedros PO_4 . Na Figura 2.2 é representada a estrutura tridimensional do P_2O_5 , e na Figura 2.3 as alterações estruturais observadas à medida que cátions modificadores são introduzidos em um vidro fosfatado.

A formação de oxigênios “nonbridging” em vidros fosfatados foi estudada por SALES[40]. Em seu trabalho demonstrou-se uma ligação entre a concentração de cátions metálicos e o número de oxigênios “nonbridging”. À medida que a concentração de modificadores é aumentada, diminui-se o tamanho das cadeias poliméricas, facilitando o aparecimento de grupos terminais PO_3^{2-} devido à quebra das ligações de oxigênios (“bridging”) que interligam os PO_4 .

Usando-se um modelo simples para a estrutura do vidro à base de fosfato, pode-se estimar o tamanho das cadeias fosfatadas diretamente da composição do vidro [42]. Como já mencionado, quando cátions metálicos são adicionados ao vidro, as dimensões das cadeias são reduzidas pela criação de ions oxigênios (“nonbridging”) que são compensados pela mudança adicional na carga dos cátions. A quantidade de unidades fosfatadas η é então dada por

$$\eta = 2 \frac{\sum [M_i] q_i}{P} - 1 \quad (2.1)$$

onde $[M_i]$ é a concentração molar do cátion metálico i , q_i é a valência do cátion metálico e P é a concentração molar do fósforo. Para vidros à base de fosfato de chumbo e ferro utilizados na imobilização de rejeitos radioativos, os valores de η estão na faixa de 1,9 e 2,5 [42].

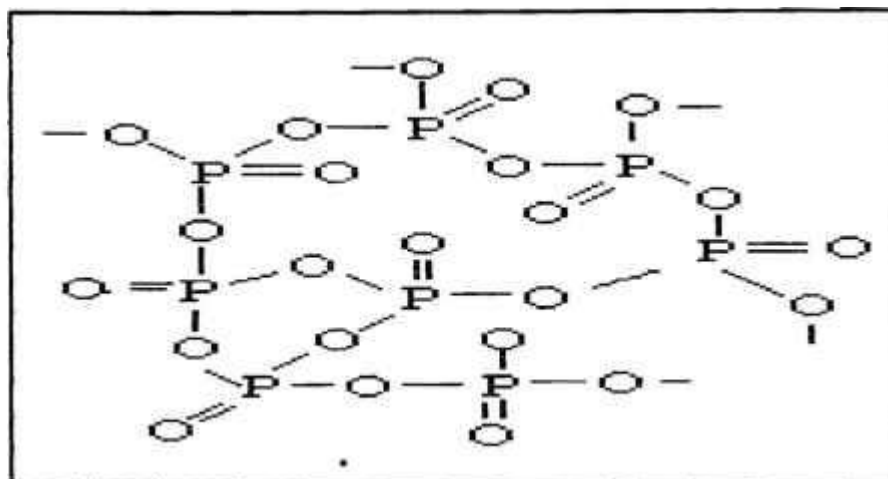


Figura 2.2 Esquema da estrutura tridimensional do P_2O_5 .

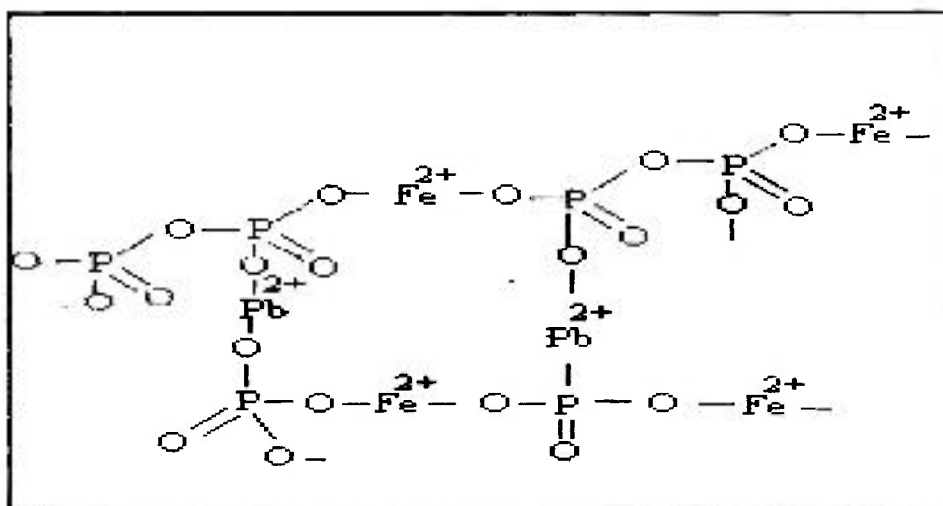


Figura 2.3. Esquema da estrutura tridimensional do P_2O_5 com a introdução de cátions modificadores.

DAYANAND e SALAGRAM [12] observaram que na estrutura dos vidros fosfatados, a adição de modificadores, como o PbO , quebra as ligações entre os grupos PO_4 e a rede tridimensional transforma-se numa estrutura unidimensional, tipo cadeia, no caso dos vidros metafosfatos. Os cátions Pb^{2+} , por sua vez, ligam-se ionicamente aos oxigênios “nonbridging” das diferentes cadeias, e o aumento da energia dessas ligações iônicas melhora a durabilidade química dos vidros (Figura 2.4). O aumento da energia de ligação iônica reforça a estrutura do vidro, tornando-

se mais resistente, inclusive mecanicamente. Por exemplo, devido à diferença do raio iônico dos íons K^+ , Na^+ , Li^+ , há um aumento na energia da ligação iônica entre as cadeias de fosfato quando estes elementos são adicionados aos vidros, e em consequência, há um aumento da durabilidade química, na seguinte ordem: $K > Na > Li$.

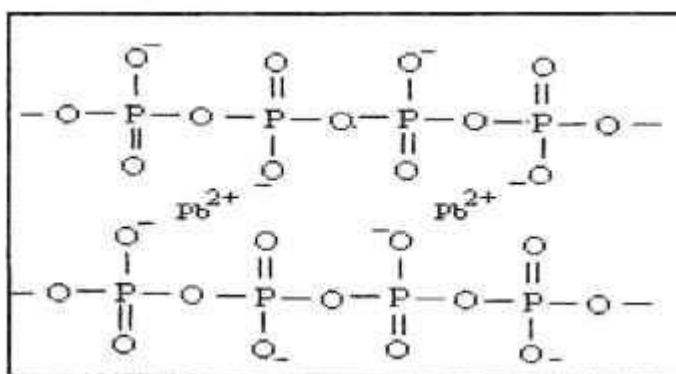


Figura 2.4 - Detalhe esquemático da fórmula estrutural tipo polimérica de metafosfatos (PO_3^-) com cátions Pb^{2+} interligando duas cadeias poliméricas através de oxigênios "nonbridging".

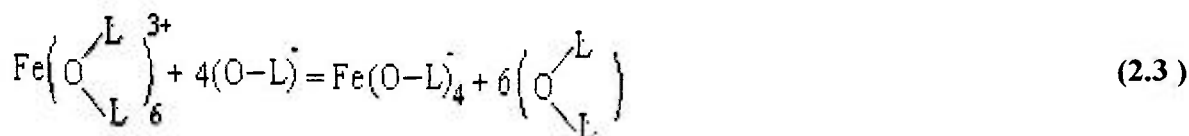
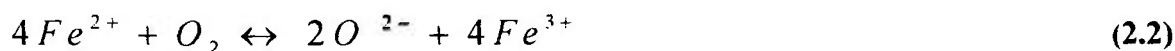
2.2.1 Composição e Estrutura dos Vidros PbO-Fe₂O₃-P₂O₅

As propriedades químicas e estruturais dos vidros à base de fosfato de ferro e chumbo dependem da concentração relativa dos óxidos P₂O₅, PbO e Fe₂O₃.

O anidrido fosfórico (P₂O₅) é o óxido formador do vidro, o PbO é um óxido intermediário adicionado para reduzir a temperatura de preparação e diminuir a viscosidade e o Fe₂O₃, atuando como modificador, melhora a durabilidade química e diminui a probabilidade de cristalização destes vidros.

A baixa durabilidade química de um vidro ultrafosfato é atribuída à abundância de cadeias do tipo -P-O-P- facilmente hidrolizáveis[8]. A adição de óxido de ferro melhora a durabilidade química devido à troca de algumas ligações P-O-P- por ligações -Fe-O-P-, mais resistentes à hidratação[56]. No entanto, a estrutura atômica de um vidro à base de fosfato de ferro e chumbo parece ser dependente de vários parâmetros, tais como composição, atmosfera, tempo, temperatura de fusão, e método de resfriamento. A estrutura desses vidros é mais complexa devido à presença do elemento Fe nos estados de valência Fe²⁺ e Fe³⁺, que contribuem para a formação de diferentes estruturas vítreas. Em recente trabalho[36] mostrou-se que vidros obtidos a partir do Fe₂O₃ e NH₄H₂PO₄ fundidos a 1100°C apresentam grande fração de Fe(II), pois durante a fusão, o composto NH₄H₂PO₄ elimina NH₃ que é um conhecido agente redutor, demonstrando que a valência do Fe é apreciavelmente sensível à habilidade redutora dos compostos químicos utilizados nas matérias primas. Também foi demonstrado que vidros possuindo uma elevada razão Fe(III)/Fe(II), apresentam durabilidade química superior em meio aquoso.

Os ions Fe³⁺ apresentam coordenações 4 e 6, enquanto os ions Fe²⁺ apresentam somente coordenação 6. Uma das sugestões para se aumentar a concentração de Fe³⁺ ou a razão Fe³⁺/Fe²⁺ nestes vidros, é aumentar a basicidade do vidro, ou seja, utilizar compostos (Na₂O, BaO, etc) que aumentem o caráter básico da reação durante a formação do vidro. Neste caso, podem ocorrer reações do tipo[57]:



Com o aumento da basicidade, a reação (2.2) desloca-se para a direita, isto é, diminui a concentração de ions Fe^{2+} , resultando num aumento da concentração de ions Fe^{3+} com simetria tetragonal. Na reação (2.3) $\left(\begin{array}{c} \diagup L \\ O \\ \diagdown L \end{array}\right)$, indica um átomo de oxigênio interligado e $(O-L)^-$ indica um átomo de oxigênio não interligado. Com o aumento da razão (oxigênio não interligado/oxigênio interligado), a reação (2.3) também desloca-se para a direita e assim o ion Fe^{3+} com simetria octaédrica muda para Fe^{3+} com simetria tetraédrica.

No caso do vidro à base de fosfato de ferro e chumbo, pode-se substituir PbO por BaO pois, além de aumentar a basicidade, este composto reduz a temperatura de fusão. Além disso, pode-se acelerar o processo de transformação do composto $NH_4H_2PO_4$ em P_2O_5 favorecendo a eliminação da amônia durante a transformação e evitando-se que este composto atue como agente redutor (a equação (2.2) deslocaria-se para a esquerda) no processo de síntese do vidro.

Os vidros à base de fosfato de ferro e chumbo podem ser utilizados para a imobilização de rejeitos radioativos ou outras aplicações específicas. No caso da vitrificação de rejeitos, devem ser consideradas para a obtenção das propriedades finais do material, tanto a concentração relativa dos óxidos formadores e modificadores da fase vítrea, como a composição dos rejeitos[40]. A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de composições para os vidros à base de fosfato de ferro e chumbo acrescidos de rejeitos nucleares.

Tabela 2.1 - Algumas composições de vidros à base de fosfato de ferro e chumbo com rejeitos nucleares [41].

COMPOSIÇÃO (%peso)	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C
P ₂ O ₅	32,2	33,1	33,9	39,2	40,1	41,2	42,3	40,4	41,4
PbO	50,7	51,9	53,3	41,1	42,0	43,1	44,3	38,6	32,2
Fe ₂ O ₃	10,7	8,4	6,1	13,1	11,2	8,8	8,8	14,5	19,7
Rejeito Nuclear	6,4	6,4	6,8	6,5	6,7	6,9	6,9	6,5	6,6
Densidade (g/cm ³)	5,0	5,0	4,9	4,6	4,4	4,3	4,3	4,3	4,5

A estrutura destes vidros consiste de cadeias de tetraedros PO₄, e átomos de ferro e chumbo ligados através de íons de oxigênios “non-bridging” [40, 9].

A adição de modificadores (no presente trabalho Fe₂O₃ e PbO) promove a quebra de ligações dos grupos PO₄ vizinhos concatenados e a rede muda para uma cadeia do tipo polimérica de estrutura unidimensional composta por metafosfatos e/ou ortofosfatos. Como o elemento Fe apresenta-se com valência Fe²⁺(simetria tetraédrica) e Fe³⁺(simetria tetraédrica ou octaédrica) pode-se ter cadeias do tipo - Fe(II)-O-P- ou -Fe(III)-O-P- e como o elemento Pb presente com valência +2 (simetria octaédrica) estes átomos atuam como elementos de ligação entre as cadeias poliméricas. Quando o elemento Fe presente com valência +3 e simetria octaédrica, este íon é o elemento de ligação entre as cadeias metafosfatadas, por intermédio de oxigênios não ligados (non-bridging). Um exemplo é o metafosfato de ferro, onde cada unidade de Fe₂O₃ associa-se a três unidades P₂O₅ para convertê-las em PO₃⁻ [56]. É também a força iônica destas ligações cruzadas que aumenta a resistência à corrosão destes vidros em soluções aquosas. O número de coordenação do íon Pb²⁺ é 6 e este tende a localizar-se também entre as cadeias PO₄, podendo formar uma estrutura típica do vidro ortofosfato de chumbo (Pb₃(PO₄)₂) (Figura 2.5)[21].

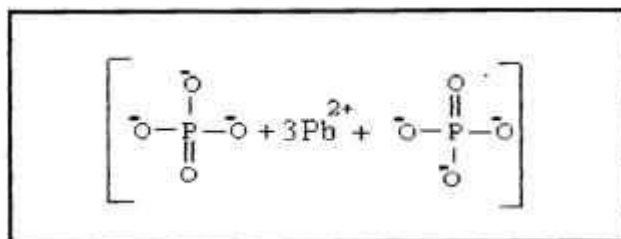


Figura 2.5 - Esquema da fórmula estrutural do ortofosfato de chumbo ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$), com os íons Pb^{2+} localizados entre dois ortofosfatos.

Na fórmula estrutural da Figura 2.6, o íon Fe^{2+} possui simetria tetraédrica e forma cadeias do tipo $-\text{Fe}-\text{O}-\text{P}-$ podendo formar o composto $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (pirofosfato ferroso) ou $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (ortofosfato ferroso), diminuindo o tamanho das cadeias e aumentando a quantidade de oxigênios “non-bridging”. Na Figura 2.7 é apresentada esquematicamente a provável fórmula estrutural do fosfato de ferro e chumbo ($\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$), que é formado por dois átomos de Fe com valência 3+ em posições terminais da cadeia de PO_4 com os átomos de Pb com valência 2+ localizando-se entre as cadeias $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$. Esta estrutura apresenta elevada estabilidade, induzida pela presença de átomos de ferro em posições terminais, que proporciona resistência ao ataque de soluções aquosas e pela presença do elemento Pb atuando como ponte entre as cadeias fosfatadas.

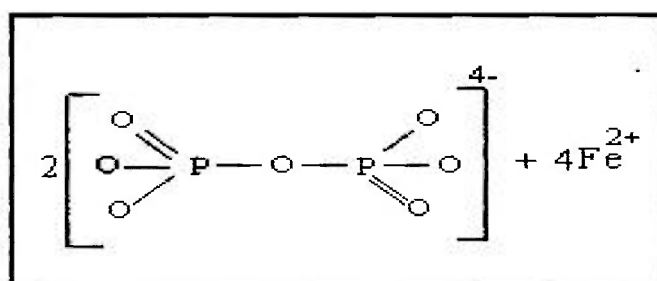


Figura 2.6- Fórmula estrutural do pirofosfato ferroso com íons Fe^{2+} interligando os pirofosfatos. Note que cada pirofosfato contém uma única ligação $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$.

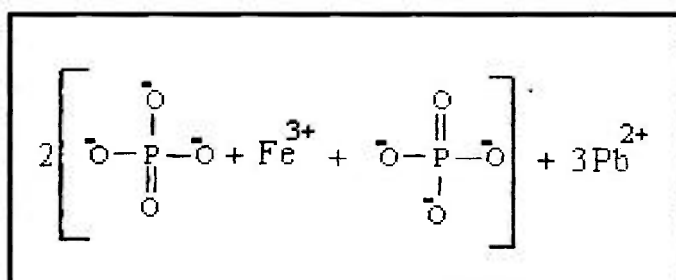


Figura 2.7 - Fórmula estrutural provável do $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ com íons Pb^{2+} interligando as cadeias do tipo $-\text{Fe}-\text{O}-\text{P}-$.

2.3 Rejeitos Radioativos

2.3.1 Simulados de Rejeitos Radioativos

Nos reatores nucleares consegue-se manter uma reação em cadeia de forma controlada. Os reatores nucleares são compostos dos seguintes elementos: combustível, sistema de controle, sistema de refrigeração, blindagem e, na maioria dos casos, um moderador.

Na reação de fissão ocorre a captura de um nêutron por um núcleo de um elemento pesado com liberação de grande quantidade de energia e emissão de alguns nêutrons (na fissão do ^{235}U , por exemplo, libera-se 200 MeV de energia e 2,43 nêutrons em média).

A condição necessária para que a reação em cadeia se auto-sustente, é que, pelo menos um dos nêutrons liberados consiga fissionar um novo núcleo, e pelo menos um dos nêutrons liberados nesta segunda fissão consiga fissionar um terceiro núcleo e assim sucessivamente. Esta condição não é tão simples de ser obtida. No caso do urânio natural, 99,28% dos átomos são ^{238}U , e só 0,72% são ^{235}U . Um nêutron produzido numa reação nuclear de fissão movimenta-se com velocidade aproximada de 16.000Km/s (neutron rápido). Se ele colidir com um átomo de urânio 235, provocará fissão. Como no urânio natural existe apenas um átomo de ^{235}U para 140 átomos de ^{238}U , a probabilidade de um nêutron rápido atingir um átomo de ^{235}U e produzir fissão é muito pequena. É mais provável que este fato ocorra no caso de nêutrons lentos [23].

Deste modo, há basicamente dois tipos de reatores para a produção de energia:

- Os que utilizam o urânio natural como combustível e moderadores para diminuir a velocidade dos nêutrons; entre os moderadores temos o deutério (na água pesada) ou o carbono (na grafita). Os nêutrons lentos são chamados de nêutrons térmicos e os reatores que usam moderadores também são conhecidos como reatores térmicos. Estes reatores são conhecidos como Reatores Pressurizados à Água Pesada (do anacrônimo em inglês PHWR - Pressurized Heavy Water Reactor).

• Os que utilizam combustível enriquecido (^{235}U ou ^{239}Pu) e empregam nêutrons rápidos para manter a reação em cadeia são conhecidos como reatores rápidos ou como Reatores de Água Leve (do anacrônimo em inglês LWR - Light Water Reactor). Entre os que utilizam esta tecnologia podemos citar os reatores do complexo de Angra dos Reis que são conhecidos como Reatores Pressurizados à Água Leve (do anacrônimo em inglês PLWR - Pressurized Light Water Reactor).

Os rejeitos radioativos produzidos na indústria nuclear são classificados em termos de atividade, forma e quantidade. De um modo geral, para propósitos de disposição, consideram-se três classes de rejeitos radioativos:

1. Rejeito de baixa atividade, o qual consiste de isótopos com meia vida curta, e perdem a radiotoxicidade em alguns anos (do anacrônimo em inglês LLW – Lower Level Waste);
2. Rejeito de atividade intermediária, consiste de materiais com alto nível de radioatividade e/ou alto teor de isótopos de meia-vida longa, particularmente os emissores alfa, mas sem geração de calor com perda da radiotoxicidade em centenas de anos (do anacrônimo em inglês ILW – Intermediate Level Waste);
3. Rejeito líquido de alta atividade, caracterizado pelo alto nível de radioatividade gama, alta liberação de calor e presença de nuclídeos emissores alfa de meia vida longa com perda da radiotoxicidade em milhares de anos (do anacrônimo em inglês HLLW – High Level Liquid Waste);

Compostos estáveis quimicamente semelhantes aos rejeitos nucleares produzidos em reatores nucleares são freqüentemente utilizados em escala de laboratório, como alternativa para o estudo de processos de imobilização, sem no entanto apresentarem riscos relacionados à atividade radioativa. Por exemplo, uma composição baseada em resíduos líquidos de alta atividade (HLLW) originados em reatores pressurizados à água leve (PLWR) é mostrada na Tabela 2.2 [2]. A Tabela 2.3 mostra uma composição baseada nos elementos presentes em rejeitos radioativos produzidos a partir da queima de combustível em reatores do tipo PHWR utilizado em Savannah River – U.S.A [18].

Tabela 2.2 - Composição baseada nos HLLW gerados em reatores do tipo PLWR.

ÓXIDO	% PESO	ÓXIDO	% PESO
Fe ₂ O ₃	4,10	La ₂ O ₃	4,00
U ₃ O ₈	6,85	CeO ₂	9,00
NiO	0,80	PrO ₂	4,00
CsCl	9,32	Nd ₂ O ₃	12,30
SrCO ₃	4,13	Co ₂ O ₃	5,00
ZrO ₂	13,40	Sm ₂ O ₃	2,50
MoO ₃	14,10	Eu ₂ O ₃	0,50
Cr ₂ O ₃	0,60	Gd ₂ O ₃	0,40
P ₂ O ₅	1,80		
Y ₂ O ₃	2,60		
AgNO ₃	0,30		
BaO	4,30		

Tabela 2.3 - Composição baseada nos HLLW gerados em reatores tipo PHWR.

ÓXIDO	% PESO	ÓXIDO	% PESO
Fe ₂ O ₃	14,40	Ag ₂ O	0,17
U ₃ O ₈	28,30	TeO ₂	1,17
NiO	2,62	BaO	3,17
Cs ₂ O	3,64	La ₂ O ₃	2,39
SrO	1,27	CeO ₂	4,92
ZrO ₂	8,16	Pr ₆ O ₁₁	2,33
MoO ₃	10,40	Nd ₂ O ₃	7,66
Cr ₂ O ₃	2,64	Sm ₂ O ₃	2,39
P ₂ O ₅	1,67	Eu ₂ O ₃	0,50
Rb ₂ O	0,60	Gd ₂ O ₃	0,40
Y ₂ O ₃	0,90		

2.3.2 Imobilização de Rejeitos Radioativos[18]

Em geral, os rejeitos originários de reatores termonucleares comerciais contêm altas concentrações de Zr, Mo, Cs, Fe e Al; já os provenientes de aplicações militares (principalmente nos USA) contêm altas concentrações de nitratos, Fe, Na e Al.

A imobilização de rejeitos, tanto em matrizes vítreas como em cerâmicas, pode ser através da dissolução dos elementos que compõem o rejeito em escala atômica na matriz, modificando a mesma, ou por encapsulamento dentro de uma matriz inerte onde esses elementos não atuam como modificadores. Os rejeitos, após imobilização, são em geral estocados em duas etapas:

- Um estágio inicial de solidificação, durante o qual os rejeitos são

possam eventualmente penetrar no repositório definitivo.

Nos últimos anos, muitos tipos de vidros e cerâmicas têm sido investigados e apontados como candidatos em potencial para a imobilização de rejeitos nucleares. Entre os materiais vítreos destacam-se os borossilicatos, aluminossilicatos, silicatos

e fosfatos. Entre os materiais cerâmicos destacam-se os titanatos, aluminatos, materiais baseados em argila, várias formas de “cermets” e concretos. Nos estudos examina-se a possibilidade dos radionuclídeos incorporarem-se diretamente à estrutura do material imobilizador em escala atômica, serem encapsulados dentro de uma matriz vítrea inerte envolvidos pelas partículas vítreas que compõem o vidro, formarem pequenos aglomerados de partículas que compõem o material ou serem incorporados macroscopicamente entre as fases de um compósito cerâmico. Algumas formas de imobilização são mostradas esquematicamente na Figura 2.8.

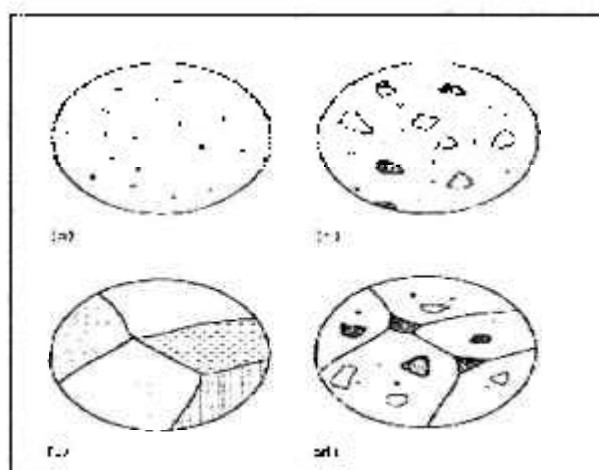


Figura 2.8 - Ilustração esquemática de diferentes formas de imobilização. (a) Um vidro homogêneo com os rejeitos encapsulados como inclusões, (b) partículas de rejeitos encapsuladas entre pequenos aglomerados que compõem a matriz vítrea, (c) matriz cerâmica com fases de rejeitos em solução, e (d) rejeitos encapsulados entre fases cerâmicas [18].

2.4 Sinterização

A temperatura adotada para a fusão de um vidro é significativamente mais alta que o ponto de fusão termodinâmico (the liquidus temperature) do material cristalino com a mesma composição, pois a alta viscosidade do vidro no ponto de fusão termodinâmico inibe a dissolução das partículas, impedindo o seu refinamento. A Tabela 2.4 compara temperaturas de fusão termodinâmica com temperaturas adotadas para fusão de alguns vidros. Pode-se definir a sinterização para sólidos amorfos como a etapa de consolidação que ocorre abaixo do ponto de fusão termodinâmico para uma dada composição escolhida.[32, 4].

Tabela 2.4 - Temperaturas termodinâmicas e temperaturas adotadas para a fusão de alguns vidros.

Tipo de Vidro	Temperatura de Fusão Termodinâmica	Temperatura de Fusão do Vidro
Vidro comum (soda-cal)	950 a 1050°C	$\cong$ 1500°C
Vidro Borossilicato	< 1200°C	$\cong$ 1600°C
Sílica Fundida (vidro quartzo)	1723°C	1800 a 2000°C
Vidros Fosfatados	950°C	1000 a 1200°C

Em materiais cerâmicos a sinterização é um processo térmico que resulta na redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e densificação.

Para otimizar determinadas propriedades como resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, é necessário eliminar ao máximo a porosidade do material sinterizado. Deste modo, para que ocorra a sinterização, é necessário um mecanismo para o transporte de material e uma fonte de energia para manter este transporte. Os mecanismos primários para o transporte são a difusão e o fluxo viscoso; a fonte de energia é o calor, juntamente com os gradientes térmicos causados pelo contato entre partículas e a tensão superficial[18].

A sinterização pode ocorrer por diversos mecanismos que podem atuar isolada ou conjuntamente para promover a densificação do material. Entre estes

mecanismos podemos citar: sinterização por fase de vapor, sinterização de estado sólido, sinterização por fase líquida e sinterização com um líquido reativo. Para sinterização de partículas vítreas, o mecanismo de fluxo viscoso é o mais significativo e somente este será considerado no presente trabalho.

Duas partículas esféricas em contato tem um pequeno raio negativo de curvatura r comparado com o raio da esfera não deformada R , como mostra a Figura 2.9.

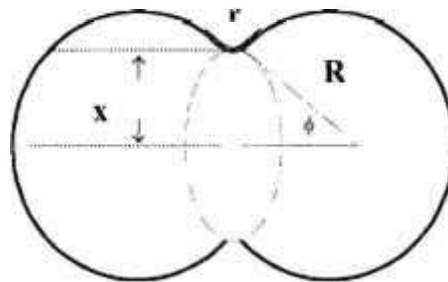


Figura 2.9 - Duas partículas em estágio inicial de sinterização.

A redução da energia superficial causa um transporte de material na região dos poros por fluxo viscoso. A taxa inicial de crescimento do pescoço é determinada como[32]

$$x/R = \left(\frac{3\gamma}{2\eta \cdot r} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (2.4)$$

onde:

γ é a tensão superficial

η é a viscosidade

t é o tempo

R e r são raio da esfera e raio negativo, respectivamente indicados na figura

A retração volumétrica é determinada como[42]

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta \cdot R} \cdot t \quad (2.5)$$

onde: V_0 é o volume inicial da partícula

ΔV é a variação volumétrica da partícula

$\Delta V/V_0$ é a retração volumétrica

$\Delta L/L_0$ é a retração Linear

Como mostra a equação (2.5), a taxa de retração aumenta com o decréscimo do raio da partícula (supondo γ e η constantes). Pós finos podem ser sinterizados mais rapidamente em comparação a pós constituídos de partículas maiores. A uniformidade no empacotamento, a forma e a distribuição do tamanho das partículas são também muito importantes para as propriedades finais do material. Por exemplo, partículas alongadas podem se ligar durante a conformação produzindo poros grandes e altamente irregulares, de difícil remoção durante a sinterização. No entanto, em trabalho realizado por PANDA[30], mostrou-se que para materiais amorfos, além da forma e distribuição de tamanhos de partículas, a velocidade de aquecimento também influencia a densificação, pois através de velocidades crescentes de aquecimento pode-se deslocar o ponto de máxima cristalização (T_p), conseguindo-se menor viscosidade em temperaturas mais elevadas e, com isto, se obtêm corpos conformados e sinterizados mais densos.

2.4.1 Sinterabilidade

Os processos de nucleação e densificação são importantes para o entendimento da estabilidade dos vidros em aplicações onde a formação de núcleos e a subsequente cristalização devem ser evitadas. Os parâmetros que devem ser conhecidos nestas aplicações incluem a faixa de temperatura onde a nucleação pode ocorrer, a temperatura onde a nucleação atingiria uma taxa máxima, a energia de ativação e a quantidade de núcleos formados. Entre as várias técnicas utilizadas para se determinar estes parâmetros, a análise térmica diferencial (ATD) tem sido usada por diversos pesquisadores com excelentes resultados[19,51]. Entre as vantagens na utilização da ATD, destaca-se o tempo reduzido de análise em relação às técnicas clássicas[48] e facilidade na análise dos resultados. Nas curvas da ATD podem ser determinadas a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização (T_c), temperatura de máxima cristalização (T_p) e temperatura de fusão da fase formada durante a nucleação (T_m). A energia de ativação para cristalização (E_c) pode ser estimada a partir desses parâmetros.

As relações entre estes parâmetros e algumas características dos vidros tais como, densidade, resistência mecânica e química, têm sido estudadas por diversos pesquisadores. GALLIANO[19] estabeleceu que a diferença $T_c - T_g = \Delta T$ diretamente relacionada à densificação ou sinterabilidade do vidro.

Em seu trabalho, foi demonstrado que para vidros do sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$, adicionando-se MgO , ocorria um aumento em ΔT e na densidade relativa do corpo sinterizado.

Os resultados da ATD também podem ser aproveitados para o cálculo da energia de ativação utilizando-se equação de KISSINGER[27]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_{ck}}{RT_p} + k \quad (2.6)$$

onde E_{ck} é a energia de ativação para a formação da fase cristalina determinada pelo método de Kissinger; R é a constante dos gases, ϕ é a velocidade

de aquecimento adotada para a ATD e k uma constante. Pelo método de Kissinger pode-se determinar E_{ck} através da inclinação da curva obtida pelo gráfico $\ln(\phi/T_p^2)$ em função de $1/T_p$.

MATUSITA e SAKKA[27] estabeleceram que a Equação (2.6) é válida somente quando o crescimento da fase cristalina ocorre a partir de um número fixo de núcleos, ou seja, quando o número de núcleos não varia com a taxa de aquecimento. De acordo com estes pesquisadores, valores incorretos para energia de ativação são obtidos se um número expressivo de núcleos são formados durante as medidas de ATD, tal que o número de núcleos varie continuamente com ϕ . Foi proposto então uma forma modificada da equação de Kissinger, tal que:

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_c}{RT_p} + k \quad (2.7)$$

onde E_c é o valor adequado da energia de ativação para cristalização, n é uma constante conhecida como parâmetro de Avrami e m representa a dimensionalidade do crescimento dos núcleos cristalinos. Quando a cristalização superficial predomina, $m = 1$ e quando a cristalização é predominantemente volumétrica, $m=3$. O valor de m está relacionado a n de tal modo que $m = n$ quando a cristalização em diferentes taxas de aquecimento ocorre num número fixo de núcleos, isto é, o número de núcleos é constante durante análises termodiferenciais em diferentes taxas de aquecimento e $n = m + 1$ quando a nucleação ocorre durante a ATD e o número de núcleos no vidro é inversamente proporcional a ϕ . Quando a cristalização é predominantemente superficial, $m = n = 1$ e a Equação (2.7) se reduz à equação original de Kissinger (Equação 2.6). Isto indica que, quando um vidro se cristaliza predominantemente na superfície (por exemplo, uma amostra vítrea constituída por partículas muito finas, $< 50\mu\text{m}$), a análise da cristalização usando a equação de Kissinger fornece o valor adequado para a energia de ativação, isto é, $E_c = E_{ck}$. Na presença da cristalização volumétrica, E_{ck} não é necessariamente igual a E_c , e desta forma

$$E_c = \left(\frac{n}{m} \right) E_{ck} \quad (2.8)$$

Substituindo o valor de E_c (Eq. 2.8) na Equação 2.7, temos

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = - \frac{nE_{ck}}{RT_p^2} + k \quad (2.9)$$

que é a equação de Kissinger modificada quando o número de núcleos varia durante a ATD.

O valor n (parâmetro de Avrami) estudado por RAY e DAY[35] para o sistema NC_2S_3 pode ser determinado pela equação de OZAWA [55],

$$\frac{d \ln(-\ln(1-x))}{d \ln \phi} \Big|_T = -n \quad (2.10)$$

onde x é a fração volumétrica cristalizada na temperatura T , quando uma amostra vítrea é aquecida a uma velocidade de aquecimento ϕ . Como mostra a Figura 2.10, x é a razão da área parcial, S (em T), pela área total, S_0 , do pico exotérmico relacionado à formação da fase cristalina. O valor de x em qualquer temperatura (T) selecionada é obtido a partir dos picos exotérmicos correspondentes a diferentes ϕ e o valor de n é calculado a partir da inclinação da reta formada pelo gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln \phi$.

Como já foi discutido anteriormente, são necessárias ATD com diferentes velocidades de aquecimentos para se determinar a E_c pelas equações 2.6, 2.7 ou 2.9. No entanto, é possível calcular E_c a partir de um único pico de cristalização usando a seguinte equação[35]:

$$\ln(-\ln(1-x)) = - \frac{mE_c}{RT} + k \quad (2.11)$$

A variável, x é determinada do mesmo modo como descrito acima, no entanto, assumindo diferentes temperaturas em um único pico de cristalização exotérmico. A partir do gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $1/T$, é possível calcular o valor de

mE_c . Este método é conhecido como técnica analítica do “pico de cristalização único” e pode ser utilizado no caso de nucleações predominantemente superficiais ($m = 1$ e $E_{ck} = E_c$), quando a quantidade de material a ser utilizada nas ATDs é reduzida e para rapidez na obtenção dos resultados.

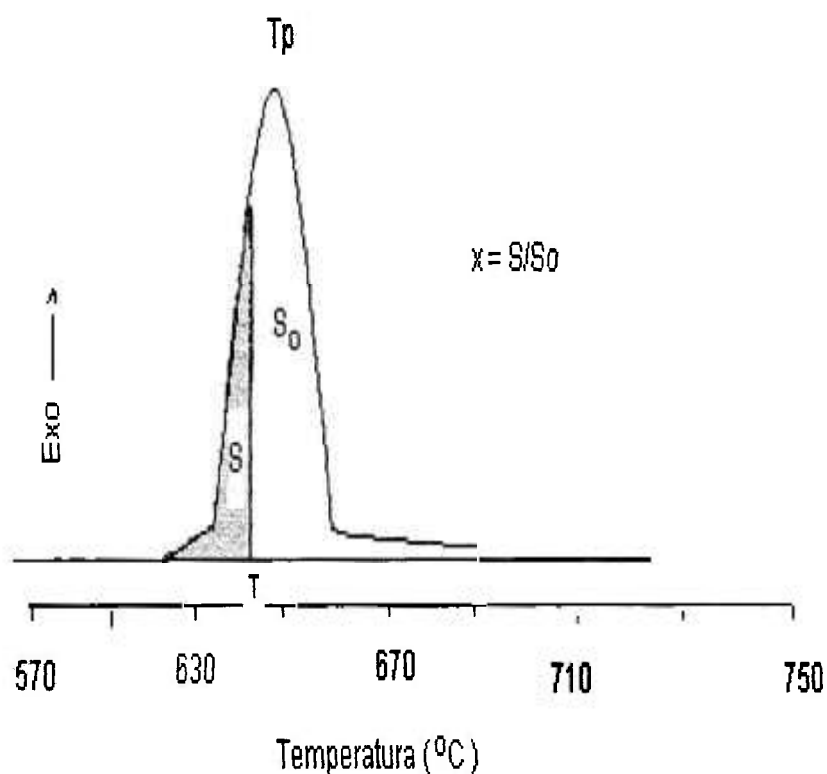


Figura 2.10 – Pico exotérmico de cristalização obtido para o vidro NC_2S_3 com $\phi=10^\circ C/min$, mostrando a fração volumétrica de cristalização, x , em função da temperatura[35].

2.5 Durabilidade Química

2.5.1 Fatores que Afetam a Durabilidade Química

São muitos os fatores que podem afetar a durabilidade química de vidros contendo rejeitos radioativos. Entre esses incluem-se: a composição do vidro e do rejeito, o pH e a temperatura do meio, o potencial de óxido-redução, assim como os compostos resultantes do ataque do meio na superfície do vidro e os danos de radiação no vidro[15].

Alguns trabalhos revelaram que a durabilidade química de alguns vidros pode melhorar com a mudança em suas composições; por exemplo, RAY e DAY[37] demonstraram que a durabilidade química de vidros à base de fosfato é aumentada adicionando-se Fe_2O_3 . Muitos elementos modificadores podem existir em diferentes estados de valência tornando-os susceptíveis a reações de oxi-redução. Por exemplo, os actínídeos têm sua solubilidade reduzida quando se encontram no estado 4+. Similarmente, a solubilidade de íons de Fe é influenciada pela concentração relativa de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Assim, o conhecimento do comportamento de modificadores sensíveis a reações de oxido-redução é importante quando se deseja selecionar sistemas estáveis quimicamente que possam imobilizar rejeitos radioativos sob condições ambientais específicas.

A velocidade de corrosão em um vidro contendo rejeitos é proporcional ao fluxo do meio líquido a que está exposto. Para sistemas abertos, com baixos fluxos, a velocidade de corrosão permanece praticamente constante; se o sistema é fechado, a velocidade ou taxa de corrosão decresce com o tempo, devido à formação de uma camada de proteção que impede que alguns elementos que compõem o vidro sejam transportados de sua superfície para a solução de lixívia[42]. Esta camada formada pelo efeito de saturação é responsável pela redução da velocidade de corrosão. No caso de vidros borossilicatos, ocorre a formação de uma camada superficial de H_4SiO_4 , devido à ação de compostos insolúveis formados durante o processo de corrosão. A camada superficial do vidro atacada pela solução de lixívia forma uma “zona de reação” de aproximadamente 1 μm de espessura, que é menos densa e mais porosa que o interior do vidro, pois contém produtos da reação entre a

superfície vítrea e a solução de lixívia, e moléculas de água que migraram através da superfície vítrea. [42]

A temperatura também pode ter uma grande influência na corrosão de vidros, com as velocidades de lixiviação aumentando duas ordens de magnitude para variações de temperatura entre 25 e 100°C. A Figura 2.11 mostra o efeito da temperatura na velocidade de lixiviação para diferentes valores de pH para um vidro borossilicato contendo simulados de rejeitos do tipo PLWR[16].

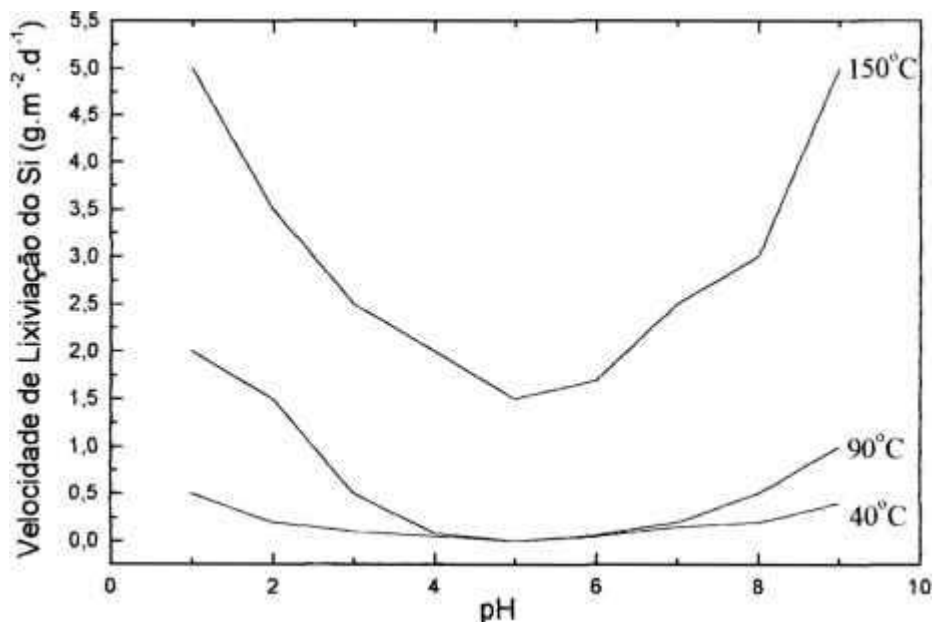


Figura 2.11 Velocidade de lixiviação em função da temperatura para diferentes valores de pH para um vidro borossilicato contendo simulados de rejeitos do tipo PLWR[16].

2.5.2 Mecanismos de Corrosão

Existem basicamente três regimes diferentes de corrosão que podem determinar a durabilidade química de um material: o regime cinético, regime no limite de solubilidade e a reação reversa (“back reaction”) [42]. Em geral, o regime cinético determina a velocidade inicial de corrosão e tende a ser dominante em testes realizados em baixas temperaturas ou curtos períodos de tempo. O limite de solubilidade e os efeitos da chamada reação de reforço são regimes importantes em testes realizados em altas temperaturas ou longos períodos de tempo. Dependendo do tipo de teste, é muito difícil estabelecer o tipo de regime dominante.

Para vidros à base de fosfato de ferro e chumbo são três os mecanismos que atuam na dissolução: hidratação, hidrólise, e reações ácido/base[42]. As reações de hidrólise são as responsáveis diretas pela quebra das ligações -P-O-P-. Essas reações são mais importantes nas soluções de baixo pH, sendo responsáveis pelo aumento na corrosão do vidro em soluções de pH inferior a 4. A difusão de moléculas de água no vidro fosfatado indica hidratação, liberação e subsequente transporte de toda cadeia polifosfatada na solução. Reações ácido/base entre íons H^+ e OH^- e os grupos -P-O-Fe(II)- ou -P-O-Fe(III) (onde ambos Fe(II) e Fe(III) possuem simetria tetraédrica) afetam as interações iônicas entre as cadeias polifosfatadas (ligações entre oxigênios “nonbridging” e Pb^{2+} ou Fe^{3+} de simetria octaédrica) e auxiliam o processo de hidratação no transporte de toda cadeia na solução. Em soluções de pH alto ou neutro, uma combinação entre as reações de hidratação e ácido/base constituem os mecanismos responsáveis pela corrosão inicial, em água, em todos vidros fosfatados que apresentam cátions metálicos contribuindo com uma ou mais cargas por PO_4 tetraédrico.

A corrosão por longos períodos é determinada pelo grau da reação de reforço entre os íons da solução e a superfície do vidro. A concentração de íons na solução é controlada pelo limite de solubilidade imposto por compostos cristalinos que precipitam próximos à superfície do vidro, como $FePO_4$, $Fe(OH)_3$ ou $Pb_3(PO_4)_2$. Para vidros à base de fosfato de ferro e chumbo corroídos em soluções aquosas, a reação de reforço (ou efeito de saturação), responsável pela baixa taxa de corrosão,

não é definitivamente conhecida, embora estima-se que uma reação de condensação entre os íons PbOH^+ na solução e os grupos -P-O-P- na superfície do vidro seja a reação que limita a taxa de corrosão[42]. A concentração do PbOH^+ na solução é controlada pelo limite de solubilidade imposto pelo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

O limite de solubilidade imposto pelo composto fosfato de ferro e chumbo reduz a corrosão desses vidros se a razão metal/fósforo for suficientemente alta, pois, uma razão metal/fósforo baixa (correspondendo a vidros com longas cadeias fosfatadas) induziria a uma maior liberação de fósforo na solução. Tal liberação formaria altas concentrações de ácido fosfórico diminuindo o pH da solução e acelerando a hidrólise direta das ligações P-OH na superfície do vidro[42].

Numa solução concentrada de NaCl a 90°C , esse vidro é corroído 300 vezes mais rápido que em H_2O_2 . A alta concentração de íons sódio e cloro pode aumentar a taxa de dissolução inicial devido ao aumento das reação ácido/base com o grupo P-O-M (onde M são os cátions metálicos).

2.6 Estabilidade Vítrea Quanto à Radiação

Emissões α e β provenientes do decaimento dos radionuclídeos que compõem os rejeitos radioativos produzidos durante a fissão do combustível nuclear predominam nos primeiros 100 anos. O período de maior duração é dominado pelas emissões produzidas pelos actínídeos transurânicos. A Tabela 2.5 mostra a atividade dos principais produtos de fissão e actínídeos transurânicos de rejeitos líquidos de alta atividade (HLLW) em função do tempo de estocagem[17].

Tabela 2.5 - Atividade de produtos de fissão e actínídeos transurânicos de HLLW em função do tempo de estocagem.

Espécies	Atividade (GBq.g ⁻¹) [#]		
Produtos de Fissão	4 anos	50 anos	500 anos
¹³⁴ Cs	5,9	0,00000013	-
¹³⁷ Cs	19,0	6,6	0,00021
⁹⁰ Sr	14,0	4,6	0,00007
¹⁴⁴ Ce	2,2	-	-
¹⁴⁷ Pm	3,3	0,000016	-
¹⁵¹ Sm	0,12	0,085	0,0024
¹⁵² Eu	0,001	0,000071	-
¹⁵⁴ Eu	0,61	0,083	0,0003
¹⁵⁵ Eu	0,14	0,0029	-
⁹³ Zr	0,00019	0,00019	0,00019
⁹⁹ Tc	0,0016	0,0016	0,0016
¹⁰⁶ Ru	5,2	-	-
¹⁰⁷ Pd	0,000012	0,000012	0,000012
¹²⁶ Sn	0,00012	0,00012	0,00012
Actínídeos			
²³⁷ Np	0,00003	0,00003	0,00003
²⁴² Pu	0,0014	0,0016	0,008
²⁴³ Am	0,07	0,06	0,003
²⁴⁷ Cm	0,004	0,001	0,00006

1 Bq (Bequerel) corresponde a uma desintegração por segundo e 1 Ci (Curie) = 3,7x10¹⁰Bq.

No caso dos vidros, a radiação induz variações na densidade, $\Delta\rho$, que depende da dose de radiação e da composição do vidro. Valores para $\Delta\rho$ geralmente não excedem 1% e tendem a estabilizar após uma dose de 10^{24} Bq por m^3 para a maioria dos sistemas vítreos utilizados na imobilização de rejeitos. A energia gerada pelo decaimento também pode gerar uma variação de temperatura suficiente para induzir a formação de fases cristalinas, trincas e em consequência, a redução da durabilidade química do vidro. Este fato relacionado com as mudanças estruturais provocadas pela formação de fases cristalinas no interior do vidro, por exemplo, fases cristalinas como $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)_2$ têm sido observadas em vidros à base de sílica e fosfato contendo rejeitos radioativos do tipo PHWR [17]. Quando uma partícula α emitida pelos radionuclídeos imobilizados no vidro perde sua energia e captura 2 elétrons, é gerado um átomo de **He** no interior do vidro. O He acumulado pode atuar como centro de nucleação ou formar bolhas introduzindo tensões internas e o aparecimento de trincas, reduzindo a durabilidade química do material. É provável que somente uma pequena fração de He gerado no decaimento seja liberada durante a estocagem, quando o rejeito passa pela etapa de resfriamento. A solubilidade do He num vidro de borossilicato com rejeitos PHWL é da ordem de 10^{22} átomos por m^3 [17].

Pode-se concluir que, na prática, os efeitos da radiação no vidro (variação de densidade de 1%) podem ser desprezados em relação ao comprometimento da integridade ou durabilidade química dos vidros utilizados na imobilização de rejeitos, dentro das escalas de tempo possíveis de serem avaliadas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia de Processamento

Neste trabalho são investigados processos que podem ser potencialmente aplicados na imobilização de rejeitos radioativos por vitrificação, utilizando-se vidros à base de fosfato de ferro e chumbo. Foram adotadas as seguintes metodologias:

Metodologia I

- Mistura de pós (PbO^1 , Fe_2O_3^2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^3$);
- Aquecimento a 450°C durante 1h para promover a decomposição do $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ em $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ e liberação de $2\text{NH}_3(\text{g})$ e $3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;
- Fusão a $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$;
- Lingotamento num molde de grafita pré-aquecido a temperatura de recozimento (450°C);
- Tratamento térmico durante uma hora para eliminação de tensões, resfriando-se até a temperatura ambiente e extraindo-se o material do molde.

Metodologia II - Absorção do Cs e sinterização, envolvendo as seguintes etapas:

- Mistura de pós (PbO , Fe_2O_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$);
- Aquecimento a 450°C durante 1h para promover a decomposição do $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ em $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ e liberação de $2\text{NH}_3(\text{g})$ e $3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;
- Fusão a $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$;
- Obtenção de Fritas (verte-se o material em água à temperatura ambiente);
- Moagem de fritas em moinho de esferas de alumina e compactação na forma de pastilhas;
- Pré sinterização das pastilhas em forno elétrico ao ar durante 1h a 450°C ;

¹ Procedência – Cromato Produtos Químicos Ltda.

² Procedência – Vetec Química Fina Ltda.

³ Procedência – Casa Americana Ltda.

- Imersão das amostras em solução de CsCl^4 (simulador de rejeitos) e secagem em estufa a 100°C por 24 h;
- Sinterização (temperatura na faixa de $700 - 800^\circ\text{C}$, com velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

Metodologia III - Sinterização com simuladores na forma de pós, envolvendo as seguintes etapas:

- Obtenção de Fritas (com a mesma metodologia anteriormente descrita);
- Moagem de fritas em moinho de esferas de alumina;
- Mistura do vidro com simuladores de rejeitos radioativos na forma de pós,
- Compactação na forma de pastilhas;
- Sinterização (temperatura na faixa de $700 - 800^\circ\text{C}$, com velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

3.2 - Processamento das Amostras

3.2.1 Obtenção de Vidros na Forma de Fritas e Blocos

Vidros na forma de fritas, neste trabalho denominados de acordo com a rotina de processamento como S1, S2 e S3, foram obtidos através da mistura de $43,49^{\text{p}}\%$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $46,64^{\text{p}}\%$ PbO e $9,87^{\text{p}}\%$ Fe_2O_3 , seguidos de fusão em forno de indução eletromagnética. Utilizou-se um cadinho de alumina para conter o material durante a fusão e um cadinho de grafita externamente para promover o acoplamento inicial do forno. As misturas foram aquecidas a 450°C durante 1,0h para permitir a decomposição de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em P_2O_5 . A seguir, o material foi aquecido a 1050°C com velocidade de aquecimento de $17,5^\circ\text{C}/\text{min}$. A fusão do material foi realizada durante 1,0h nesta temperatura. Um fluxo de argônio foi utilizado para evitar a deterioração do cadinho de grafita durante a fusão. O cadinho de alumina evitou a reação entre PbO e a grafita. Fritas foram obtidas vertendo-se o material em água destilada à temperatura ambiente.

Vidros na forma de blocos foram obtidos adotando-se a Metodologia I para serem utilizados como referência no cálculo das densidades relativas das amostras.

⁴ Procedência - Sigma.

Os vidros, na forma de blocos, foram obtidos vertendo-se o material em um molde de grafita pré-aquecido a 450°C e mantendo-os nesta temperatura durante 1,0h. O material foi sacado do molde à temperatura ambiente. As composições para o bloco e para as fritas foram as mesmas adotadas em trabalho previamente realizado, pois trata-se de uma composição eutética adequada para a etapa de fusão[42].

Para melhorar a homogeneidade, o material denominado S2 foi novamente fundido a 1050°C durante 1,0h. Por outro lado, o material S3 foi fundido com auxílio de um sistema no qual os precursores foram mantidos em movimento giratório acionado por um motor acoplado ao tubo de sustentação dos cadinhos de grafita e alumina. (ver figura 3.1).

Para a adequação das características granulométricas e a confecção de pastilhas, as fritas foram moídas em moinho de esferas de alumina durante 30h, secas em estufa por 24h, desaglomeradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 400 mesh. A seguir, o pó foi compactado utilizando-se uma prensa hidráulica de ação simples e matriz cilíndrica com diâmetro de 10mm. Antes da compactação, o interior da matriz foi lubrificado com uma solução de estearato de zinco (sterotex) para reduzir o atrito entre o pó e a parede da matriz, permitindo uma melhor distribuição da pressão no material e facilitando a extração do mesmo. Foi utilizada a pressão de 1,0 ton/cm².

A sequência para o processamento das fritas dos vidros S1, S2 e S3 são apresentadas nas Figura 3.2a e 3.2b.

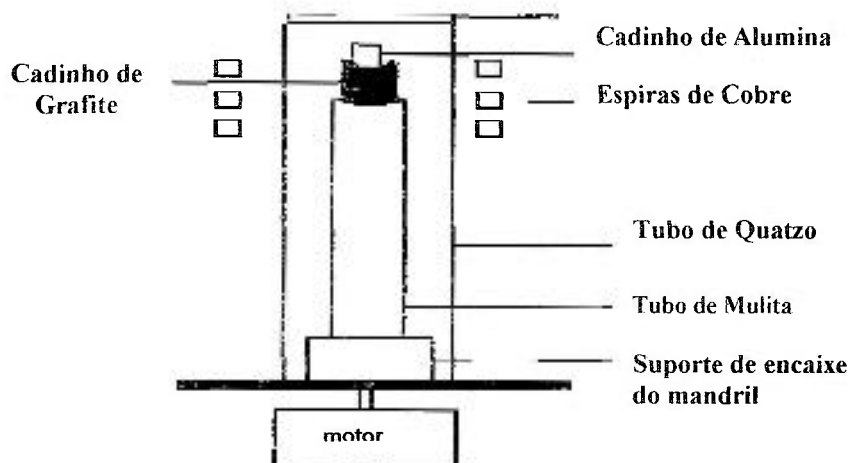


Figura 3.1 - Esquema simplificado do sistema de homogeneização utilizado para a obtenção da frita S3.

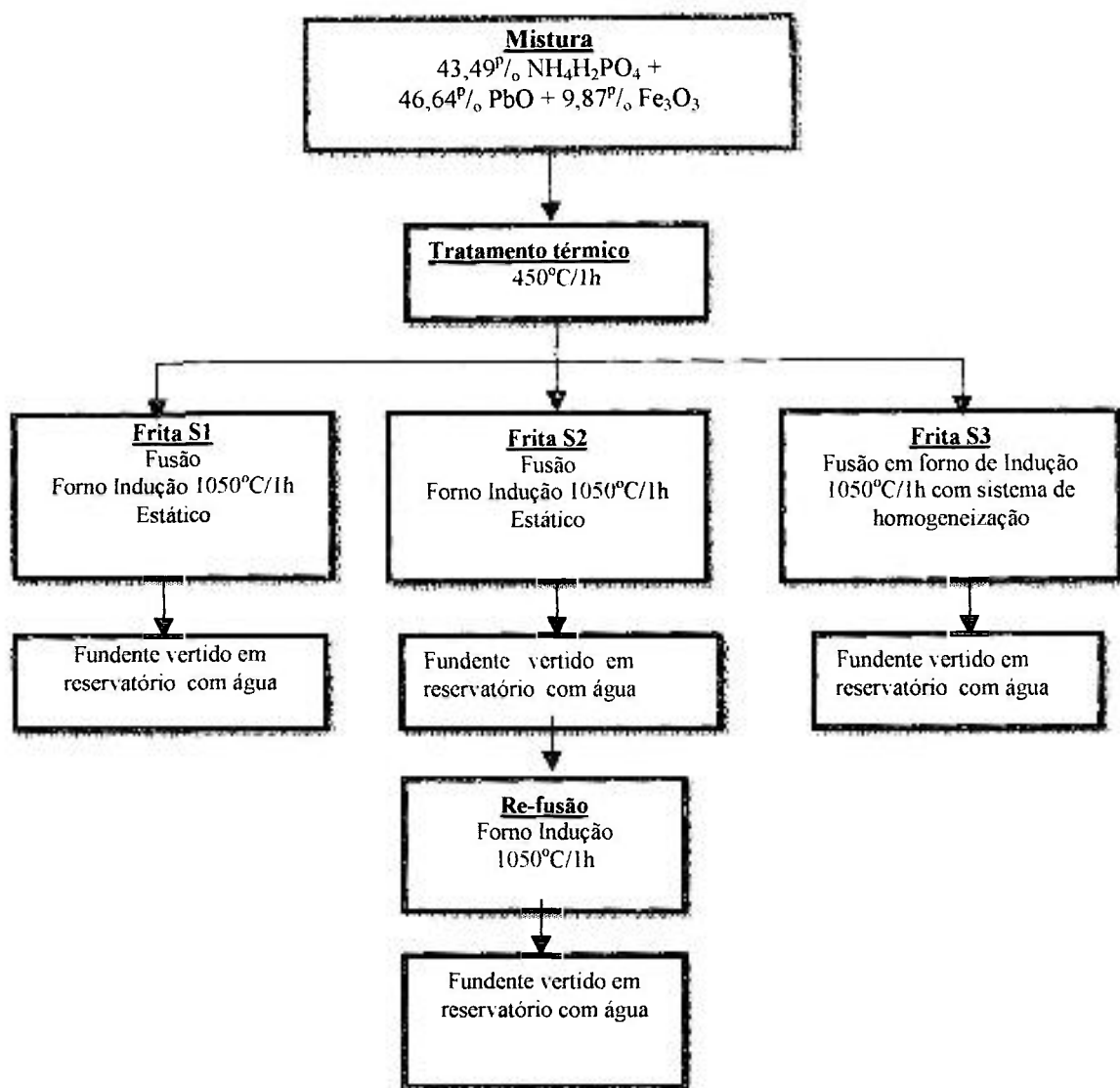


Figura 3.2a - Fluxograma de preparação das fritas.

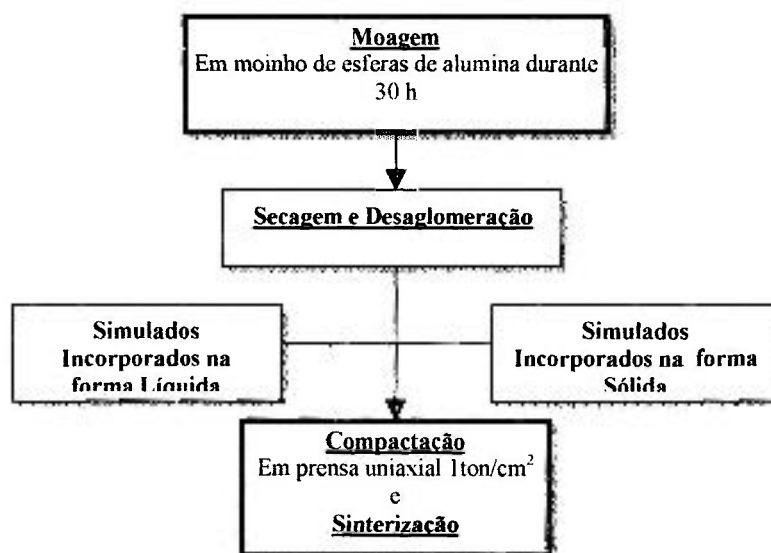


Figura 3.2b - Fluxograma de processamento das fritas.

3.3 Caracterização das Amostras

3.3.1 Difratometria e Fluorescência de Raios-X

A ausência de ordenação atômica em longas distâncias, característica inerente dos sólidos amorfos, foi confirmada pela técnica de difratometria de raios-X para amostras dos vidros S1, S2 e S3. Através da mesma técnica pôde-se também avaliar qualitativamente os compostos formados pela incorporação de elementos simuladores

Para estas análises utilizou-se um difratômetro de raios X Philips modelo PW 3710. Foi utilizada a radiação $\text{CuK}\alpha$, e velocidade angular de 2 graus/min. com 2θ variando de 10 a 80 graus radianos.

A composição dos vidros foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X utilizando-se um espectômetro de raios X marca Rigaku modelo RIX 3000.

3.3.2 Análise Sedigráfica e Área de Superfície Específica (B.E.T.)

As distribuições do tamanho de partículas das fritas após a moagem, juntamente com a área de superfície específica foram utilizadas para determinar o tempo de moagem ideal para adequação granulométrica das fritas

Para a distribuição do tamanho de partículas foi utilizado um sedígrafo marca Micromeritics modelo 5100. Para determinação da área de superfície específica pela técnica de adsorção gasosa (método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)) utilizou-se um analisador de área superficial Quantachrome Nova 1200. Para todas análises sedigráficas utilizou-se água destilada como agente dispersante.

3.3.3 Análises Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais

As perdas decorrentes da volatilização dos vidros S2 e S3 contendo Cs e simuladores do tipo PLWR foram estudadas com o auxílio de análises termogravimétricas (TG). Foram também realizadas análises térmicas diferenciais (ATD) para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), início da cristalização (T_c), máxima cristalização (T_p) e temperatura de fusão da fase cristalina (T_m). Para estas análises utilizou-se o equipamento de análise térmica Netzsch Instrument modelo STA 4099 C/7/E. Estas medidas foram realizadas em atmosfera de argônio e em ar sintético com velocidade de aquecimento (ϕ) de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Com os valores obtidos para T_p e T_g , calculou-se a diferença de temperatura, ΔT , estabelecida por Galliano.

Foram também realizadas análises térmicas diferenciais com velocidades de aquecimento de 10°C , 15°C e 20°C , para calcular a energia de ativação relativa à formação da fase cristalina para os vidros S2 e S3 com e sem simuladores.

3.3.4 Incorporação de Simulados de Rejeitos e Sinterização

O vidro do tipo S1 foi utilizado preliminarmente para permitir a otimização do tempo de moagem, velocidade de aquecimento e temperatura de sinterização a serem utilizadas no processamento das fritas. Os vidros S2 e S3 foram utilizados no processo de imobilização de compostos simuladores de rejeitos radioativos por apresentarem-se potencialmente mais homogêneos em relação ao vidro do tipo S1, devido às diferenças adotadas no processamento.

Para simulados na forma líquida, os vidros do tipo S2 e S3 foram, após compactação e pré sinterização a $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ em ar, imersos em uma solução aquosa de CsCl (4,5M) durante intervalos de tempo na faixa de 2s a 300s. Esta solução foi mantida à temperatura ambiente durante a imersão. As amostras foram secas em estufa à 100°C por 24h após imersão. A sinterização foi realizada em forno elétrico

em ar a temperaturas inferiores ao ponto de fusão da fase cristalina, T_m . Os valores de T_m foram utilizados como temperatura limite para a sinterização das amostras dos vidros S2 e S3 com e sem simuladores, pois acima desta temperatura o material apresenta viscosidade suficiente para produzir alterações no formato das amostras em consequência do escoamento.

No processo de incorporação de compostos simuladores do tipo PLWR na forma sólida, pós de vidros do tipo S3 e compostos simuladores foram pesados separadamente, misturados em um equipamento turbula por 1h, passados em peneira de 400 mesh e conformados na forma de pastilhas. A sinterização foi realizada em forno elétrico ao ar a 800°C. A taxa de aquecimento foi 20°C/min e a de resfriamento acompanhou a inércia do forno.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A distribuição de Cs nas amostras dos vidros S2 e S3 após imersão em solução de CsCl pôde ser visualizada através da análise de energia dispersiva (EDS).

Para identificar os compostos formados na superfície das amostras vítreas durante o teste de durabilidade química em solução aquosa, devido às reações ácido/base entre os íons H^+ e OH^- e os compostos fosfatados, por microscopia eletrônica de varredura, foi realizado um tratamento térmico a 700°C durante 20 minutos, em ar, com a finalidade de se revelar as fases cristalinas que apresentam a mesma composição no estado amorfo dos compostos formados nas superfícies das amostras durante a lixiviação.

Para a determinação das características microestruturais é necessária a prévia preparação das amostras. As amostras, após teste de lixiviação, foram previamente embutidas a frio e polidas numa politriz marca Panambra modelo DP9U, utilizando-se pastas de diamante com granulometria que variou de 15µm a 1µm. As amostras, para análise em Microscopia Eletrônica de Varredura, foram recobertas com ouro por sputtering. Para estas análises foi utilizado um Microscópio de Varredura

Philips modelo XL 30 acoplado a um equipamento para análise de energia dispersiva .

3.3.6 Ativação Neutrônica

Para a determinação da quantidade de Cs incorporada nos vidros S2 e S3, foi utilizada a técnica de ativação neutrônica. As amostras dos vidros S2 e S3 e um padrão foram irradiadas por 8 horas sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do Ipen/Cnen-SP. Após um tempo de resfriamento de 2 semanas, foram realizadas contagens durante 2 horas, num espectrômetro de raios Gama, medindo-se a atividade do ^{137}Cs (meia vida de 5 anos). Determinou-se a concentração de Cs comparando-se as atividades das amostras S2 e S3 com a atividade da amostra padrão. Elementos, tais como ^{206}Pb , são considerados absorvedores de nêutrons, pois quando submetidos a um fluxo de nêutrons geram isótopos estáveis (^{207}Pb , ^{208}Pb e ^{209}Pb) e raios Gama do processo de excitação que podem ser absorvidos ou atenuados pelos próprios átomos de chumbo tornando a detecção do elemento Pb impraticável.

3.3.7 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

As densidades das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes. Os valores de densidade das amostras dos vidros S1, S2 e S3 conformadas na forma cilíndrica pela Metodologia I foram utilizadas para comparação.

3.3.8 Ensaio de Lixiviação

Para a determinação da durabilidade química dos vidros sinterizados do tipo S2 e S3 contendo simuladores foram realizados ensaios de lixiviação a 90°C em água destilada (pH 5,7), soluções ácida (pH 2) e básica (pH 12). As soluções ácida e básica foram preparadas pela adição de quantidades apropriadas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio em água destilada, respectivamente.

Define-se lixiviação como a remoção de constituintes solúveis de um sólido. Assim, a velocidade de lixiviação é a rapidez com que tais constituintes solúveis são solubilizados durante o processo. A velocidade ou taxa de lixiviação é expressa em $\text{g.m}^{-2}\text{d}^{-1}$.

Os ensaios realizados seguem a norma MCC-1P[26] (Materials Characterization Center E.U. A.), que determina a perda de massa elementar normalizada, utilizando amostras vítreas na forma de pastilhas, expostas a soluções aquosas em temperaturas inferiores a 100°C.

A velocidade de lixiviação normalizada em relação ao comportamento de um dado elemento (*i*) constituinte do vidro é determinada por análises químicas da solução de lixívia, usando o método de espectrometria de absorção atômica para os elementos P e Fe. Para o elemento Cs foi utilizada a técnica de ativação neutrônica. Não foi possível quantificar o elemento Pb pela técnica de ativação neutrônica pois este elemento é um forte absorvedor de nêutrons. (ver capítulo 3.3.6 – Ativação Neutrônica).

A velocidade de lixiviação é calculada através da seguinte expressão [7]:

$$R_i(t) = \frac{m_i}{F_i \cdot S_o \cdot t} \quad (3.1)$$

onde m_i é a massa em gramas do elemento *i* lixiviado da amostra, F_i é a fração da massa do elemento *i* na amostra, S_o é a área superficial geométrica inicial da amostra lixiviada em m^2 e t é a duração do ensaio em dias.

No caso de determinar-se a perda de peso, as velocidades de lixiviação gravimétrica são calculadas segundo a expressão [7]:

$$\Delta R(t) = \frac{\Delta m}{S_o \cdot t} \quad (3.2)$$

$$\Delta m = m_f - m_o \quad (3.3)$$

onde Δm é a perda de peso da amostra expressa em gramas, após secagem em estufa, e m_o e m_f são as massas inicial e final da amostra, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Pós

4.1.1 Difratometria de Raios X

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram os difratogramas de raios X das fritas S1, S2 e S3 antes e após moagem. Verifica-se a ausência de picos referentes a fases cristalinas em todo espectro e a presença de halos característicos dos vidros à base de fosfato de ferro e chumbo. Para a frita S1 antes da moagem, nota-se a presença de um halo correspondente ao composto metafosfato férrico ($\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$) (halo identificado pelo número 1 da Fig. 4.1). Os halos identificados pelos números 2 e 3 são menos pronunciados neste espectro. Após a moagem, o material apresenta-se mais homogêneo e os halos 2 e 3 correspondentes aos compostos fosfato de ferro e chumbo ($\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$) e ortofosfato de chumbo ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) tornam-se mais pronunciados. Este resultado indica que os compostos fosfato de ferro e chumbo e ortofosfato de chumbo estão no interior das partículas da frita S1 e se tornam expostos após a moagem.

Não foram observadas diferenças no espectro das fritas S2 e S3 antes e após moagem. Na frita S2 nota-se a presença dos mesmos halos observados no espectro da frita S1 após moagem, correspondentes aos compostos metafosfato férrico (halo 1), fosfato de ferro e chumbo (halo 2) e ortofosfato de chumbo (halo 3). Para a frita S3 evidencia-se os halos correspondentes aos compostos fosfato de ferro e chumbo (halo 2) e ortofosfato de chumbo (halo 3). O menor número de fases encontrados nos vidros do tipo S3 em relação aos dos tipos S1 e S2 deve estar relacionado ao maior grau de homogeneidade obtido com o sistema giratório utilizado durante a fusão das matérias primas.

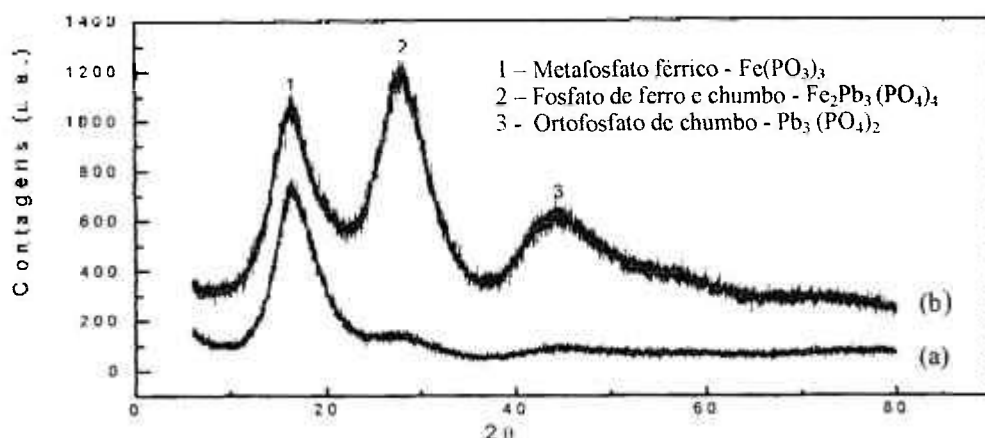


Figura 4.1 - Difratomogramas de raios X para a frita S1: (a) antes e (b) após moagem de 30h.

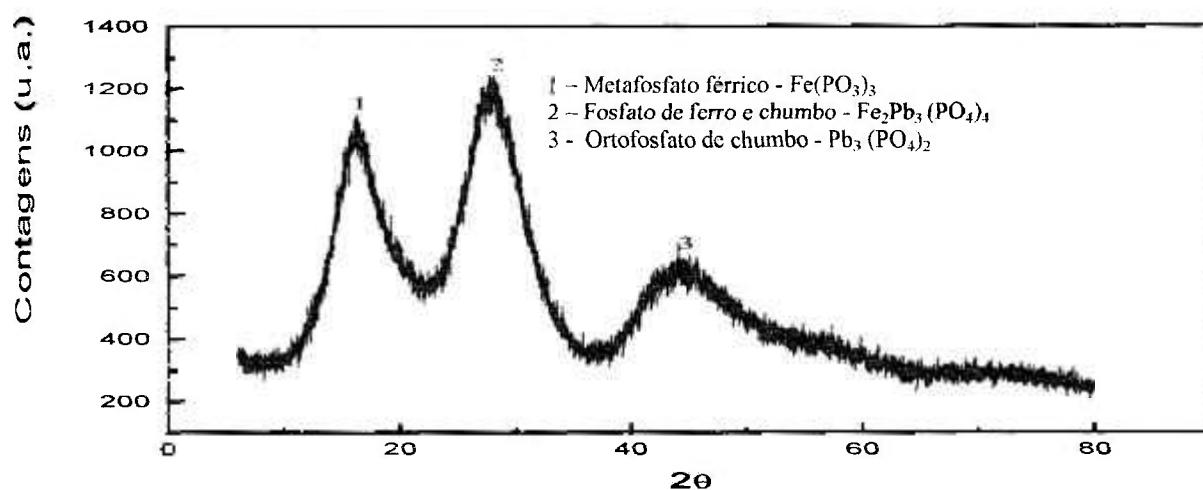


Figura 4.2 - Difrátograma de raios X para a frita S2 após moagem durante 30h.

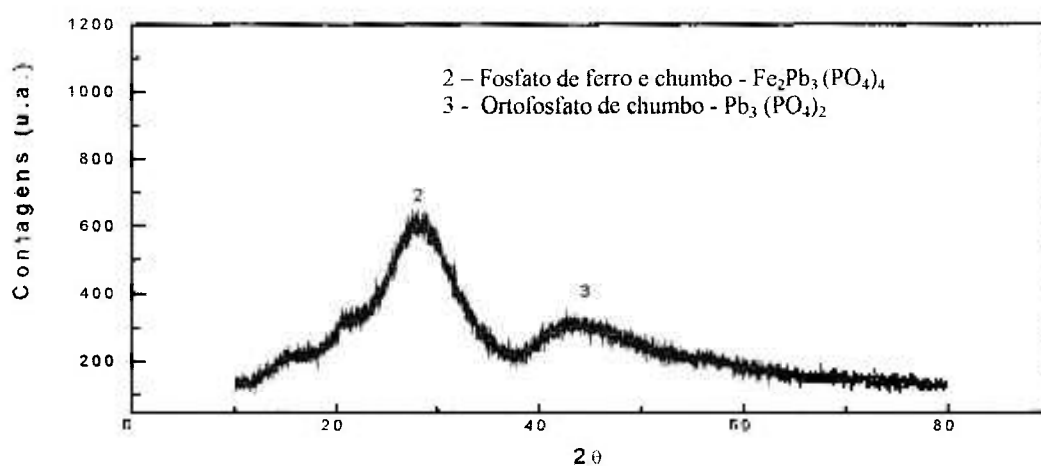


Figura 4.3 - Difrátograma de raios X para a frita S3 após moagem durante 30h.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as composições determinadas pela técnica de fluorescência de raios X para as fritas obtidas neste trabalho, indicando que, aproximadamente 84% em peso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ é convertido em P_2O_5 , sendo o restante eliminado na forma de NH_3 e H_2O .

Tabela 4.1.- Composição das fritas determinada por fluorescência de raios X.

Material de Partida			Composição do Produto		
(% peso)			(% peso)		
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	PbO	Fe_2O_3	P_2O_5	PbO	Fe_2O_3
43,49	46,64	9,87	34,40	54,06	11,44

4.1.2- Sedigrafia

A Tabela 4.2 apresenta valores de tamanho médio de partícula e área superficial específica para fritas S1 em função do tempo de moagem. Os resultados indicam que moagens durante 30h são mais indicadas no processamento das fritas, pois o menor tamanho médio de partícula ($3,67\mu\text{m}$) e maior área superficial específica ($61,32\text{m}^2/\text{g}$) são fatores importantes para a sinterização. Nota - se que para tempos de moagem acima de 30h não há redução adicional do tamanho médio de partícula e o decréscimo na área superficial específica indica uma provável deformação plástica das partículas, diminuindo a reatividade do pó, que poderá afetar negativamente em sua densificação final. Este fato sugere que o tempo de moagem de 30 h em moinhos de esferas de alumina para vidros à base de fosfato de ferro e chumbo obtidos por fusão em indução eletromagnética é adequado para os propósitos deste trabalho.

A Tabela 4.3 apresenta o tamanho médio de partícula e área superficial específica para fritas S1, S2 e S3 após moagem em moinho de esfera de alumina durante 30h. Os pós obtidos a partir da moagem das fritas S2 e S3 apresentam valores de área superficial específica superiores e diâmetro médio inferiores em relação a frita S1, indicando que os vidros S2 e S3 podem conduzir a maiores densidades após sinterização. Assim, somente as amostras obtidas a partir das fritas

S2 e S3 serão utilizadas neste trabalho nos estudos dos mecanismos de sinterização e nos ensaios de lixiviação.

Tabela 4.2 - Tamanho médio de partícula e área superficial específica (BET) para fritas S1.

Tempo de Moagem (h)	Diâmetro Médio (μm)	Área Sup. Específica (m^2/g)
6	16,40 $\pm$ 0,33	22,41 $\pm$ 1,12
8	9,26 $\pm$ 0,19	26,13 $\pm$ 1,31
10	7,38 $\pm$ 0,15	29,31 $\pm$ 1,47
24	4,50 $\pm$ 0,09	34,99 $\pm$ 1,74
30	3,67$\pm$0,07	61,32$\pm$3,07
35	3,68 $\pm$ 0,07	60,59 $\pm$ 3,03
40	3,70 $\pm$ 0,07	60,31 $\pm$ 3,02

Tabela 4.3 - Tamanho médio de partícula e área superficial específica (BET) para fritas S1, S2 e S3.

Código das Amostras	Diâmetro Médio (μm)	Área Sup. Específica (m^2/g)
S1	3,67 $\pm$ 0,06	61,32 $\pm$ 3,07
S2	3,23 $\pm$ 0,05	68,82 $\pm$ 3,44
S3	3,22 $\pm$ 0,05	68,80 $\pm$ 3,40

4.1.3 Análises Térmicas Diferenciais

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram curvas de análises térmicas diferenciais (ATD) para as fritas do tipo S1, S2 e S3 e as Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 as curvas ATD para vidros dos tipos S1, S2 e S3 lingotados na forma de blocos. Identifica-se nas curvas de ATD as temperaturas de início da cristalização (T_c), máxima cristalização (T_p) e de fusão da fase cristalina formada (T_m). Nota-se a presença de dois picos endotérmicos (T_{m1} e T_{m2}) nas análises para as amostras do vidro S3, que correspondem respectivamente às temperaturas de fusão das fases ortofosfato de chumbo e fosfato de ferro e chumbo, formadas durante a ATD. No entanto, nos vidros S1 e S2, constituídos pelos compostos metafosfato férrico, ortofosfato de chumbo e fosfato de ferro e chumbo, os picos endotérmicos relacionados à fusão são únicos e correspondem a $T_m=720^\circ\text{C}$ (para o vidro S1) e $T_m = 764^\circ\text{C}$ (para o vidro S2). Isto indica que o composto metafosfato de ferro interfere na fusão das demais fases quando presente. A temperatura de transição vítrea (T_g) para estes vidros foi obtida calculando-se a primeira derivada da curva da ATD dos respectivos vidros (Apêndice A). Dentro da precisão das medidas não foi possível determinar a T_g para os vidros do tipo S1 e para os vidros S2 e S3 na forma de blocos. A Tabela 4.4 apresenta de forma resumida os principais resultados obtidos a partir das curvas ATD. Os valores de $T_m=720^\circ\text{C}$ para o vidro S1, $T_m=764^\circ\text{C}$ para o vidro S2 e $T_{m1}=819^\circ\text{C}$ para o vidro S3 indicam os limites máximos para a temperatura de sinterização dos respectivos vidros. Assim adotou-se como temperatura de sinterização para amostras dos vidros S1, S2 e S3, as temperaturas de 700°C , 760°C e 800°C respectivamente.

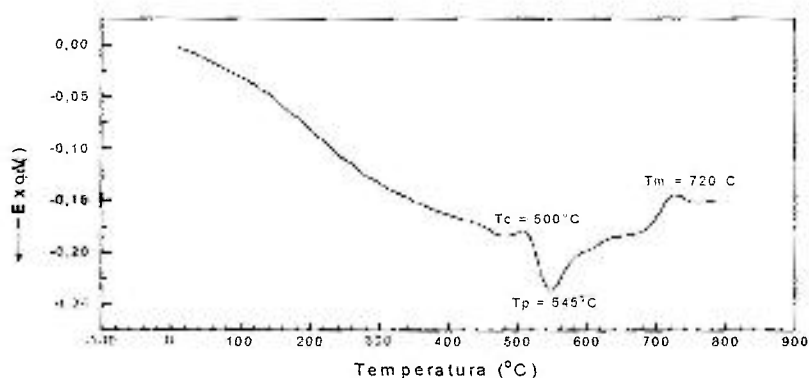


Figura 4.4 - Análise térmica diferencial para a frita do vidro do tipo S1: Argônio e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

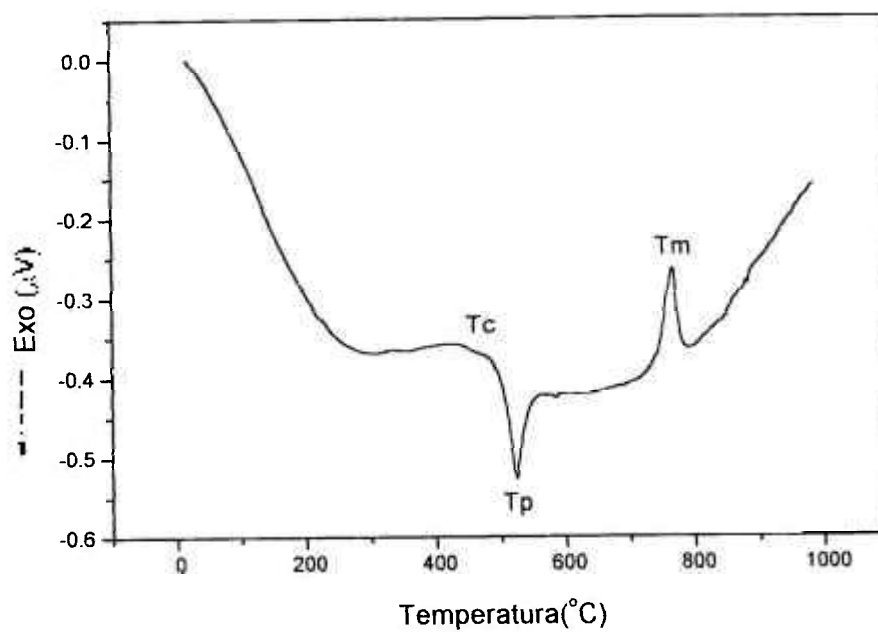


Figura 4.5 - Análise térmica diferencial para frita do vidro S2: Argônio e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

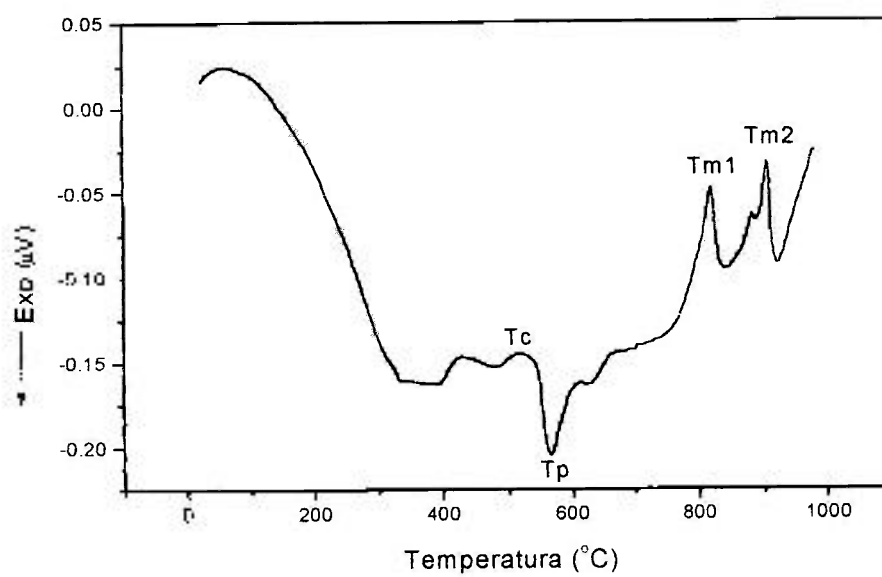
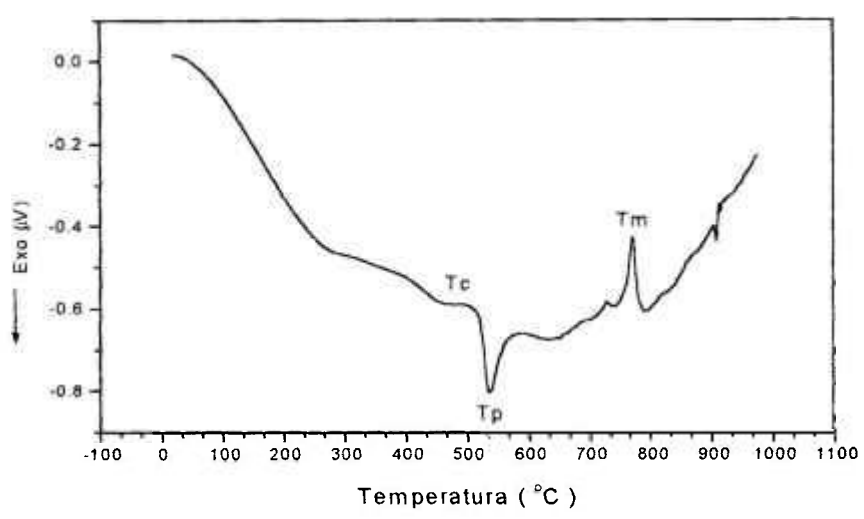


Figura 4.6 - Análise térmica diferencial para frita do vidro S3: Argônio e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.



4.7 Análise térmica diferencial para o vidro S1 lingotado na forma de bloco: Argônio e $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

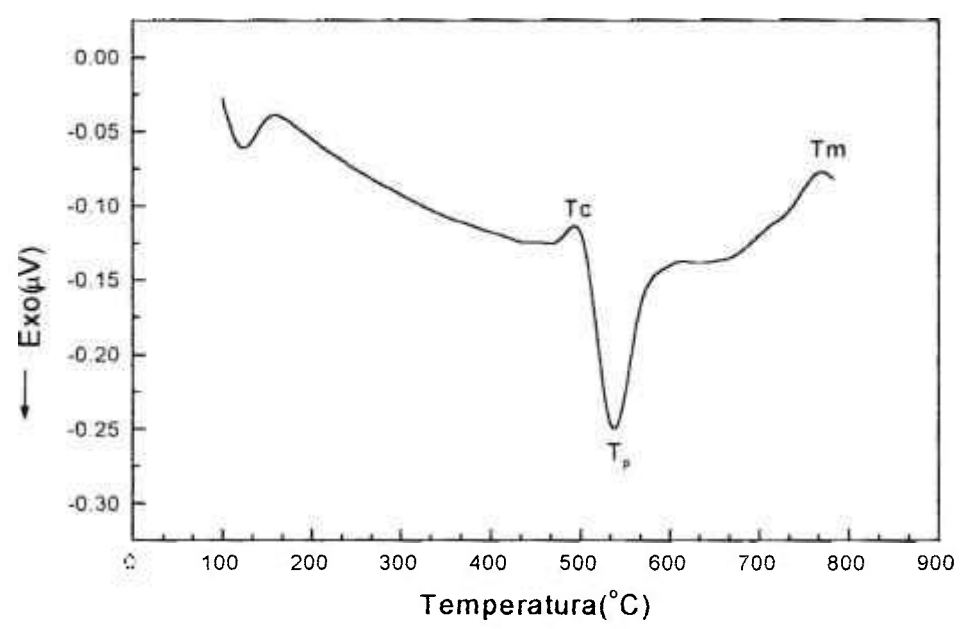


Figura 4.8-Análise térmica diferencial para o vidro S2 lingotado na forma de bloco: Argônio e $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

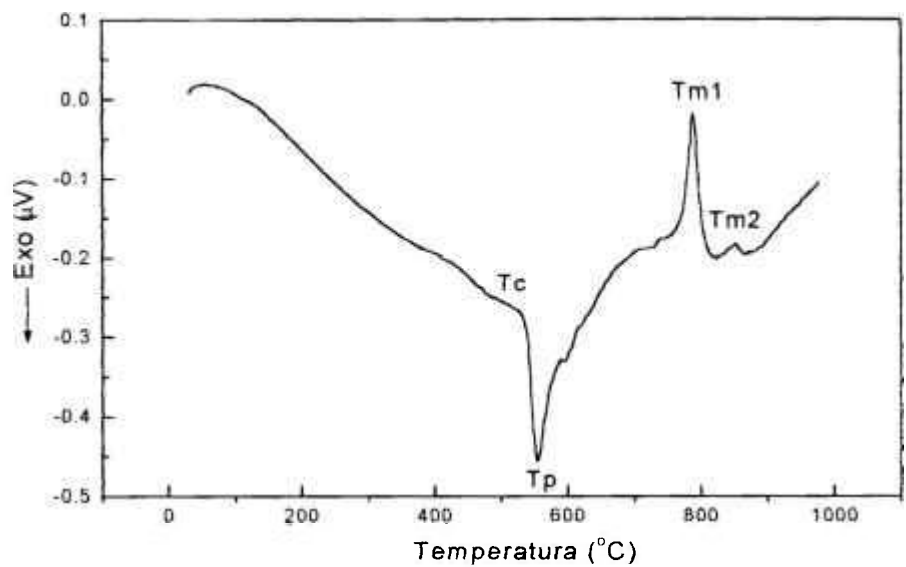


Figura 4.9 – Análise térmica diferencial para o vidro S3 lingotado na forma de bloco: Argônio e $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos a partir das Análises Térmicas Diferenciais para amostras dos vidros S1, S2 e S3 na forma de fritas e blocos.

Amostras	Tg (°C)	Tc (°C)	Tp (°C)	Tm ou Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)
S1b	--	500	540	760	
S1	--	500	545	720	
S2b	-	499	535	770	-
S2	329	475	526	764	-
S3b	-	520	560	779	840
S3	346	545	565	819	902

• amostras #S1b, S2b e S3b lingotadas na forma de blocos obtidos pela Metodologia I.

4.1.4 Otimização da Sinterização

A Tabela 4.5 mostra os valores das densidades dos vidros S1, S2 e S3 lingotados na forma de bloco (Metodologia I) que serão adotados para efeito de comparação com os valores obtidos para amostras sinterizadas.

A Tabela 4.6 mostra os resultados de densidade para amostras sinterizadas a partir da frita S1. Os valores finais confirmam a importância do tamanho médio de partícula, temperatura e da taxa de aquecimento no processo de sinterização. Amostras sinterizadas à 700°C a partir de pós com menor diâmetro médio (3,67 μm) e com taxa de aquecimento de 20°C/min apresentam os maiores valores de densidade final. Isto se deve ao fato de que o aumento da taxa de aquecimento ocasiona a diminuição da viscosidade em temperaturas próximas da temperatura de cristalização do vidro (T_c), dificultando a formação de fases cristalinas e permitindo o avanço do processo de sinterização com a obtenção de corpos mais densos.

Como sugerido no Capítulo 3 e confirmado nos resultados mostrados na Tabela 4.6, os melhores resultados de densificação ocorrem para amostras sinterizadas em temperaturas próximas a T_m (720°C), indicando que a temperatura máxima para a sinterização situa-se abaixo de T_m , ou seja, 700°C para as amostras da frita S1 (ver Tabela 4.4). As amostras sinterizadas em temperaturas acima de T_m deformaram-se e apresentaram menor densidade. Assim serão adotadas como temperaturas limites para a sinterização, os valores de T_m obtidos por ATDs para os vidros S2 e S3. Embora procure-se sinterizar vidros a temperaturas inferiores a T_p para evitar a nucleação de fases cristalinas, os resultados de densificação para as amostras obtidas a partir da frita S1 indicam que na sinterização dessas amostras dois mecanismos estão atuando: o mecanismo via fluxo viscoso (para temperaturas abaixo de T_p) e o mecanismo via difusão (temperaturas acima de T_p), indicando que as amostras sinterizadas comportam-se como vitro-cerâmicas.

Tabela 4.5 – Valores de densidade dos vidros S1, S2 e S3 na forma de blocos obtidos pela Metodologia I.

Código das Amostras	Densidade (g/cm ³)
S1	5,39 ± 0,05
S2	5,30 ± 0,02
S3	5,22 ± 0,03

Tabela 4.6 - Resultados de densificação e condições de tratamento para amostras sinterizadas obtidas a partir da frita S1.

Diâmetro Médio das Partículas antes da Sinterização (µm)	Temperatura de Sinterização (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Densidade após Sinterização (% DR1 [#])
4,50	550	10,0	80,69
4,50	650	15,0	90,33
4,50	700	20,0	90,89
3,67	550	10,0	80,30
3,67	650	15,0	92,16
3,67	700	20,0	94,20
3,67	750	20,0	89,24

- DR1 - densidade de referência do vidro S1 lingotado na forma de bloco.

4.2 Caracterização das Amostras com Simulador de Rejeitos

4.2.1 Rejeito Incorporado na Forma Líquida

4.2.1.1 Caracterização antes da Imersão

Para simular a absorção de rejeitos radioativos na forma líquida, utilizou-se o elemento Cs em solução aquosa de CsCl (4,5M). A pré-sinterização de pastilhas de vidros antes da imersão nesta solução a 450°C/1h teve como objetivo aumentar a resistência mecânica e eliminar tensões acumuladas durante o processamento das fritas sem, no entanto, promover a cristalização do material.

A alta porosidade das amostras após a pré-sinterização (75% da densidade de referência) e a ausência de fases cristalográficas, mostrada no difratograma da Figura 4.10, indica que as amostras após compactação e pré-sinterização são corpos porosos formados por partículas vítreas. Deve-se ressaltar que a temperatura de pré-sinterização encontra-se abaixo da temperatura de início de cristalização, T_c , para os vidros S2 ($T_c = 475^\circ\text{C}$) e S3 ($T_c = 545^\circ\text{C}$), o que reduz a probabilidade de cristalização das amostras pré-sinterizadas.

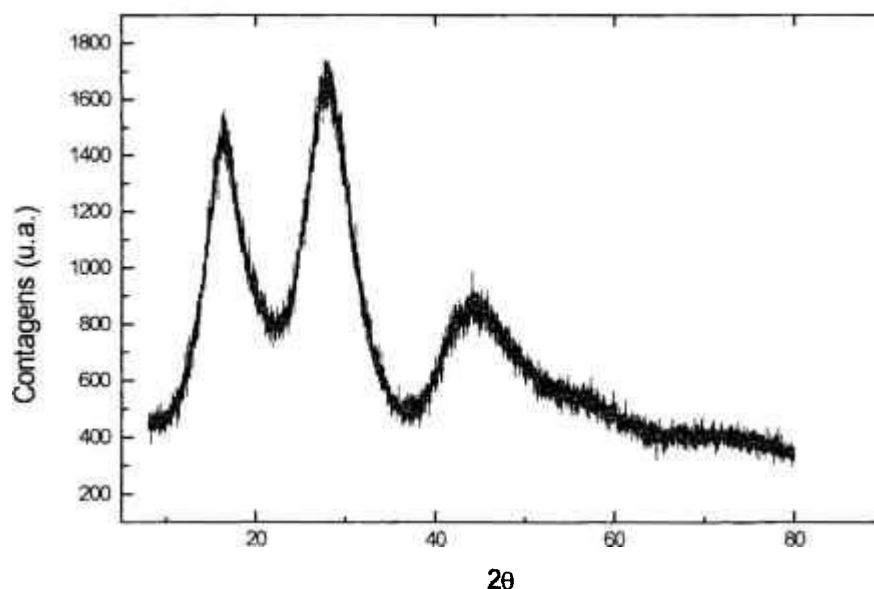


Figura 4.10 - Difratograma de raios X para a frita S2 após tratamento térmico de 450°C/1h ao ar.

4.2.1.2 Otimização do Tempo de Imersão

A Tabela 4.7 mostra os valores de densidade das amostras do vidro S2 na forma de pastilhas sinterizadas à 760°C em função do tempo de imersão em solução aquosa de CsCl (4,5M). Adotou-se como valor comparativo a densidade do vidro S2 (5,30 g/cm³) lingotado na forma de bloco (20mm x 25mm) obtido pela Metodologia I. Como pode ser visto nesta Tabela, os valores de densidade diminuem com o aumento do tempo de imersão. Este resultado está em concordância com trabalho publicado anteriormente[39] onde se mostra que átomos de césio atuam como núcleos de cristalização reduzindo o fluxo viscoso e dificultando o processo de sinterização. Pode-se também notar que amostras submetidas a tempos de imersão menores apresentam altos valores de densidade relativa, provavelmente devido à baixa concentração de fases cristalinas nestas amostras. Outro fato observado é que as amostras não imersas em solução de cloreto de césio sempre apresentam valores de densidade superiores ao das amostras imersas na solução. Como a estabilidade térmica e química de materiais vítreos que possam imobilizar rejeitos radioativos estão ligadas à quantidade de fases cristalinas e em consequência, à densidade final, adotou-se o tempo de imersão de 2s para efeito comparativo neste trabalho. Deve-se ressaltar que as amostras imersas por 2s apresentaram um percentual de simulador incorporado (Cs) compatível com os resultados de imobilização de rejeitos na forma líquida previamente reportados na literatura [42, 6, 41].

Tabela 4.7 - Valores de densidade em função do tempo de imersão para amostras do vidro S2 previamente imersas em uma solução aquosa de cloreto de cézio (4,5M) e sinterizadas à 760°C.

Código da Amostra	Tempo de Imersão (s)	Densidade (% DR2 [#])
1	-	98,0±0,4
7	2	90,0±0,4
6	5	86.0±0,3
5	8	85.0±0,3
4	15	80.0±0,3
3	60	81.0±0,3
2	300	80.0±0,3

A amostra número 1 não foi imersa em solução aquosa de CsCl.

- DR2 - densidade de referência do vidro S2 lingotado na forma de bloco.

4.2.1.3 Quantificação do Cs Retido na Matriz Vítreas

A Tabela 4.8 mostra a composição das amostras obtidas a partir dos vidros S2 e S3, após imersão durante 2s em solução de CsCl (4,5M), compactação e sinterização. Estas composições apresentam 92,28 % de fosfato de ferro e chumbo e 7,72 % de CsCl (6,09 % de Cs e 1,63 % de Cl). Os cálculos realizados para determinação das concentrações de Cs nas amostras sinterizadas (Tabela 4.8) foram baseados nos resultados de ativação neutrônica para determinação da massa de Cs. Para estes cálculos, levou-se também em consideração os resultados das análises termogravimétricas realizadas em amostras previamente imersas em solução de CsCl, mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12. Estes resultados mostram que não há perdas significativas de massa por volatilização para os óxidos formadores durante a

análise, mantendo-se os mesmos percentuais definidos na Tabela 4.1, e há perda de aproximadamente 1% da massa total da amostra imersa em solução de CsCl (4,5M) no intervalo de 100 à 800°C, que pode estar relacionada à volatilização do cloro, pois a amostra sem CsCl não apresenta essa perda e o Cs volatiliza-se acima de 800°C[18].

Tabela 4.8 - Composição das amostras S2 e S3 com Cs.

Composição	Peso (mg)	Peso (%)	Elemento	Peso (%)
P ₂ O ₅	47,67	31,78	P	13,87
PbO	74,91	49,94	Pb	46,37
Fe ₂ O ₃	15,85	10,57	Fe	7,39
Simulado				
CsCl	11,58	7,72	Cs	6,09
Peso das Amostras	150,0	100	Total	73,72

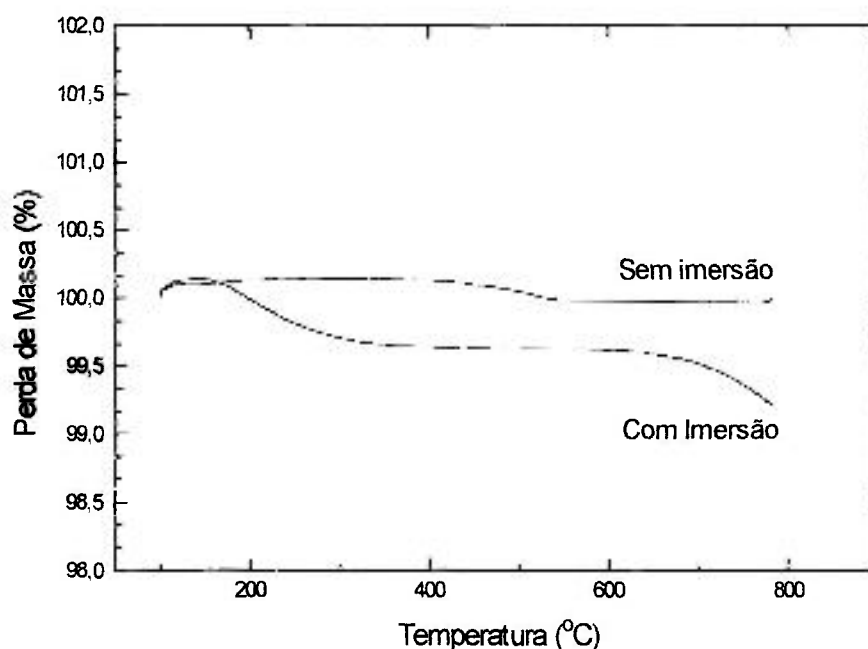


Figura 4.11 - Análise termogravimétrica realizada em amostras do tipo S2 com e sem imersão em solução de cloreto de cério (4,5M).

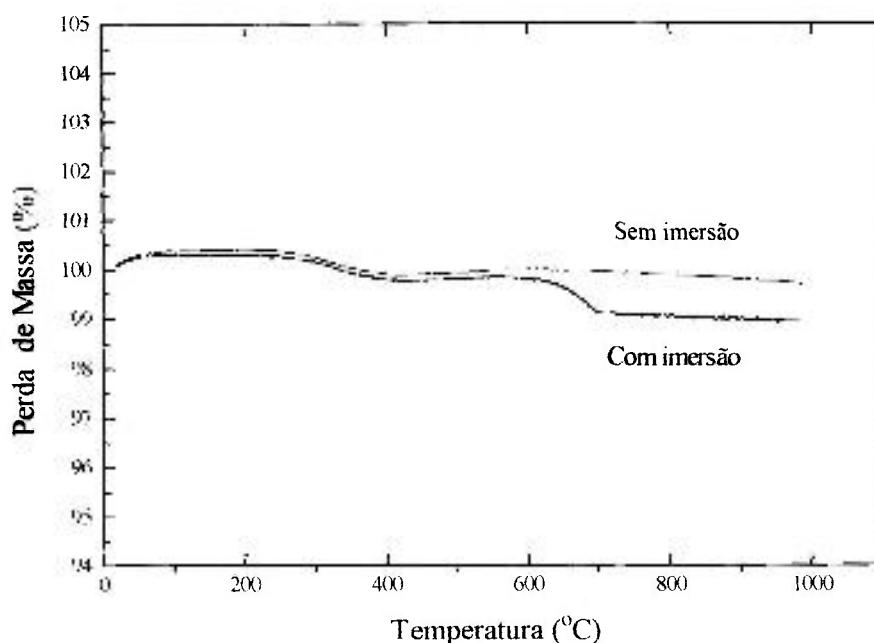


Figura 4.12 - Análise termogravimétrica realizada em amostras do vidro S3 com e sem imersão em solução de cloreto de cézio (4,5M).

4.2.1.4 Distribuição de Cs na Matriz Vítea

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram a distribuição de Cs visualizada pela análise por energia dispersiva (EDS) para amostras sinterizadas dos vidros do tipo S2 e S3 previamente imersas em solução de CsCl durante 2s. Nota-se que os átomos de Cs estão distribuídos por toda matriz ocupando determinadas posições. Observa-se também que há regiões na faixa de 100 a 200µm onde não houve detecção de Cs. Já que não se observou nos resultados de difratometria de raios X compostos formados entre átomos de Cs e os elementos que compõem o vidro sinterizado, é provável que este simulador esteja encapsulado por uma matriz vítrea, pois o Cs forma defeitos microestruturais fixando-se na matriz dos vidros S2 e S3 sem reagir com os elementos que compõem os mesmos.

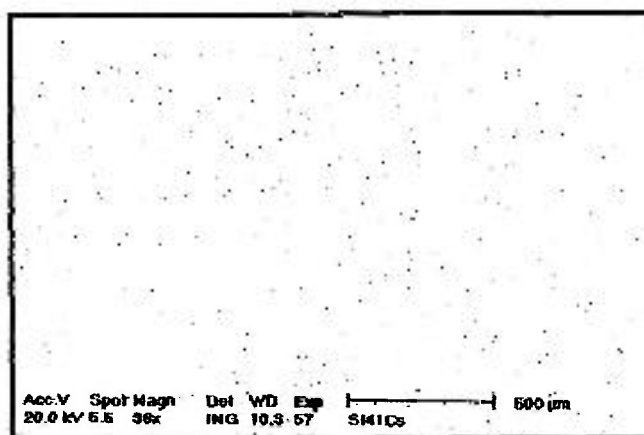


Figura 4.13 - Mapeamento do elemento Cs por EDS para amostras do vidro S2 previamente imersas em solução de cloreto de cézio (4.5M) por 2s e sinterizadas à 760°C ao ar.

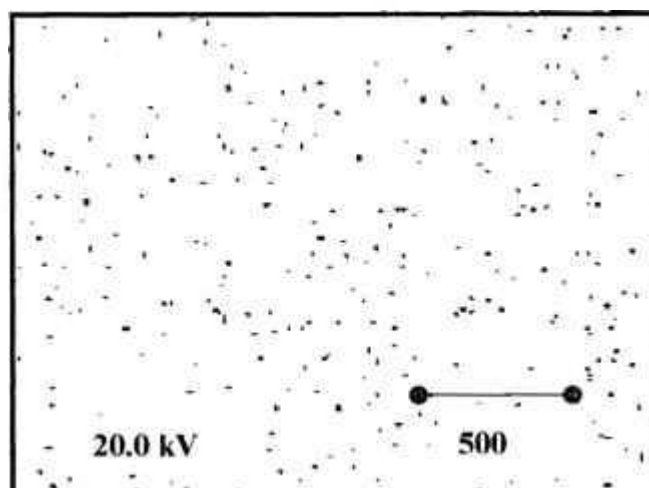


Figura 4.14 - Mapeamento do elemento Cs por EDS para amostras do vidro S3 previamente imersas em solução de cloreto de cézio (4.5M) durante 2s e sinterizadas à 800°C ao ar.

A Figura 4.15 mostra os difratogramas de raios X para duas amostras sinterizadas do vidro S2 com e sem imersão em cloreto de cézio. Nota-se que os picos de difração mais pronunciados correspondem a determinadas fases presentes na amostra exposta à solução de CsCl. Também foi identificado um pico pronunciado correspondendo à fase $Pb_5(PO_4)_3Cl$ que é originada da reação entre CsCl e os principais compostos do vidro S2. Fases contendo Cs não foram detectadas, indicando que o Cs não reage com os elementos que compõem o vidro sinterizado. Este fato também será comprovado pelos resultados de ATD para os

vidros S2 e S3 após incorporação de simulados. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram os espectros obtidos por EDS da superfície das amostras dos vidros sinterizados S2 e S3 expostos a solução de CsCl, confirmando a presença de Cs.

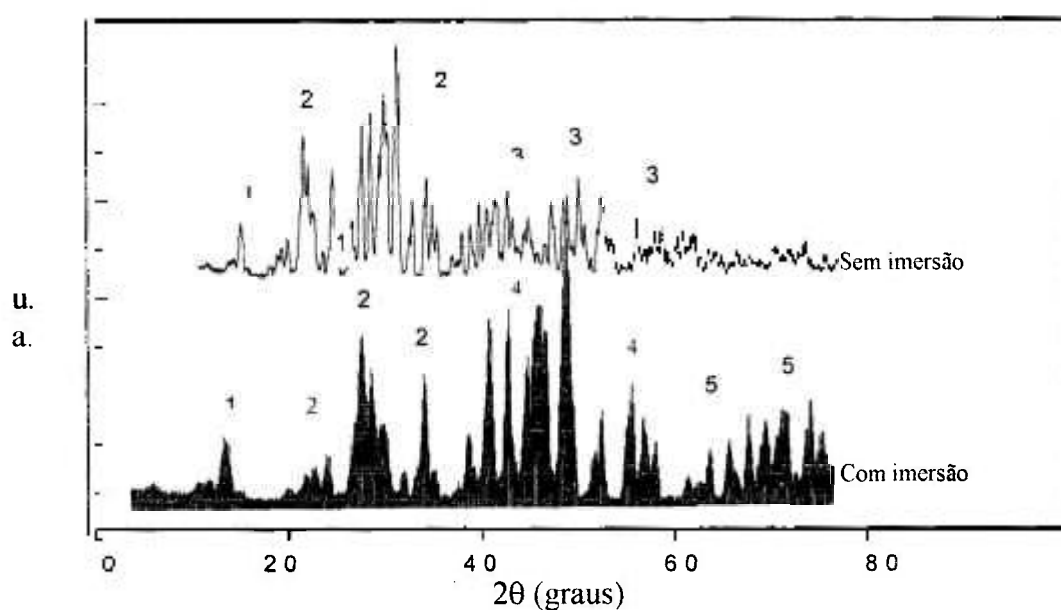


Figura 4.15 - Difratomogramas de raios X para amostras sinterizadas do vidro S2 com e sem imersão em solução aquosa de cloreto de cézio (4.5M).

1 - $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, 2 - $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$; 3 - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 4 - $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$ e 5 - Fase não identificada.

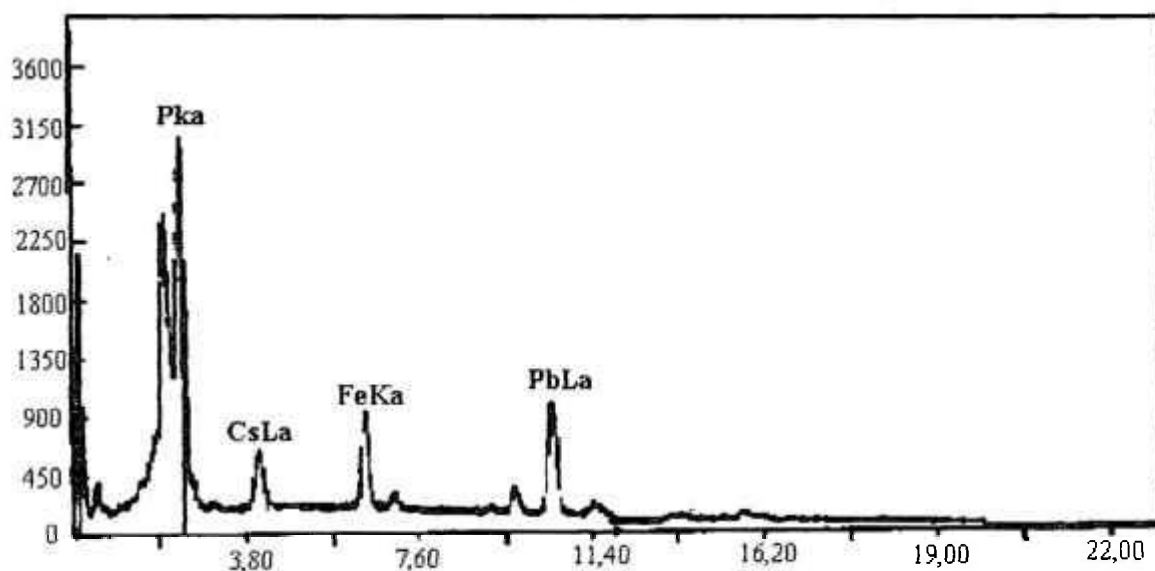


Figura 4.16 - EDS de parte da superfície de uma amostra sinterizada do vidro S2 exposto a solução de cloreto de Cs.

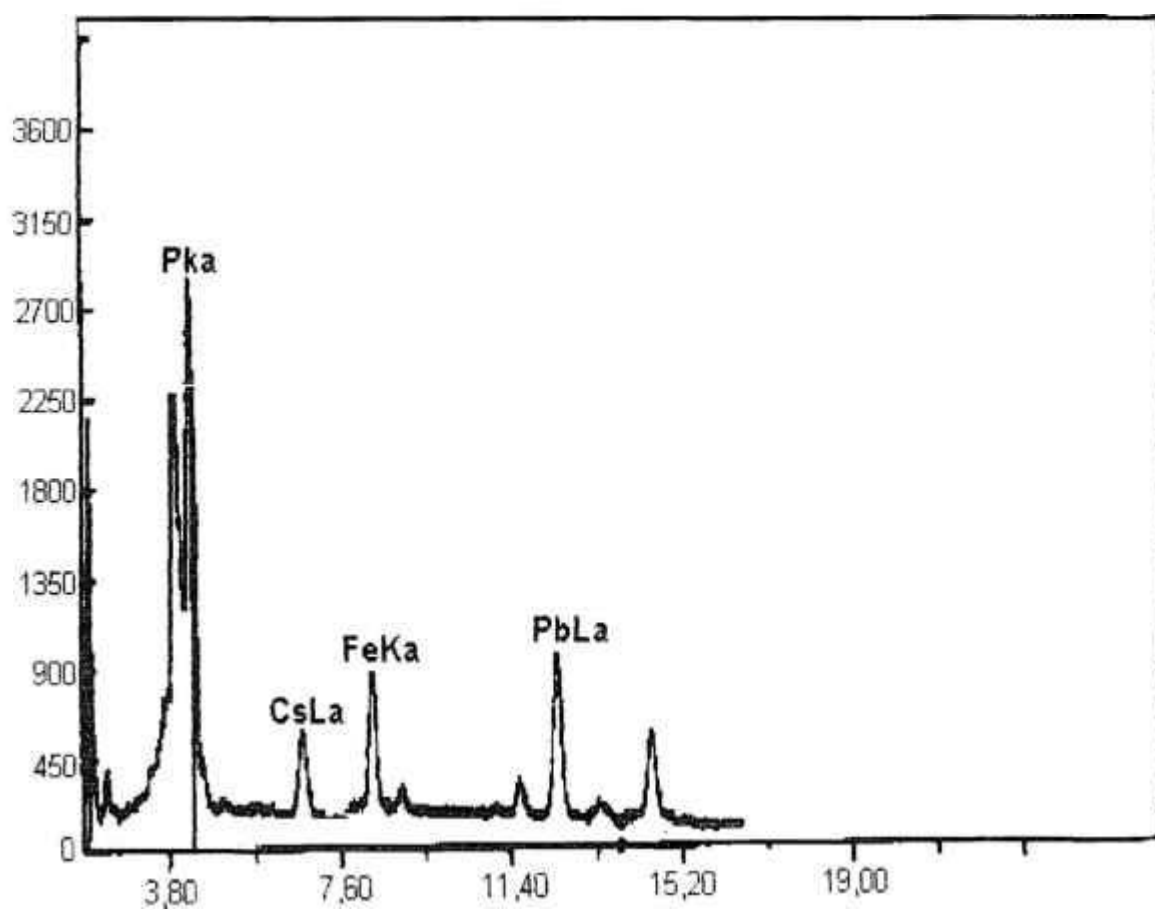


Figura 4.17 - EDS de parte da superfície de uma amostra sinterizada do vidro S3 exposto a solução de cloreto de Cs.

4.2.2 Rejeito Incorporado na Forma Sólida

4.2.2.1 Caracterização das Amostras com Simulador de Rejeitos do Tipo PLWR

A Tabela 4.9 mostra a composição da frita S3 após moagem em moinho de esferas de alumina por 30h e os compostos simuladores de rejeitos do tipo PLWR posteriormente adicionados. Esta composição apresenta 93,60 % de fosfato de ferro e chumbo e 6,40 % de simulados de rejeitos do tipo PLWR. Esta é a mesma composição adotada em trabalho previamente publicado onde se estudou a imobilização de rejeitos radioativos do tipo PLWR em vidros à base de fosfato de ferro e chumbo obtidos pela Metodologia de preparação I [42].

Tabela 4.9 - Composição do vidro S3 contendo simulados de rejeitos tipo PLWR.

Composição do Vidro	(peso %)	Elemento	(peso %)
P ₂ O ₅	32,22	P	14,07
PbO	50,65	Pb	47,02
Fe ₂ O ₃	10,73	Fe	9,39
Simulados	6,40		
Composição Relativa dos Simulados			
Fe ₂ O ₃	4,10	Fe	2,87
U ₃ O ₈	6,85	U	5,81
NiO	0,80	Ni	0,63
CsCl	9,32	Cs	7,36
SrCO ₃	4,13	Sr	2,45
ZrO ₂	13,40	Zr	9,92
MoO ₃	14,10	Mo	9,40
CrO ₃	0,60	Cr	0,31
P ₂ O ₅	1,80	P	0,77
Y ₂ O ₃	2,60	Y	2,05
AgNO ₃	0,30	Ag	0,19
BaO	4,30	Ba	3,85
La ₂ O ₃	4,00	La	3,41
CeO ₂	9,00	Ce	7,33
PrO ₂	4,00	Pr	3,26
Nd ₂ O ₃	12,30	Nd	10,55
Co ₂ O ₃	5,00	Co	3,55
Sm ₂ O ₃	2,50	Sm	2,16
Gd ₂ O ₃	0,40	Gd	0,35
Eu ₂ O ₃	0,50	Eu	0,43

Como o arranjo atômico à curta distância é o mesmo tanto para a fase cristalina como para o vidro, investigou-se por difratometria de raios X as possíveis mudanças na estrutura do vidro S3 causado pela presença dos elementos simuladores, analisando os difratogramas das amostras após devitrificação. As amostras do vidro S3 com e sem simuladores do tipo PLWR na forma de pós foram devitrificadas com tratamentos térmicos à 600°C em ar durante 3h e resfriamento até a temperatura ambiente seguindo a inércia do forno.

A Figura 4.18 mostra os difratogramas de raios X para duas amostras sinterizadas com e sem simuladores do tipo PLWR. Observou-se nestes espectros vários picos de difração relacionados à fases cristalinas. Dentro da precisão desta técnica, não se notou a presença de fases originadas pela reação entre os elementos formadores do simulado e os principais componentes do vidro S3. Portanto, provavelmente os elementos que compõem o simulado estão localizados entre as partículas que compõem o material sinterizado, ou seja, estariam assim como o Cs nas amostras S2 e S3, imobilizados por encapsulamento.

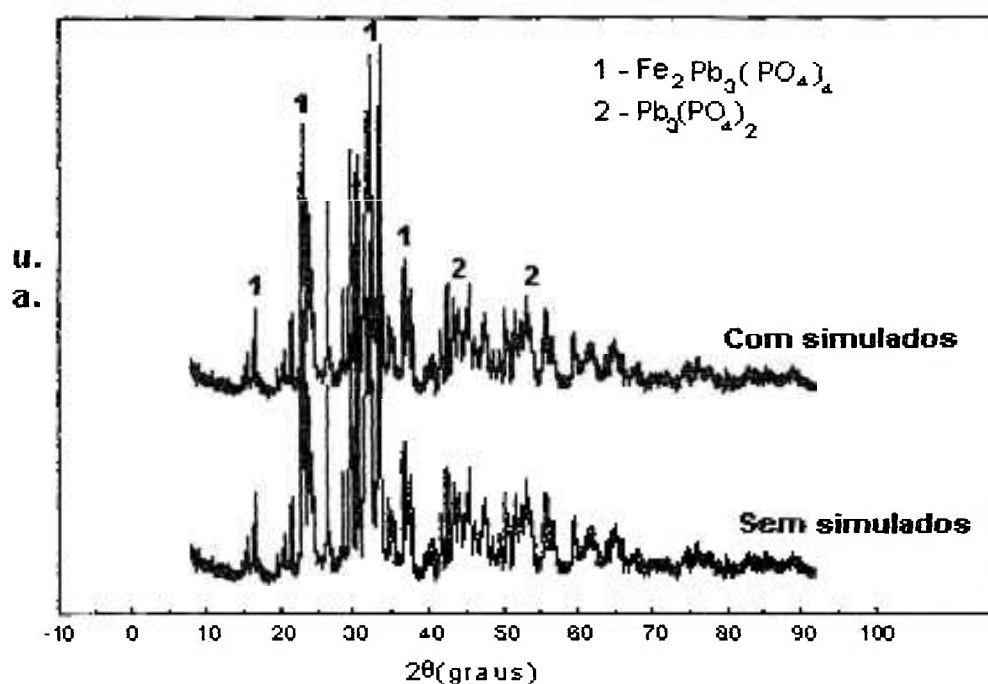


Figura 4.18 - Difratogramas de raios X para duas amostras do vidro S3 com e sem simuladores do tipo PLWR após tratamento térmico à 600°C durante 3h em ar.

4.3 Caracterização após Incorporação de Simulados

4.3.1 Análises Térmicas Diferenciais

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram curvas de análises térmicas diferenciais (ATD) para amostras obtidas a partir do vidro S2 e S3 pré-sinterizados com Cs. Identifica-se nas curvas de ATD as temperaturas de início da cristalização (T_c), máxima cristalização (T_p) e de fusão da fase cristalina formada (T_m). Nota-se a presença de dois picos endotérmicos (T_{m1} e T_{m2}) nas análises para as amostras do vidro S3 com Cs, que correspondem respectivamente às temperaturas de fusão das fases ortofosfato de chumbo e fosfato de ferro e chumbo, formadas durante a ATD. Dentro da precisão do equipamento utilizado não se determinou a T_g para o vidro S3 com Cs (S3Cs). Os resultados das ATDs apresentadas nas figuras 4.19 e 4.20 estão de acordo com os resultados de difratometria de raios X, pois não há mudanças significativas nos valores de T_c , T_p e T_m para as amostras com e sem Cs (ver Tabela 4.10) indicando que o elemento Cs não atua como modificador. É provável que o deslocamento do valor da T_{m1} e T_{m2} para o vidro S3 com Cs (ver Tabela 4.10) pode estar relacionado à presença do composto $Pb_5(PO_4)Cl$ formado pela reação entre Cl proveniente da solução de CsCl e os compostos formadores do vidro S3. Contudo, o deslocamento do valor da T_{m1} e T_{m2} não deve estar relacionado com a presença de Cs, pois o resultado de difratometria de raio X não indicou a formação de fases contendo este elemento. Desta forma, o elemento Cl atuaria diminuindo a viscosidade e consequentemente a temperatura de fusão em temperaturas acima da temperatura de sinterização. A Figura 4.21 mostra o resultado de uma análise térmica diferencial para a frita do vidro S3 com a adição de simuladores de rejeitos do tipo PLWR. Como não há mudanças significativas nos valores de T_c , T_p , T_{m1} e T_{m2} para as amostras com simuladores do tipo PLWR (ver Tabela 4.10), é provável também que estes simuladores estejam imobilizados por encapsulamento em uma matriz vítrea.

Os resultados de ATD e difratometria de raios X para os vidros S2 e S3 indicam que tanto o Cs introduzido na forma líquida, como os simuladores do tipo

PLWR introduzidos na forma de pós, por não atuarem como modificadores, sejam imobilizados pela matriz vítrea que compõem os vidros S2 e S3 sinterizados. Mesmo não atuando como modificadores, os elementos simuladores podem comprometer o processo de sinterização pois os mesmos comportam-se como defeitos ou pequenos núcleos de cristalização, dificultando o fluxo viscoso (aumentando a viscosidade em temperaturas próximas à temperatura de sinterização) e em consequência, impedindo o prosseguimento do processo de sinterização via fluxo viscoso.

Os valores de T_m igual a 764°C para o vidro S2 com Cs e T_{m1} igual a 800 e 820°C para os vidros S3 com Cs e com simulados do tipo PLWR, respectivamente, indicaram os limites máximos para a temperatura de sinterização dos respectivos vidros. Assim, adotou-se 760°C e 800°C como temperaturas de sinterização para amostras dos vidros S2 e S3 com simulados, respectivamente.

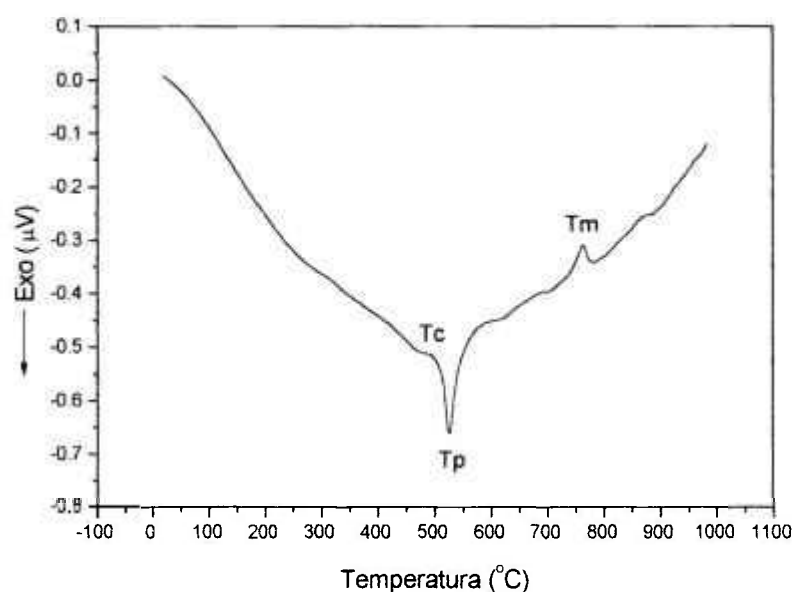
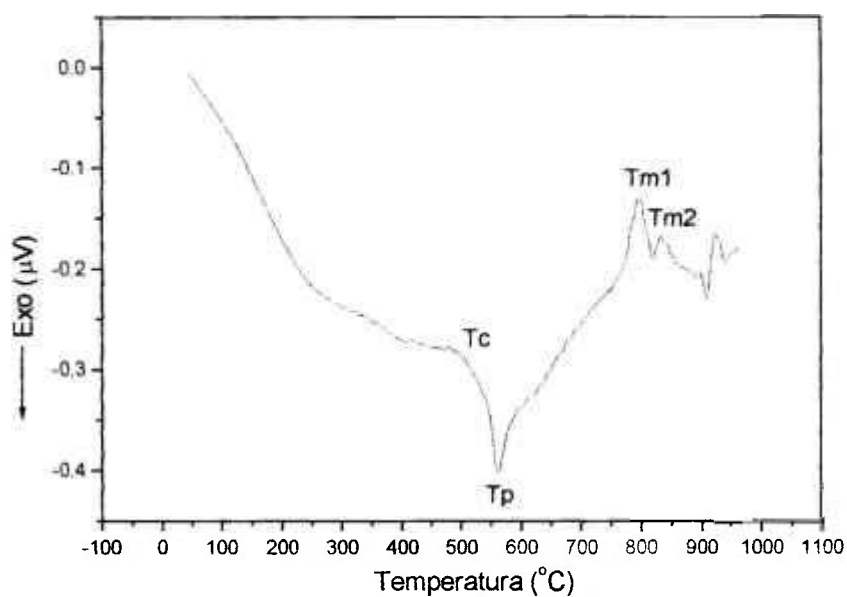


Figura 4.19 – Análise térmica diferencial para uma amostra obtida a partir do vidro S2 pré-sinterizado com Cs. Essa medida foi realizada em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figuras 4.20 – Análise Térmica Diferencial para uma amostra obtida a partir do vidro S3 pré-sinterizado com Cs. Essa medida foi realizada em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

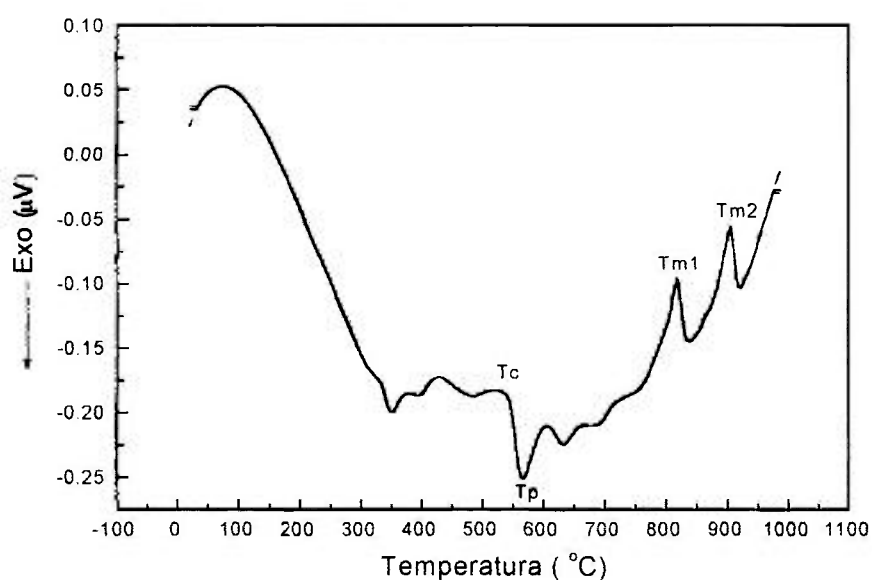


Figura 4.21 - Análise térmica diferencial para uma amostra obtida a partir do vidro S3 pré-sinterizado com simuladores do tipo PLWR. Essa medida foi realizada em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 4.10 – Resultados de Análises Térmicas Diferenciais para amostras obtidas a partir dos vidros S2 e S3 com e sem simuladores.

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	T _p (°C)	T _m ou T _{m₁} (°C)	T _{m₂} (°C)
S2	329	475	526	764	-
S2Cs	329	475	526	764	-
S3	346	545	565	819	902
S3Cs	-	535	566	800	835
S3PLWR	346	545	565	820	902

- amostras # S2 e #S3 sem simuladores (Resultados mostrados na Tabela 4.4)
- amostras # S2Cs, #S3Cs com Cs e S3PLWR com simulados do tipo PLWR

4.3.2 Características da Cristalização

A energia de ativação para a formação da fase cristalina (E_c) é um indicador da sinterabilidade dos sistemas vítreos. Para a correta utilização do método de **Kissinger** para determinação da E_c é necessário determinar-se o tipo de cristalização que predomina durante as ATD, ou seja, se a cristalização é superficial ou volumétrica. Um dos métodos sugeridos por diversos autores[28 - 55] e adotado neste trabalho é a determinação do parâmetro de **Avrami** (n), pois vidros que apresentem $n=1$ são em geral cristalizados superficialmente e vidros que apresentem $n \geq 2$ a cristalização é volumétrica. Assim, neste trabalho estudou-se amostras do vidro S3 com tamanhos de partícula menores que 35 μ m (amostra S3A) e com tamanhos entre 300 à 400 μ m (amostra S3B). Os picos de cristalização para as amostras S3A e S3B obtidos através de ATD com taxa de aquecimento de 10°C/min em argônio são mostrados na Figura 4.22. Para uma taxa de aquecimento constante, um pico largo indica uma cristalização superficial, e um pico estreito, um processo de cristalização volumétrica [35]. Baseado nesta interpretação, a Figura 4.22 mostra que a cristalização superficial predomina na amostra S3A enquanto a cristalização volumétrica predomina na amostra S3B, isto visto que a amostra S3A

contém partículas que são menores que $35\mu\text{m}$ e a amostra S3B contém partículas maiores que $300\mu\text{m}$.

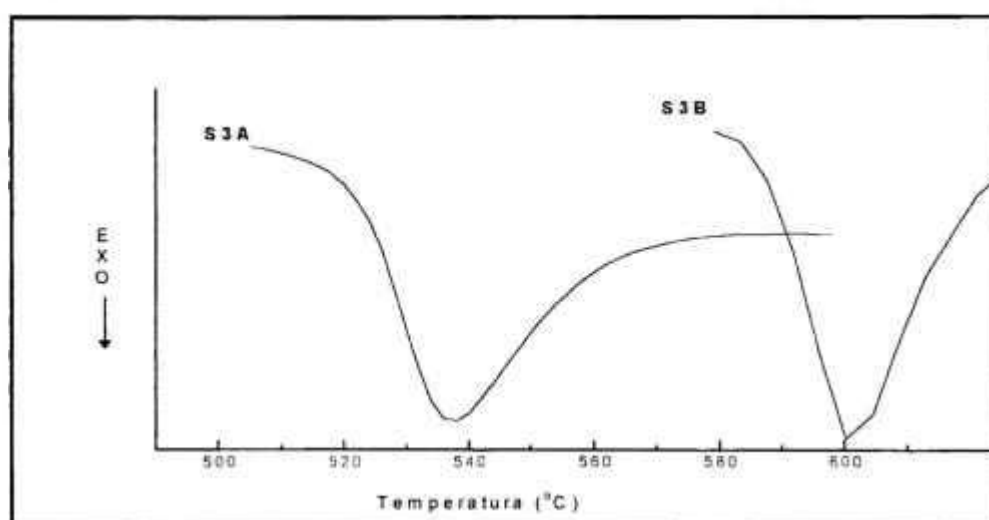


Figura 4.22 – Picos de cristalização obtidos a partir de ATD para a frita S3 com diferentes tamanhos de partículas. Amostra S3A com tamanho $< 35\mu\text{m}$ e S3B com tamanho entre 300 a $400\mu\text{m}$. Essas medidas foram realizadas em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3.2.1 Amostras com Tamanho de Partículas Menores que 35 μ m.

A Figura 4.23 mostra as curvas de análises térmicas diferenciais para amostras do vidro S3 sem simulados com tamanho de partículas < 35 μ m, e velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em argônio. Nota-se nesta figura a variação dos picos de máxima cristalização, T_p , correspondentes a diferentes velocidades de aquecimento. Estes picos são utilizados para o cálculo do parâmetro de Avrami (n) utilizando-se a equação de Ozawa [50] (Equação 2.10),

A Tabela 4.11 mostra os valores de x (definido no Capítulo 2.4.1) em função da velocidade de aquecimento ϕ calculados a partir das curvas de ATD mostradas na Figura 4.23 (Cálculos no Apêndice B).

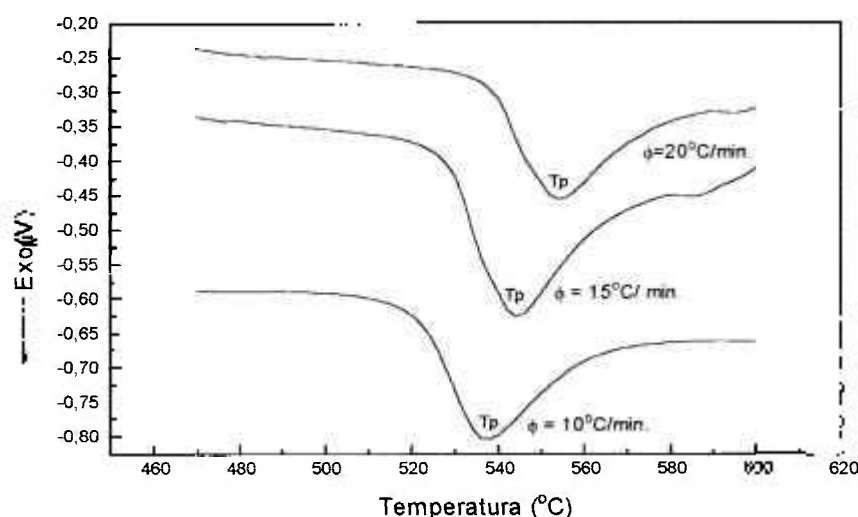


Figura 4.23 - Curvas de análises térmicas diferenciais para amostras do vidro S3 sem simulados, com tamanho médio de partículas < 35 μ m, e velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em argônio.

Tabela 4.11 - Valores de x em função da velocidade de aquecimento ϕ para a amostra S3A.

ϕ (°C/min)	$x = S/S_0$	$\ln(\phi)$	$\ln(-\ln(1-x))$
10	0,624934	2,302585	-0,019536
15	0,502527	2,708050	-0,359229
20	0,388734	2,995732	-0,713462

Na Tabela 4.11, S_0 corresponde à área total formada pelo pico de cristalização exotérmico e S é a área parcial para o mesmo pico até uma temperatura $T=550^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi adotada por estar entre o início e o final da cristalização para os três picos exotérmicos mostrados na Figura 4.23.

O valor de n foi determinado a partir da equação 2.10 pela inclinação da curva $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$. De acordo com o resultado mostrado na Figura 4.24, o valor de n é igual 1, comprovando que vidros constituídos por pós finos, de maior área superficial, apresentam cristalização predominantemente superficial, e como exposto no Capítulo 2.4.1, este fato torna possível a determinação da energia de ativação para formação das fases cristalinas a partir da equação de Kissinger original ou utilizando a técnica do pico de cristalização único desenvolvido por Day e Ray para vidros à base de silicatos [35].

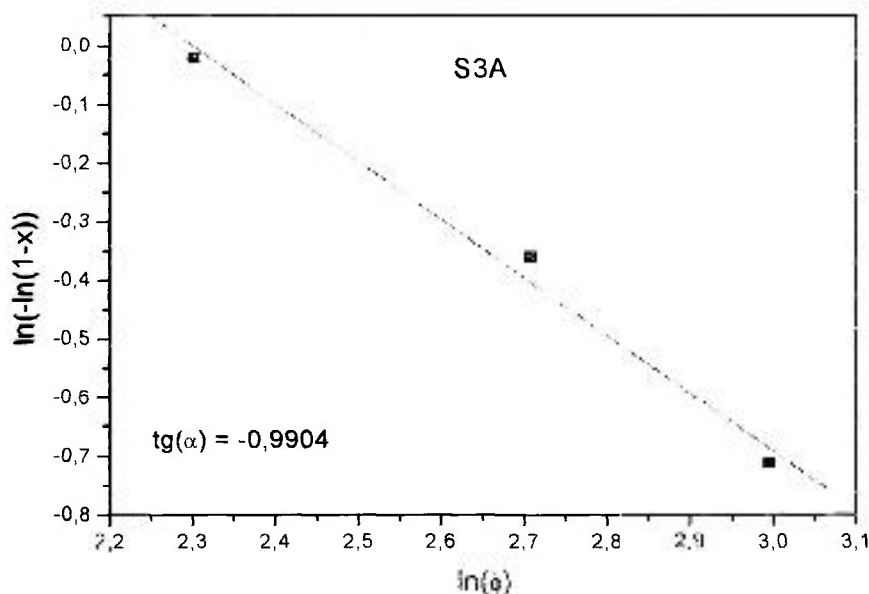


Figura 4.24 - $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$ com $n = -\text{tg}(\alpha) \approx 1$.

4.3.2.2 Amostras com Tamanho de Partículas Maiores que 300 μm .

A Figura 4.25 mostra curvas de análises térmicas diferenciais para amostras do vidro S3 sem simulados com tamanho de partículas $> 300\mu\text{m}$, e velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em argônio. Nota-se a variação dos picos de cristalização em função das velocidades de aquecimento. Estes picos foram utilizados para a determinação da fração volumétrica de cristalização (x), a ser utilizada no cálculo do parâmetro de Avrami (n).

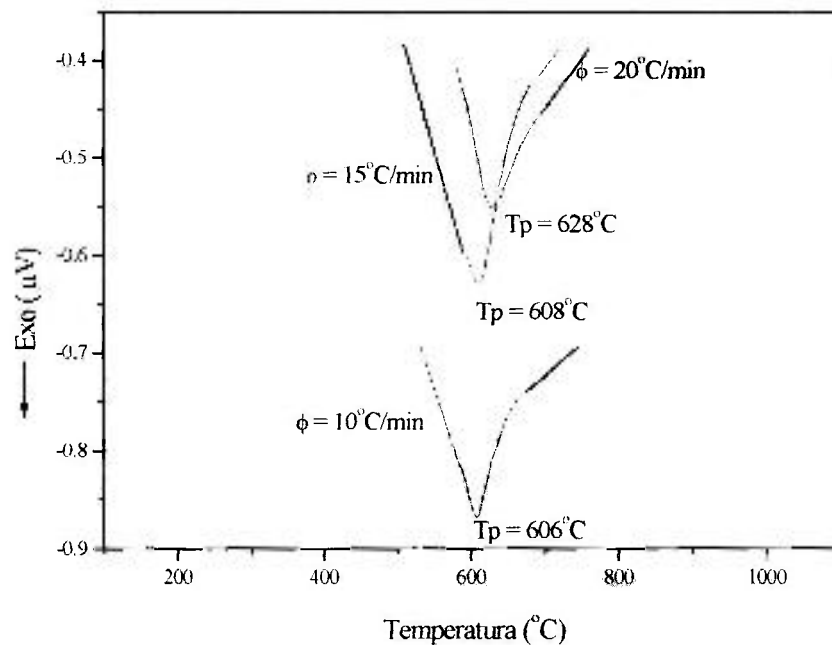


Figura 4.25 - Curvas de análises térmicas diferenciais para amostras do vidro S3 sem simulados com tamanho de partículas $> 300\mu\text{m}$, e velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}$ em argônio.

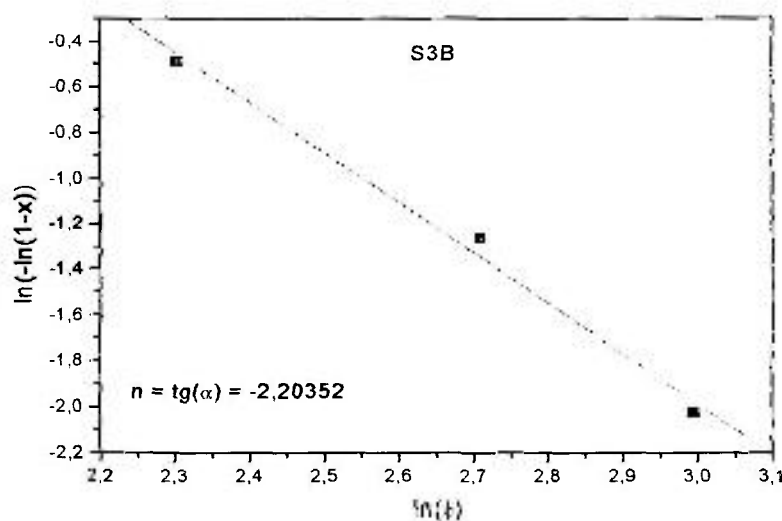
A Tabela 4.12 mostra os valores de x em função da velocidade de aquecimento ϕ calculados a partir das curvas de ATD mostradas na Figura 4.25 (Cálculos no Apêndice B).

Tabela 4.12 - Valores de x em função da taxa de aquecimento ϕ

ϕ (°C/min)	$x = S/S_0$	$\ln(\phi)$	$\ln(-\ln(1-x))$
10	0,458736	2,302585	-0,488007
15	0,246362	2,708050	-1,262863
20	0,123121	2,995732	-2,029611

Nesta tabela, S_0 corresponde à área total formada pelo pico de cristalização exotérmico e S é a área parcial para o mesmo pico até uma temperatura $T=600^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi escolhida por estar entre o início e o final da cristalização para os três picos exotérmicos mostrados na Figura 4.25.

O valor de n foi determinado a partir da equação 2.10 pela inclinação da curva $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$. De acordo com o gráfico mostrado na Figura 4.26, o valor de n é 2,20, resultado esperado, pois a amostra S3B é formada por partículas de tamanho médio maior que $300\mu\text{m}$ com área superficial menor que as partículas da amostra S3A, o que indica cristalização no interior das partículas.

Figura 4.26 - $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$ com $n = -\text{tg}(\alpha) = 2,20$.

A Tabela 4.13 mostra os parâmetros T_p e n relacionados à cristalização, para amostras dos vidros S3 e vidros $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ reportados na literatura[35] com diferentes tamanhos de partículas. O valor de n é igual a 1 tanto para as amostras do vidro S3A como para o vidro $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2\text{-A}$ (formados por partículas menores que $50\mu\text{m}$), indicando que durante a ATD a cristalização nestas amostras ocorre predominantemente na superfície das partículas, resultado já esperado por tratarem-se de vidros compostos por pós finos (tamanho de partículas menores que $50\mu\text{m}$). O valor de n é maior que 2 tanto para a amostra dos vidros S3B como para o vidro $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2\text{-B}$ (formados por partículas maiores que $150\mu\text{m}$), indicando que a cristalização destes materiais é predominantemente volumétrica.

Tabela 4.13 – Parâmetros T_p e n relacionados a cristalização dos vidros S3A e S3B.

Amostras	T_p (°C)	Parâmetro de Avrami (n)
S3A	537	1,0
S3B	606	2,2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2\text{-A}^\#$	694	1,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2\text{-B}^\#$	734	3,0

$^\#$ Vidros estudados por DAY e RAY [35] e T_p para ATDs com $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3.3 Cálculo da Energia de Ativação pelo Método do Pico de Cristalização Único

Tendo em vista que fritas dos vidros S2 e S3 após moagem apresentam partículas com tamanho médio em torno de $3\mu\text{m}$, o que induz a uma cristalização predominantemente superficial, adotou-se o “método do pico de cristalização único” para o cálculo da energia de ativação (E_c) para a formação das fases cristalinas durante as ATD. Neste método, utiliza-se a equação 2.11. Como a cristalização nos vidros estudados é predominantemente superficial, $n = m = 1$, a equação 2.11 se reduz a:

$$\ln(-\ln(1-x)) = -E_c/RT + K \quad 2.11a$$

Assim E_c pode ser calculada a partir da inclinação de $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $1/T$.

As Figuras 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 mostram respectivamente os gráficos de $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $1/T$ para as fritas S2 com e sem Cs e para as fritas S3 sem simuladores, com Cs e com simuladores do tipo PLWR, respectivamente (os cálculos encontram-se no Apêndice C1).

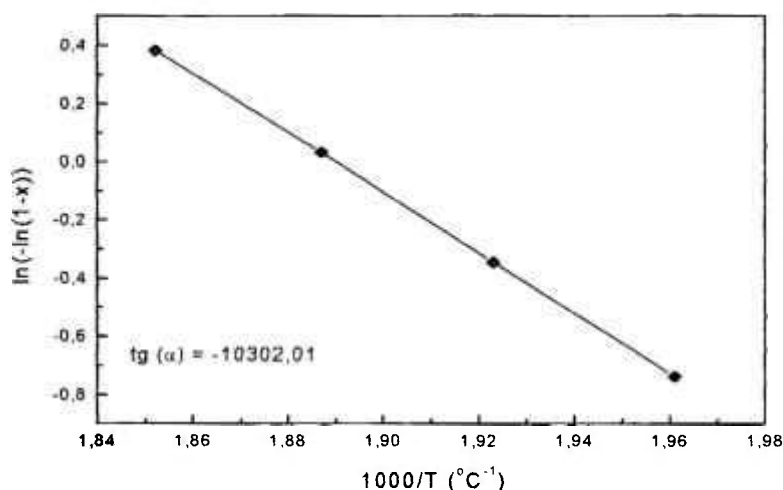


Figura 4.27 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir da curva da ATD para uma amostra S2 sem Cs realizada em argônio com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

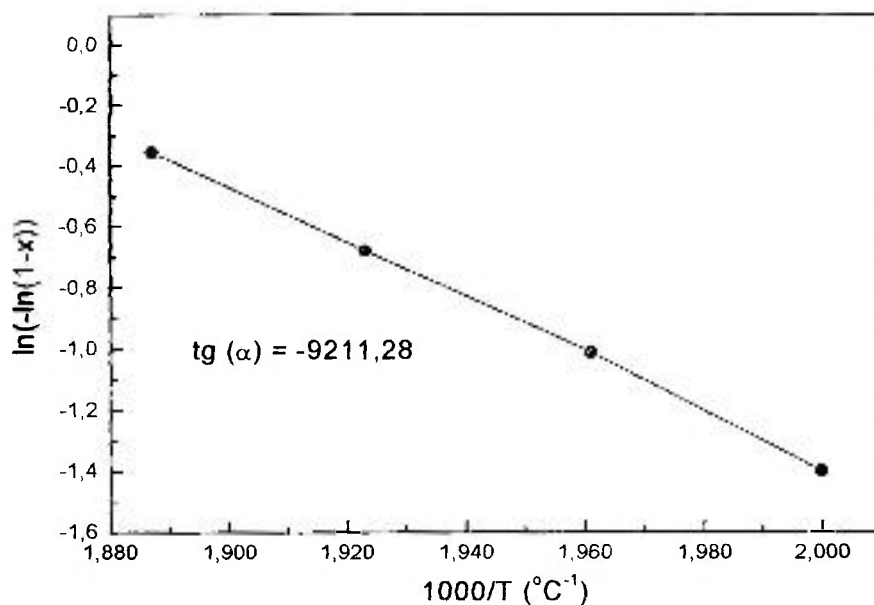


Figura 4.28 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir da curva da ATD da amostra S2 com Cs realizada em argônio com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

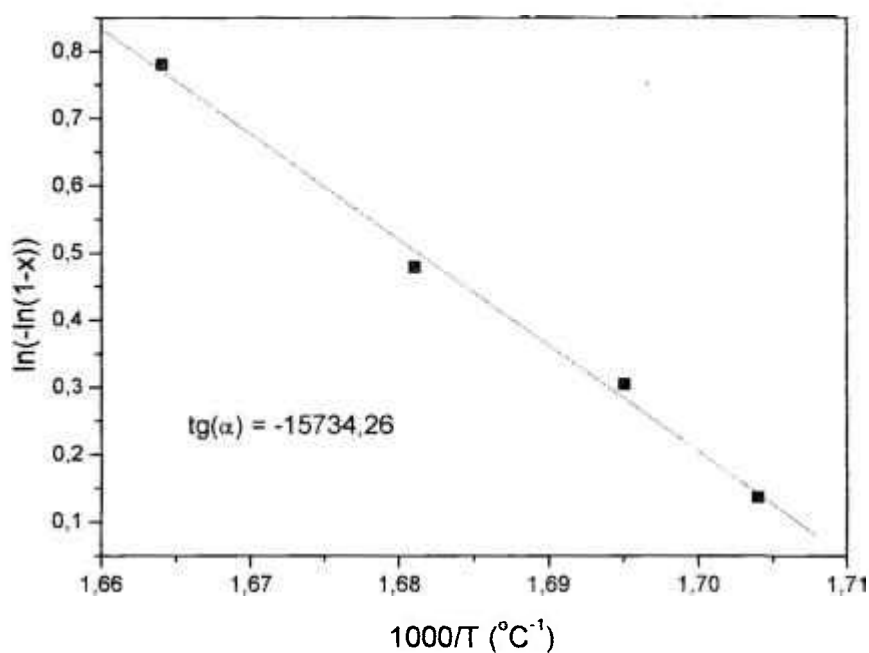


Figura 4.29 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir da curva da ATD da amostra S3 sem Cs realizada em argônio com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

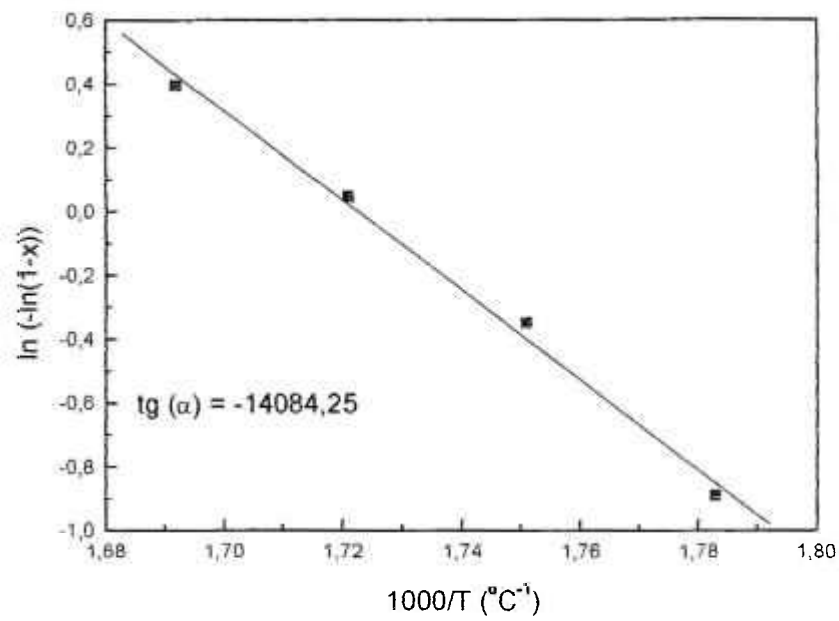


Figura 4.30 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtida a partir da curva da ATD da amostra S3 com Cs realizada em argônio com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

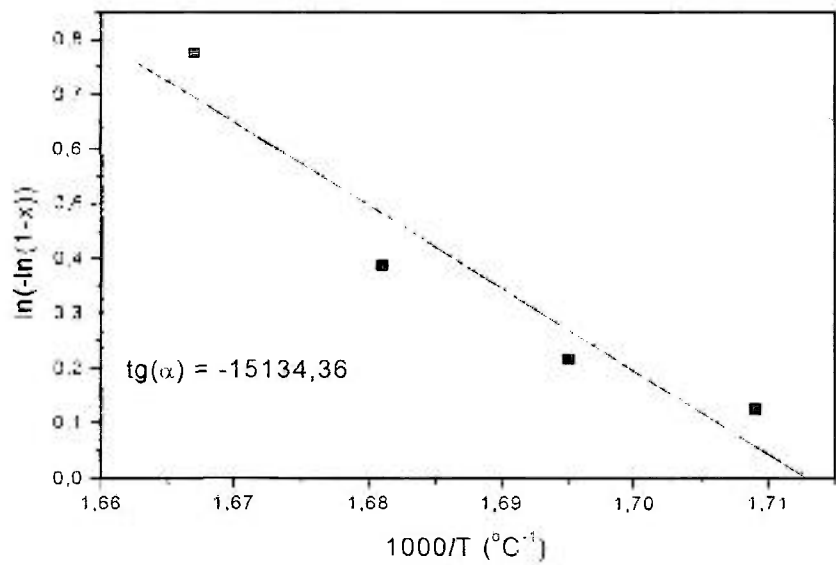


Figura 4.31 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função do inverso da temperatura (T), obtido a partir da curva da ATD da amostra S3 com simulados do tipo PLWR realizada em argônio com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A partir da inclinação das retas ($\text{tg}(\alpha)$) dos gráficos das Figuras 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 foi possível calcular os valores da energia de ativação para formação da fase cristalina multiplicando-se o valor $\text{tg}(\alpha)$ por $(-)R$ (Equação 2.12a sendo $R = 8,31$ joule/mol.K). A Tabela 4.14 mostra os valores da energia de ativação para a formação da fase cristalina (E_c) calculados a partir do método do pico de cristalização único para ATD realizadas em argônio com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para efeito de comparação calculou-se o valor de E_c a partir do método de Kissinger para ATD de amostras do vidro S3 sem simulados realizadas em argônio com velocidade de aquecimento de 10, 15 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (os cálculos encontram-se no Apêndice D). A igualdade entre as energias de ativação calculadas por ambos os métodos confirmam, que o método do pico único é adequado para vidros que apresentem cristalizações predominantemente superficiais. Além disso, os maiores valores de E_c para amostras do vidro S3 em relação ao vidro S2, indicam que as amostras obtidas a partir do vidro S3 devem apresentar menor quantidade de fases cristalinas e consequentemente maior densificação quando sinterizadas em relação às amostras obtidas a partir do vidro S2. Deve-se ressaltar que o decréscimo da E_c com a introdução de simuladores em S2 e S3 indica que mesmo não atuando como modificadores, estes elementos atuam como núcleos de cristalização ou defeitos prejudicando na densificação do material durante a sinterização.

Tabela 4.14 - Valores da E_c calculados a partir do método do pico de cristalização único e valor de E_c para o vidro S3 calculado pelo método de Kissinger (E_{ck}).

Amostras	$\text{tg}(\alpha)$	E_c (kJ/mol)	E_{ck} (kJ/mol)
S2	-10.302,01	86	-
S2Cs	-9.211,28	77	-
S3	-15.734,26	131	131$\pm$15
S3Cs	-14.084,25	117	-
S3PLWR	-15.134,36	126	-

- Segundo alguns trabalhos publicados, o método de Kissinger apresenta um erro de ± 15 kJ/mol no cálculo da Energia de ativação [28, 35].

Na Tabela 4.15 são mostradas as densidades obtidas pelo método de Arquimedes. As densidades de vidros na forma de blocos ($5,30 \text{ g/cm}^3$ para o vidro S2 e $5,22 \text{ g/cm}^3$ para o S3 apresentadas na Tabela 4.5) foram utilizadas para efeito de comparação. A Tabela 4.15 mostra que tanto a introdução de Cs, como dos simuladores do tipo LWR reduzem os valores de E_c . Este fato e a redução dos valores de densidade, observados para amostras contendo simuladores, indicam que estes compostos atuam como defeitos ou inclusões, diminuindo a viscosidade e impedindo a sinterização via fluxo viscoso. Por outro lado, a diferença de temperatura ΔT ($T_c - T_g$), segundo GALLIANO[19], está relacionada com a densificação obtida após a etapa de sinterização, ou seja, a densidade deveria aumentar com o aumento de ΔT . O valor de ΔT não foi calculado para amostras do vidro S3 com Cs, pois não foi possível determinar a T_g a partir das análises térmicas diferenciais. Os valores de ΔT não permitem avaliar a influência da introdução de simuladores na densificação das amostras dos vidros S2 e S3 e, portanto, este parâmetro não pode ser utilizado quando os elementos introduzidos no vidro não atuam como modificadores. Os resultados apresentados também indicam uma relação entre a densidade e E_c , pois maiores valores de E_c para vidros do tipo S3 em relação a vidros do tipo S2 indicam melhor sinterabilidade e em consequência maior densidade final. Como corpos mais densos apresentam menor porosidade e em geral maior resistência química às soluções aquosas, é provável que as amostras obtidas a partir do vidro S3 apresentem maior durabilidade química em relação ao vidro S2 nos testes de lixiviação. Na Tabela 4.15 também encontram-se resultados para E_c e ΔT obtidos por outros pesquisadores para vidros à base de fosfato, mostrando que estes resultados estão na mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos para as fritas dos vidros S2 e S3.

Tabela 4.15 - Parâmetros de sinterabilidade (ΔT e E_c) e valores de densidade para amostras com e sem simuladores.

Amostras	ΔT	E_c (kJ/mol)	Densidade (% DR [#])
S2	146	86	98
S2Cs	146	77	90
S3	199	131	98
S3Cs	-	117	94
S3PHWL	199	126	95
CaO-P ₂ O ₅ -SiO ₂ -CaF ₂	113	118	
MgO-CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅	-	101	

- amostras S2 e S3 sem simuladores , amostras S2Cs e S3Cs com Cs
- Os valores de E_c para os vidros CaO-P₂O₅-SiO₂-CaF₂ [19] e MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅[48] foram calculados pelo método de Kissinger.
- # DR – densidade de referência dos vidros S1 e S2 lingotados na forma de blocos.

4.4 Caracterização Microestrutural das Amostras com Simulados após Lixiviação

As Figuras 4.32a e 4.32b apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de vidros sinterizados do tipo S2 e S3 com Cs após testes de lixiviação e “etching” térmico à 700⁰ C em ar durante 20 min, para a melhor visualização das fases cristalinas que compõem as amostras e que possam resultar da reação entre a superfície das amostras e a solução de lixívia. Na amostra do vidro S2 sinterizado, nota-se a presença de grandes aglomerados de fosfato de ferro e chumbo (Figura 4.32a), agulhas de ortofosfato de chumbo e cristais de piromorfita ($(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$) na forma de hexágonos (Figura 4.32b). Todas estas fases já foram identificadas em trabalho anteriormente publicado[6] onde estudou-se a durabilidade química do LIPG com simulados do tipo PLWR. As Figuras 4.33 e 4.34 mostram os difratogramas de raio X da superfície de duas amostras do vidro S3 com Cs após teste de lixiviação sem e com ataque térmico a 700⁰ C em ar durante 20 min, respectivamente. Não foi notada a presença de novas fases cristalinas após o ataque térmico, no entanto, nota-se acentuado aumento da fase 3, que pode estar relacionado com a ausência do elemento Fe nesta fase. Também nota-se que mesmo após a sinterização à 800⁰C ao ar e teste de lixiviação, a amostra S3 encontra-se parcialmente amorfa (ver Figura 4.33), sendo que o aumento relativo de intensidade de todos os picos após o ataque térmico (ver Figura 4.34) está relacionado com o aumento do grau de cristalinidade dos compostos que compõem a amostra. É importante notar que os picos 2 relativo ao composto $(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2)$ e 3 relativo ao composto $(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$ mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34 correspondem a fases mais susceptíveis ao ataque de soluções aquosas e as que mais contribuem para o aumento da velocidade de lixiviação, por não apresentarem o elemento Fe em suas estruturas.

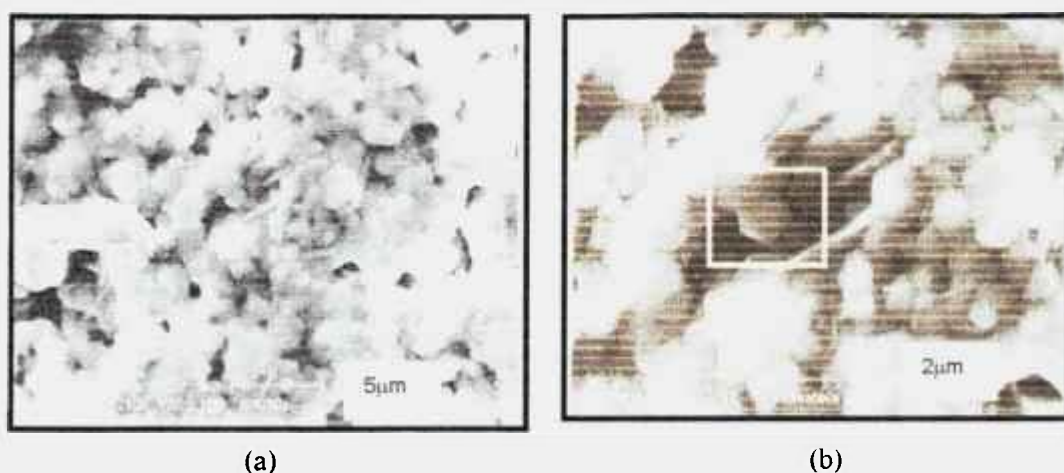


Figura 4.32 - Micrografias obtidas por MEV de uma amostra do vidro S2 com Cs após teste de lixívia por 28 dias a 90°C em água destilada. Na Figura (a) destacam-se vários aglomerados de fosfato de ferro e chumbo; em (b) agulhas características da fase $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e um cristal na forma hexágonoal (destacado) correspondente à fase piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$).

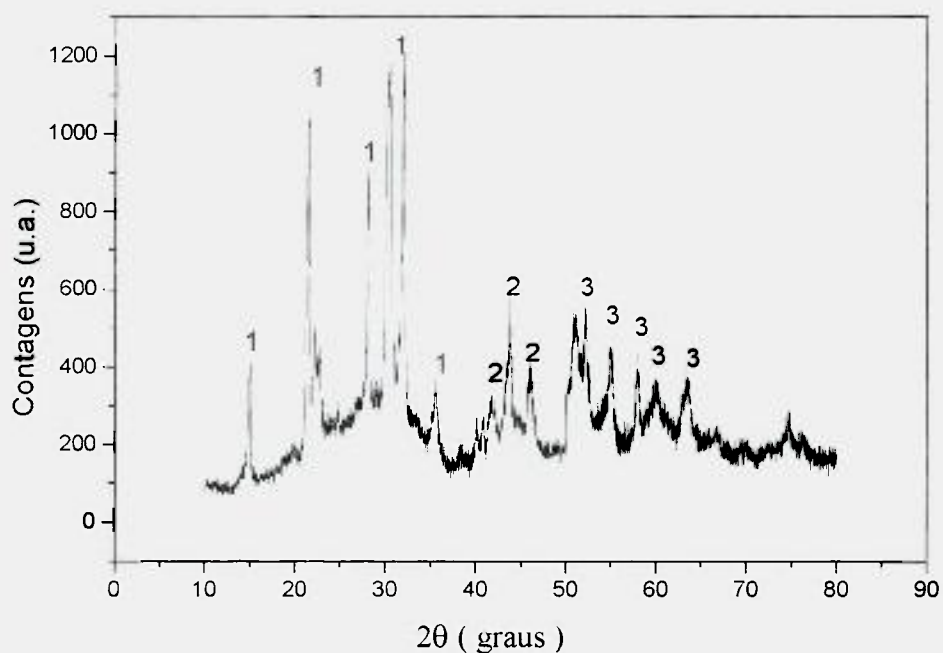


Fig. 4.33 – Difratoograma de raios X de uma amostra sinterizada do vidro S3 com Cs após teste de lixiviação sem ataque térmico.

1 - $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$, 2 - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 3 - $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

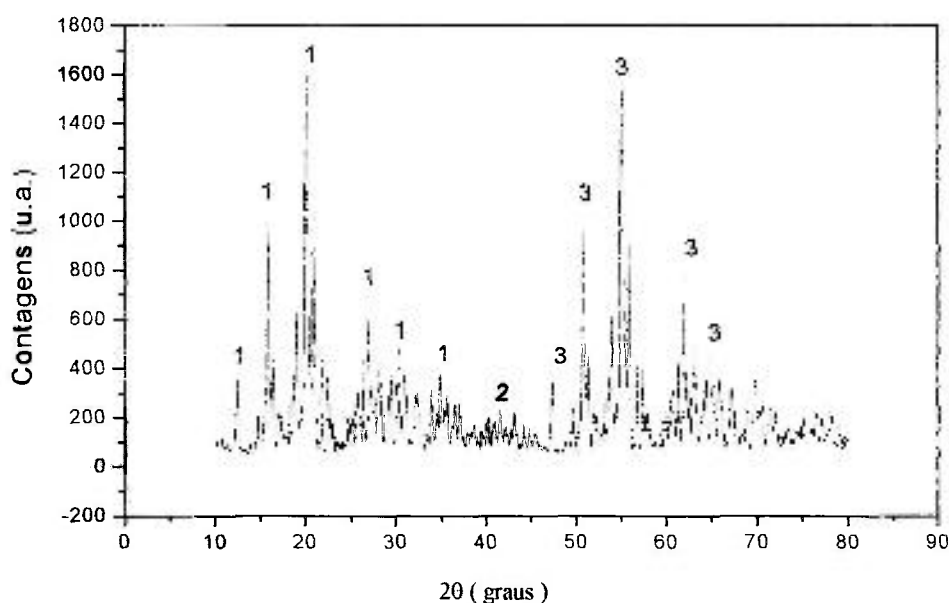


Fig. 4.34 – Difratoograma de raios X de uma amostra do vidro S3 com Cs após teste de lixiviação e ataque térmico à 700^o C em ar durante 20 min.

1 – $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$, 2 - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 3 – $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$

A Figura 4.35 mostra o espectro de raios-X obtido por EDS de parte de um aglomerado formado por grãos do fosfato de ferro e chumbo presentes na amostra S2 (destacado na figura 4.32a). A altura dos picos dos elementos fósforo, ferro e chumbo, indica a concentração relativa desses elementos no aglomerado em destaque, podendo-se inferir que o elemento fósforo apresenta maior concentração relativa em relação aos átomos de ferro e chumbo.

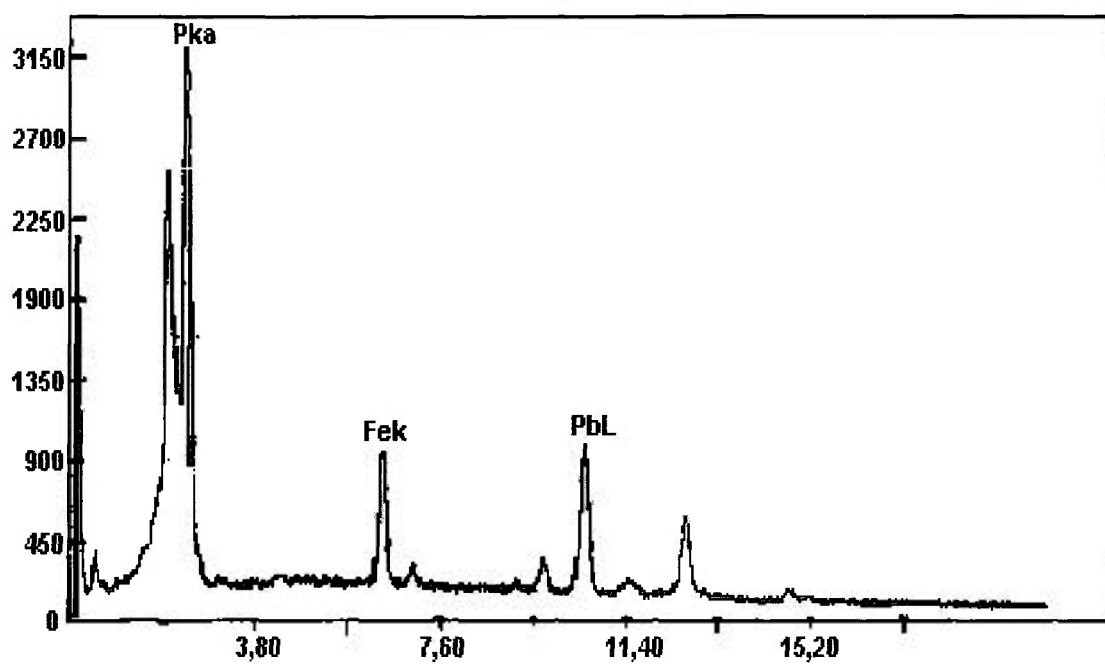


Fig. 4.35 - EDS de parte de um aglomerado formado por grãos do fosfato de ferro e chumbo, indicado na figura 4.33a.

4.5 Resultados de Lixiviação

4.5.1 Teste de Lixiviação em Água Destilada para Amostras com Cs

As tabelas 4.16 e 4.17 mostram respectivamente os resultados de perda de massa (ΔR), pH da solução de lixívia e velocidade de lixiviação ($R_i(t)$) obtidos através das análises de ativação neutrônica ($P/\%$ de Fe e Cs) e absorção atômica ($P/\%$ de P) nas amostras dos vidros S2 e S3 com e sem Cs, após teste de lixiviação de 28 dias em água destilada (pH inicial de 5,7) à 90°C (norma MCC-P1). Os valores, tanto de ΔR como de $R_i(t)$, para as amostras do vidro S2, se apresentam superiores à do vidro LIP reportado na literatura (V01) e ao vidro S3, fato já esperado devido aos melhores resultados de densificação e Ec obtidos para o vidro do tipo S3 em relação ao vidro do tipo S2, pois como demonstrado por outros pesquisadores[41,46], a quantidade de fases cristalinas formadas durante a sinterização são prejudiciais à durabilidade química dos vidros. O vidro S3 sinterizado com simulado se mostra promissor quanto à imobilização de rejeitos pois apresenta velocidades de lixiviação e perda de massa da mesma ordem de grandeza em relação à do vidro à base de fosfato de ferro e chumbo com simulados obtido por fusão e moldagem na forma de bloco (vidro V01) e inferiores ao do vidro borosilicato sinterizado com simulados (V02). A variação do pH da solução de lixívia de 5,5 para 6,8 para o vidro S3 e de 5,7 para 7,1 para o S2 com Cs, indica uma maior formação e liberação de compostos de caracter básico devido à hidratação, e subsequente transporte de cadeias polifosfatadas do vidro S2 para a solução de lixívia. Este fato está diretamente relacionado à composição dos vidros S2 e S3, pois como o vidro S2 é formado pelos compostos $Fe(PO_3)_3$, $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$ e $Pb_3(PO_4)_2$ e o vidro S3 pelos compostos $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$ e $Pb_3(PO_4)_2$, a composição do vidro S2 facilita a criação de oxigênios “non-bridging” e a hidratação de cadeias polifosfatadas. Também é provável que a maior durabilidade química dos vidros S3 em relação ao vidro S2 esteja relacionada à presença de maior quantidade de cadeias fosfatadas que possuam a presença de íons de Fe em suas extremidades (cadeias do tipo Fe-O-P-) garantindo maior durabilidade química das mesmas.

Tabela 4.16:- Resultados de perda de massa (ΔR) e pH após teste de lixiviação.

Amostra	pH (após 28 dias)	ΔR (g/m ² .d)
S2 sem Cs	6,8	4×10^{-2}
S3 sem Cs	6,8	2×10^{-2}
S2 com Cs	7,1	5×10^{-2}
S3 com Cs	6,8	3×10^{-2}
V01 [#]	6.8	1×10^{-2}
V02 ^{##}	-	1×10^{-1}

V01 Vidro LIP com simulados [41].

V02 Vidro à base de borossilicato com simulados [56].

Tabela 4.17 – Velocidades de lixiviação ($R_i(t)$) específica para determinados elementos que compõem os vidros de fosfato de ferro e chumbo com simulados.

Elementos	$R_i(t)$ (g/m ² .d)		
	S2 com Cs	S3 com Cs	V01
P	0,009	0,007	0,006
Pb	-	-	<0,001
Fe	0,004	0,002	<0,001
Cs	0,03	0,02	0,02

4.5.2 Teste de lixiviação em Soluções Ácidas e Básicas para Amostras com Simulados do Tipo PLWR

Na tabela 4.18 são comparados os valores da perda de massa (ΔR) para vidros do tipo S3 com simulados do tipo PLWR após testes de lixiviação de 28 dias em água destilada, solução ácida (pH 2) e solução básica (pH 12) à 90°C (norma MCC-P1). Em água destilada, a perda de massa do vidro S3 é relativamente baixa ($3 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$); por outro lado, em solução ácida ou básica, a perda de massa desse vidro aumenta significativamente, para $4 \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ em uma solução de pH igual a 2 e $3,8 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ em solução de pH igual a 12. Os resultados confirmam a importância do pH na taxa de corrosão ou perda de massa dos vidros em geral, pois como mostra a Tabela 4.18, a taxa de corrosão é 13 vezes maior em uma solução ácida e 127 vezes maior em uma solução básica quando comparado a meios neutros (pH entre 5 e 7).

No caso da solução ácida ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$), o aumento de 13 vezes da taxa de corrosão deve-se à reação entre o íon H^+ e os grupos metálicos que compõem o vidro S3, afetando as interações iônicas entre as cadeias polifosfatadas e auxiliando nos processos de hidratação, extração e precipitação destas cadeias. Esses compostos acabam precipitando e cristalizando na superfície da amostra como mostra a micrografia da superfície de uma amostra do vidro S3 com simulados do tipo PLWR, após lixiviação em solução ácida durante 28 dias a 90°C (ver Figura 4.36). Nota-se na mesma micrografia a formação do composto piromorfita ($(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$), formado pela reação entre Cl, proveniente da solução ácida, e ortofosfato de chumbo, que compõe o vidro S3.

Para a solução básica ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$), o aumento acima de 100 vezes na taxa de corrosão deve-se principalmente ao ataque do composto ortofosfato de chumbo, que devido à ausência do elemento ferro em sua estrutura, acaba se tornando mais susceptível aos íons OH^+ e este ataque acaba precipitando o composto $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (identificado por B.C. Sales e Boatner para o vidro LIP [42]) na solução de lixívia. É também provável que ocorra a formação de ácido fosfórico originário de cadeias fosfatadas ($-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$) não fortalecidas por cations metálicos, que devem contribuir

para o aumento da taxa de corrosão em soluções básicas. A Figura 4.37 mostra a micrografia da superfície de uma amostra do vidro S3 com simulados do tipo PLWR após teste de lixiviação de 28 dias em solução básica a 90°C. Observa-se aglomerados de fosfato de ferro e chumbo, uma estrutura esférica típica do composto fosfato de ferro e chumbo e a presença de grandes quantidades de partículas brancas ricas em fósforo (identificados por EDS, Figura 4.38).

Tabela 4.18 - Resultados de perda de massa (ΔR) para amostras do vidro S3 com simuladores do tipo PLWR após teste de lixiviação em soluções ácida e básica.

solução	ΔR (g/m ² .d)
água destilada (pH 5,5)	3×10^{-2}
ácida (pH 2)	4×10^{-1}
básica (pH 12)	3,8

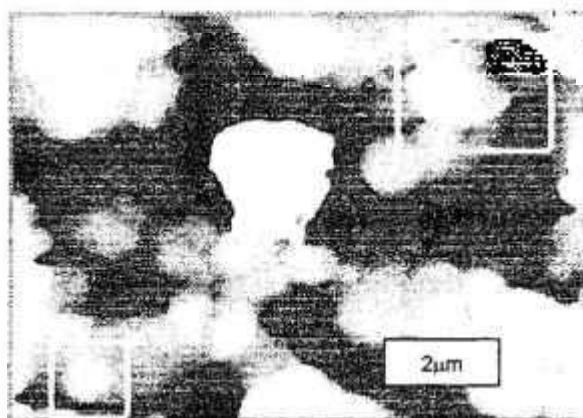


Figura 4.36 - Micrografia obtida por MEV de uma amostra do vidro S3 com simulados do tipo PLWR após teste de lixiviação por 28 dias a 90°C em solução de HCl (pH 2). Observa-se aglomerados de fosfato de ferro e chumbo, estrutura de fosfato de ferro e chumbo na forma esférica (destacada), um cristal na forma hexagonal (em destaque) correspondente à fase piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) e uma estrutura central não identificada.

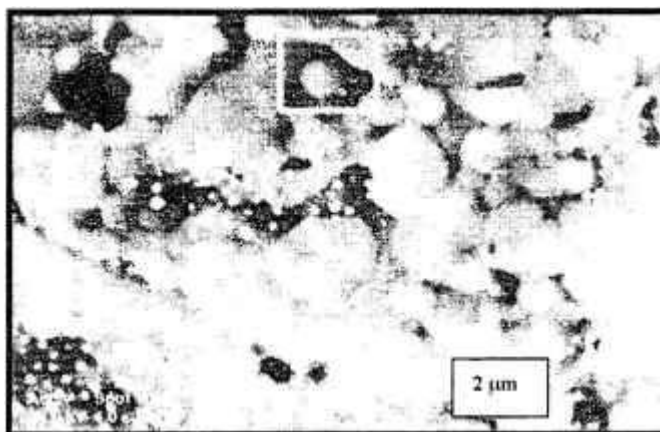


Figura 4.37 - Micrografia obtida por MEV de uma amostra do vidro S3 com simulados do tipo PLWR após teste de lixiviação por 28 dias a 90°C em solução de NaOH (pH 12). Observa-se aglomerados de fosfato de ferro e chumbo, e pequenas partículas brancas ricas em fósforo e uma estrutura esférica típica do composto fosfato de ferro e chumbo (em destaque). Não foram identificadas estruturas típicas da piromorfita.

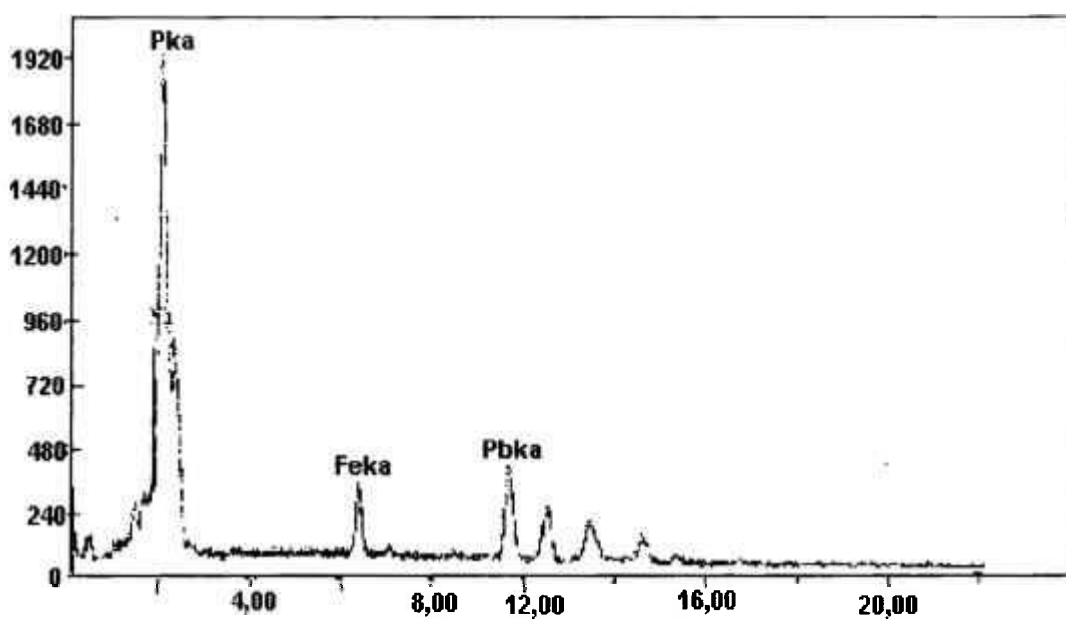


Figura 4.38 - EDS de uma partícula rica em fósforo em destaque na Figura 4.37.

CONCLUSÕES

- A partir de diferentes rotas de processamento foram obtidos vidros com diferentes graus de homogeneização e fórmula estrutural.
- Vidros com baixo grau de homogeneização, formados pelos compostos $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_3)_4$ e $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, apresentam velocidades de lixiviação de $5 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$. Vidros homogeneizados, formados pelos compostos $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_3)_4$ e $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, apresentam velocidades de lixiviação de $3 \times 10^{-2} \text{g/m}^2$, devido a diferenças em suas fórmulas estruturais e fases presentes.
- Césio em solução aquosa de CsCl e simulados de rejeitos do tipo PLWR, não atuam como modificadores das estruturas vítreas pois não reagem quimicamente com os componentes dos vidros e portanto são encapsulados e imobilizados pelas partículas vítreas após sinterização.
- Vidros à base de fosfato de ferro e chumbo quando processados na forma de pós finos, apresentam parâmetro de Avrami igual a 1,0 e cristalização predominantemente superficial.
- A energia de ativação calculada pela técnica do pico de cristalização único pode ser correlacionada com a sinterabilidade e durabilidade química dos vidros fosfatados. O vidro homogeneizado apresenta energia de ativação de 131 kJ/mol e o vidro com baixo grau de homogeneização apresenta energia de ativação de 86 kJ/mol.
- Os resultados de lixiviação comprovam que o vidro sinterizado com composição $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_3)_4$ e $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ é um candidato promissor a imobilização de rejeitos pois apresenta durabilidade química em meio neutro comparável aos resultados obtidos para vidros borossilicatos e à base de fosfato de ferro e chumbo (reportados na literatura) na imobilização de simulados de rejeitos radioativos.

APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DA TG

As Figuras A1, A2 e A3, mostram as curvas da derivada parcial da voltagem ($\partial(V)/\partial T$) em função da temperatura (T) obtidas a partir das ATD para os vidros do tipo S1, S2 e S3 na forma de blocos e as Figuras A4, A5 e A6, para os vidros do tipo S1, S2 e S3 na forma de fritas, respectivamente. As Figuras A7 e A8 mostram as curvas de $\partial(V)/\partial T$ em função da temperatura obtida para os vidros do tipo S2 e S3 com Cs e a Figura A9 mostra a curva obtida para o vidro do tipo S3 com simulados do tipo LWR. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada derivando-se as curvas das ATDs dos respectivos vidros em função da temperatura (T) e adotando-se a T_g como o primeiro ponto de inflexão da curva $\partial(V)/\partial T$.

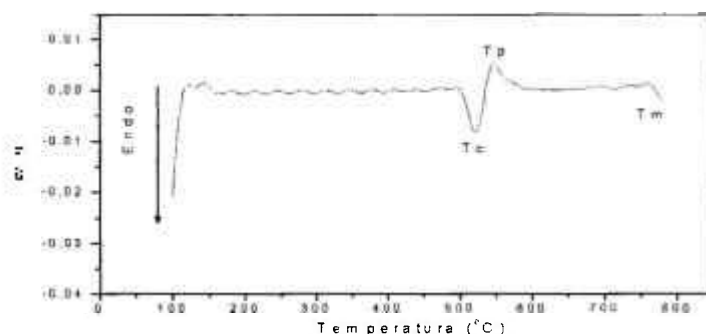


Figura A1 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD do vidro do tipo S1 na forma de bloco. Identificou-se a T_c , T_p e T_m , no entanto não foi possível determinar o primeiro ponto de inflexão endotérmico (T_g).

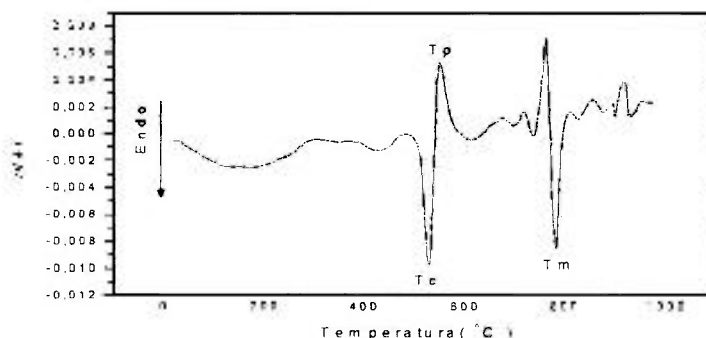


Figura A2 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD do vidro do tipo S2 na forma de bloco. Identificou-se a T_c , T_p e T_m , no entanto não foi possível determinar o primeiro ponto de inflexão endotérmico (T_g).

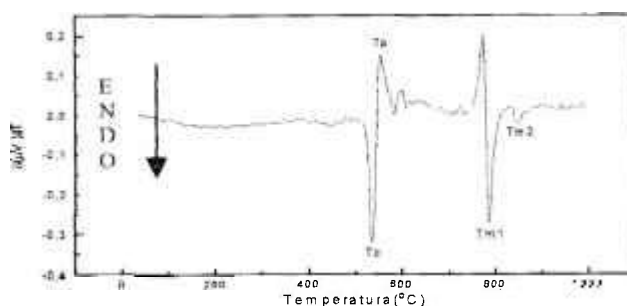


Figura A3 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD do vidro do tipo S3 na forma de bloco. Identificou-se a T_c , T_p , T_{m1} e T_{m2} , no entanto não possível determinar o primeiro ponto de inflexão endotérmico (T_g).

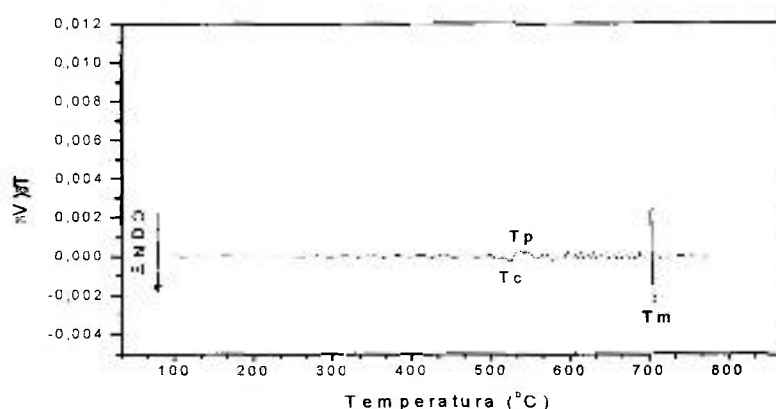


Figura A4 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD da frita S1. Identificou-se a T_c , T_p , T_{m1} e T_{m2} , no entanto não possível determinar o primeiro ponto de inflexão endotérmico (T_g).

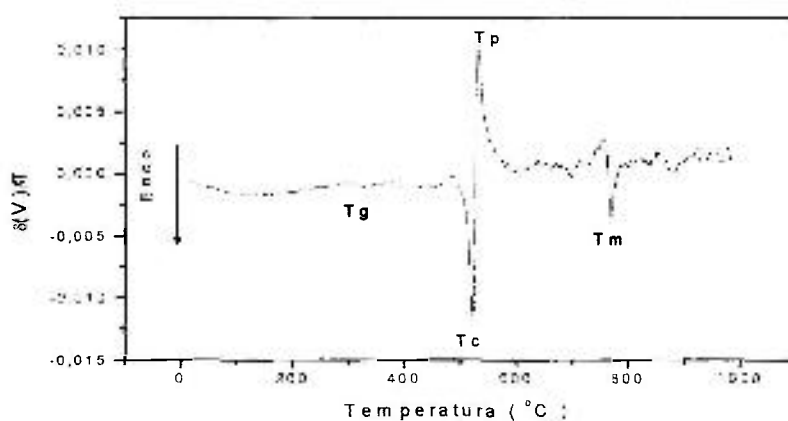


Figura A5 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD da frita S2 sem Cs. Identificou-se a T_c , T_p , T_m e a T_g .

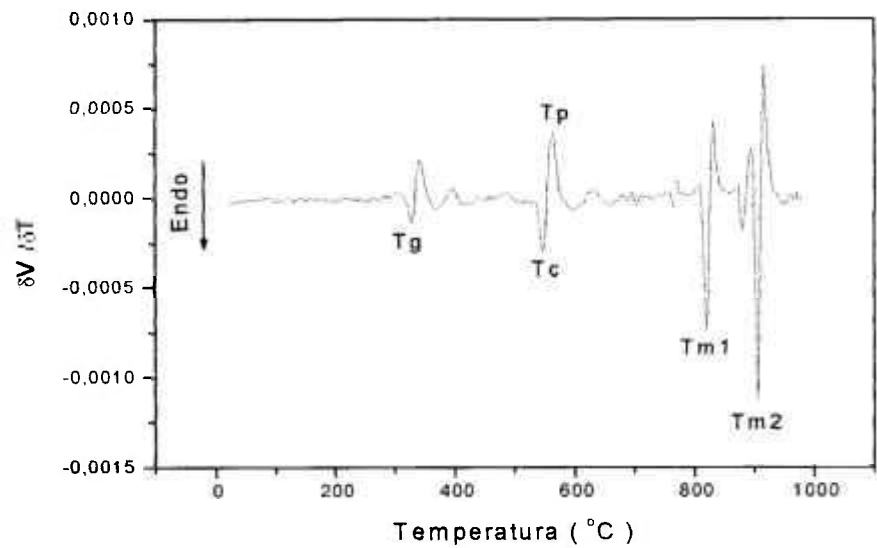


Figura A6 – Derivada parcial voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD da frita S3 sem Cs. Identificou-se a T_c , T_p , T_m , e a T_g .

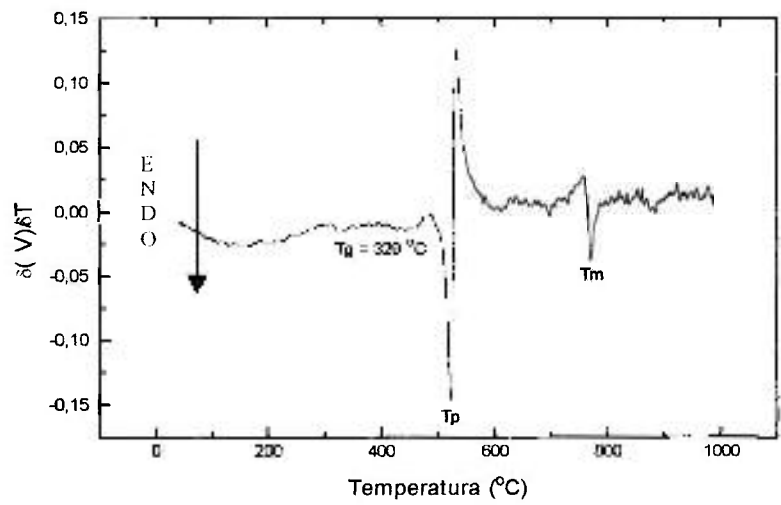


Figura A7 – Derivada parcial da Voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD da frita S2 com Cs. Identificou-se a T_c , T_p , T_m e a T_g .

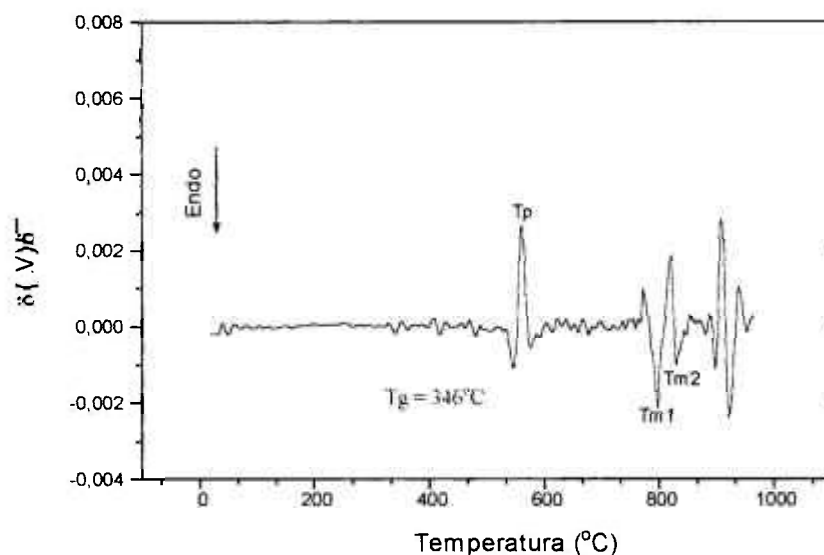


Figura A8 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD da frita S3 com Cs. Identificou-se a T_c , T_p , T_m , porem não foi possível determinar o primeiro ponto inflexão endotérmico (T_g).

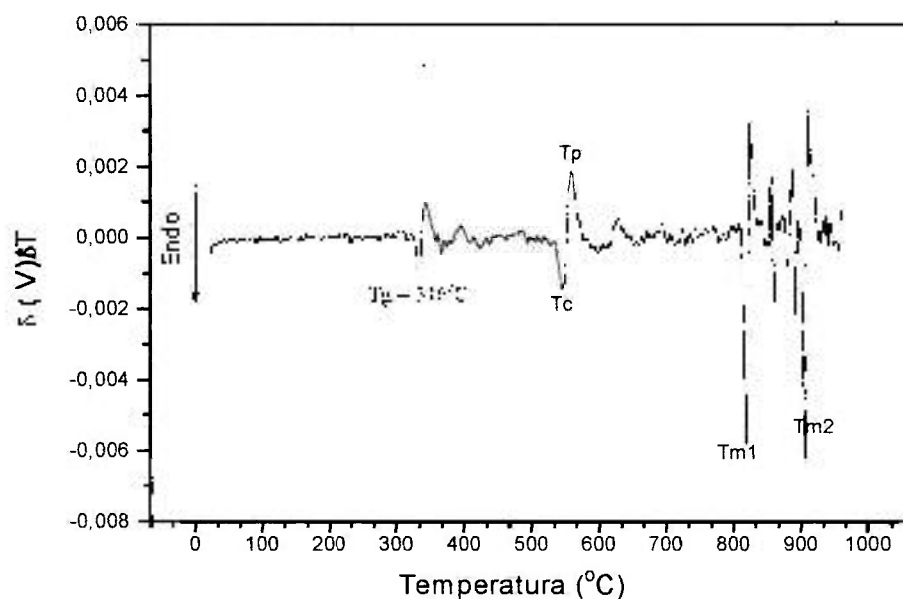


Figura A9 – Derivada parcial da voltagem (V) em função da temperatura (T) para a ATD o vidro S3 com simuladores do tipo LWR. Identificou-se a T_c , T_p , T_{m1} , T_{m2} e a T_g .

APÊNDICE B - DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE AVRAMI (n)

Determinação do Parâmetro de Avrami (n) a partir das curvas de ATDs para vidros do tipo S3 sem simuladores com partículas de tamanho menor que $35\mu\text{m}$ e maiores que $300\mu\text{m}$.

B1 – Amostra (S3A) do vidro S3 sem simulados com partículas de tamanho menor que $35\mu\text{m}$ sem tratamento térmico.

- 1) Cálculo de $x = S/S_0$ para $T = 550^\circ\text{C}$ e velocidade de aquecimento (ϕ) de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- a) Cálculo de S_0 (área total). A Figura B1 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 500°C (T_c) e 580°C para a amostra S3A. Integrando a área sob a curva obtemos, $S_0 = 54,76744 \mu\text{VC}^\circ$.

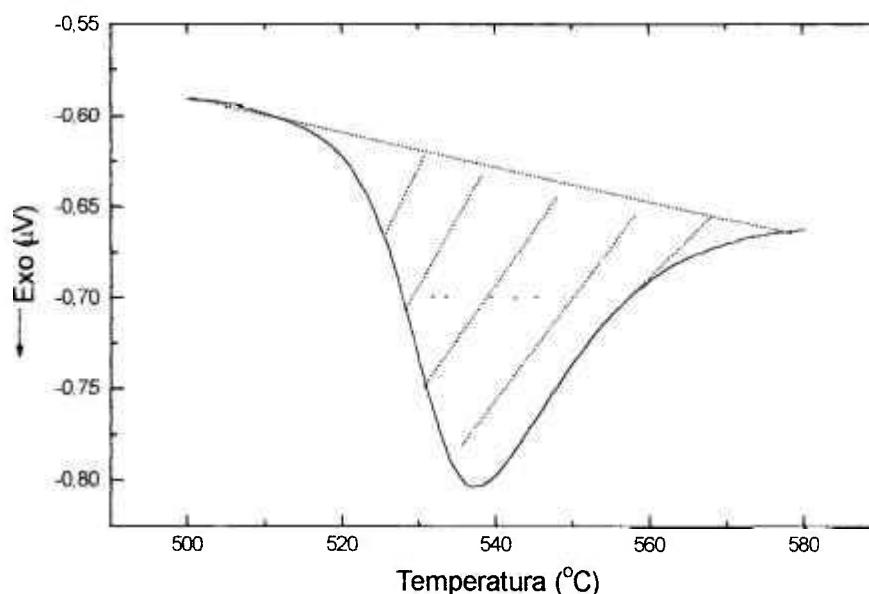


Figura B1 – Área total, S_0 , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 500°C (T_c) e 580°C para a amostra S3A. ATD com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em argônio.

- b) Cálculo de S (Área parcial) para $T = 550^{\circ}\text{C}$. A Figura B2 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 500°C (T_c) e 550°C para a amostra S3A. Integrando a área sob a curva obtemos, $S=34,22605 \mu\text{VC}^{\circ}$.

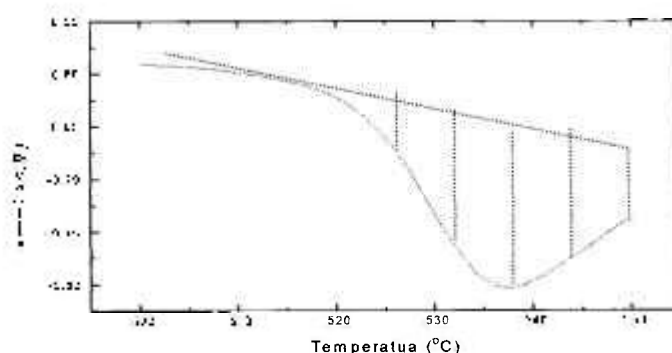


Figura B2 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 500°C (T_c) e 550°C para a amostra S3A. ATD com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em argônio.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras B1 e B2, para $T = 550^{\circ}\text{C}$, temos:

$$x = S/S_o = 0,624934, \text{ para } \phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}.$$

- 2) Cálculo de x para $T = 550^{\circ}\text{C}$ e $\phi = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- a) Cálculo de S_o (Área Total). A Figura B3 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 520°C (T_c) e 580°C para a amostra S3A. A partir do gráfico $S_o = 30,13500 \mu\text{VC}^{\circ}$.

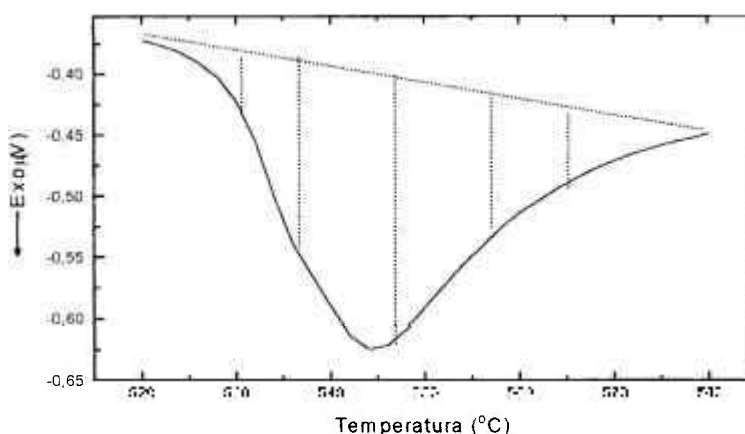


Figura B3 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 520°C (T_c) e 580°C para a amostra S3A. ATD com velocidade de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em argônio

b) Cálculo de S (Área parcial) para $T = 550^{\circ}\text{C}$. A Figura B4 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 520°C (T_c) e 550°C para a amostra S3A. A partir do gráfico $S = 15,14366\mu\text{VC}^{\circ}$.

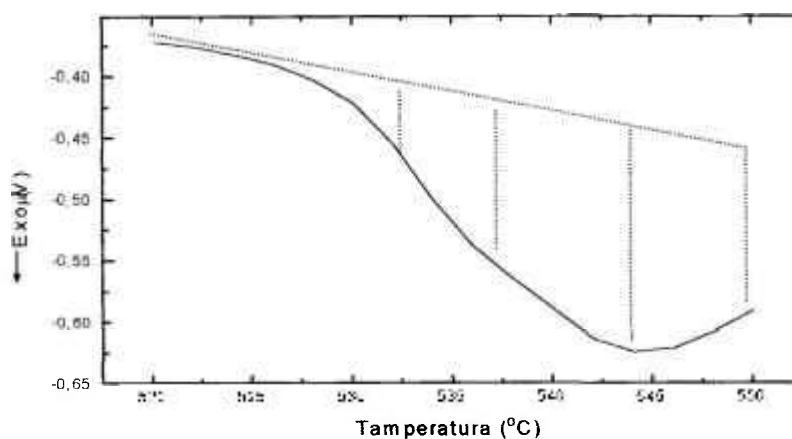


Figura B4 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 520°C (T_c) e 550°C para a amostra S3A. ATD com velocidade de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em argônio.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras B3 e B4, para $T = 550^{\circ}\text{C}$, temos:

$$x = S/S_o = 0,502527, \text{ para } \phi = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}.$$

3) Cálculo de x para $T = 550^{\circ}\text{C}$ e $\phi = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

a) Cálculo de S_o (Área Total). A Figura B5 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 526°C (T_c) e 580°C para a amostra S3A. A partir do gráfico $S_o = 19,7230\mu\text{VC}^{\circ}$.

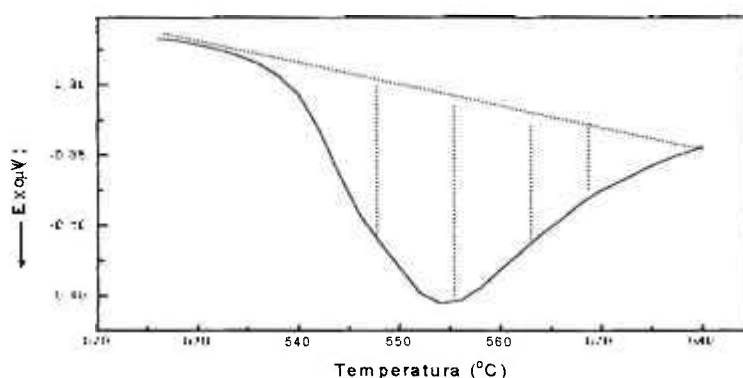


Figura B5 – Área total, S_o , Calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 526°C (T_c) e 580°C para a amostra S3A. ATD com velocidade de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em argônio

b) Cálculo de S (Área parcial) para $T = 550^{\circ}\text{C}$. A Figura B6 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 526°C (T_c) e 550°C para a amostra S3A. A partir do gráfico $S = 7,66688 \mu\text{VC}^{\circ}$.

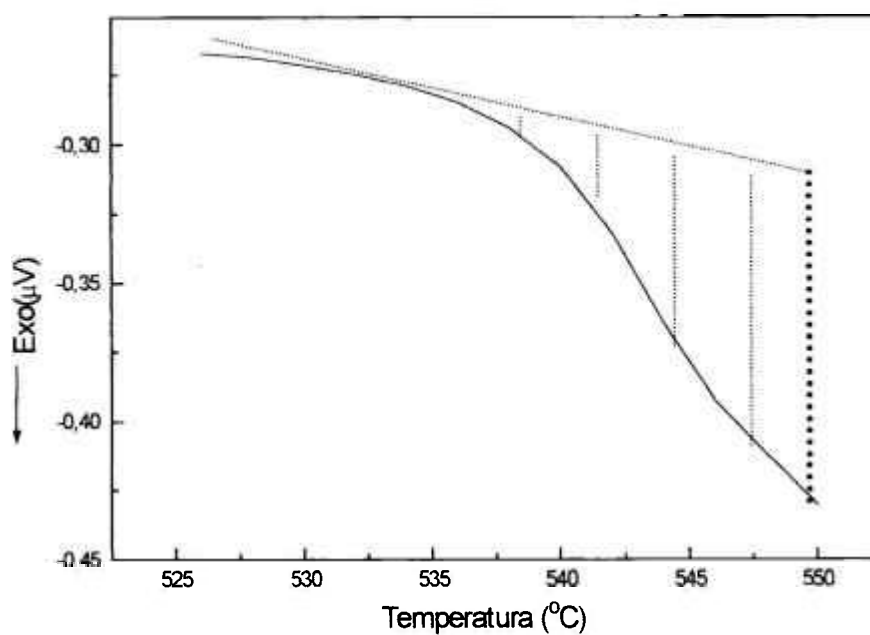


Figura B6 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 526°C (T_c) e 550°C para a amostra S3A. ADT com velocidade de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em argônio.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras B5 e B6, para $T = 550^{\circ}\text{C}$, temos:

$$x = S/S_0 = 0,388728, \text{ para } \phi = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}.$$

B2 – Amostra (S3B) do vidro do tipo S3 sem simulados com partículas de tamanho maior que $300\mu\text{m}$ sem tratamento térmico.

1) Cálculo de x para $T = 600^\circ\text{C}$ e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

a) Cálculo de S_o (Área Total). A Figura B7 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 574°C (T_c) e 630°C para a amostra S3B. A partir do gráfico $S_o=46,6784\mu\text{VC}^\circ$.

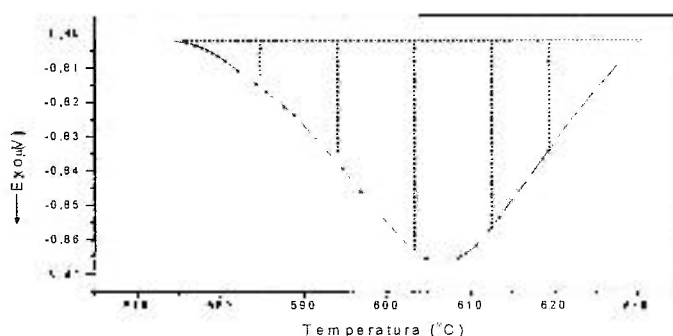


Figura B7 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 574°C (T_c) e 630°C para a amostra S3B. ATD com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em argônio.

b) Cálculo de S . A Figura B8 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 574°C (T_c) e 600°C para a amostra S3B. A partir do gráfico $S_o=21,41308\mu\text{VC}^\circ$.

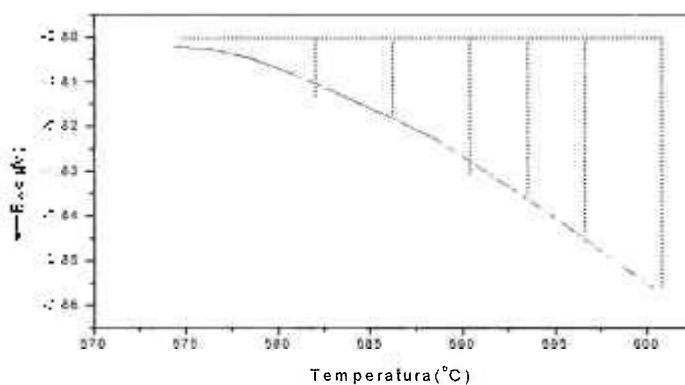


Figura B8 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 574°C (T_c) e 600°C para a amostra S3B. ATD com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em argônio.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras B7 e B8, temos:

$$x = S/S_o = 0,458736, \text{ para } \phi = 10^\circ\text{C/min.}$$

2) Cálculo de x para $T = 600^\circ\text{C}$ e $\phi = 15^\circ\text{C/min}$

a) Cálculo de S_o (Área Total). A Figura B9 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 592°C (T_c) e 624°C para a amostra S3B. A partir do gráfico $S_o = 19,64904 \mu\text{VC}^\circ$.

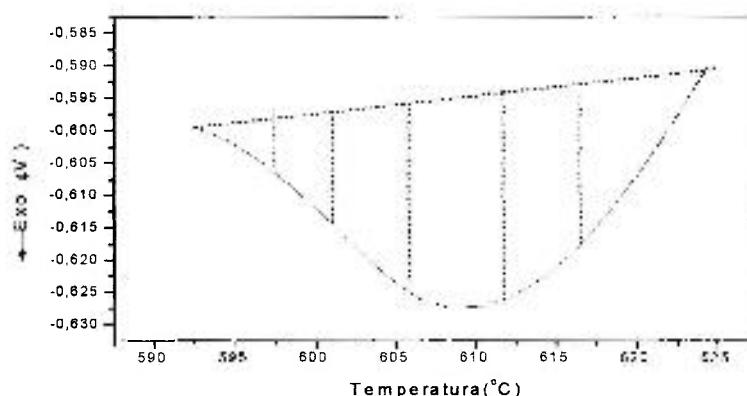


Figura B9 – Área total, S_o , Calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 592°C (T_c) e 624°C para a amostra S3B. ADT com velocidade de aquecimento de 15°C/min em argônio.

b) Cálculo de S (Área parcial) para $T = 600^\circ\text{C}$. A Figura B9 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 592°C (T_c) e 600°C para a amostra S3B. A partir do gráfico $S = 4,84078 \mu\text{VC}^\circ$.

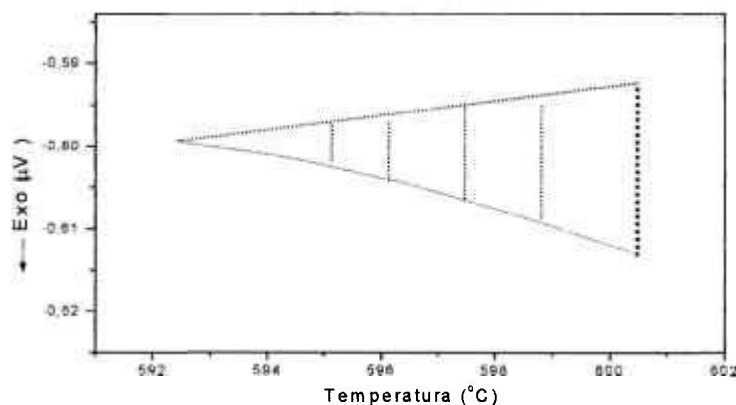


Figura B10 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 592°C (T_c) e 600°C para a amostra S3B. ADT com velocidade de aquecimento de 15°C/min em argônio.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras B9 e B10, temos:

$$x = S/S_0 = 0,246362, \text{ para } \phi = 15^\circ\text{C/min.}$$

3) Cálculo de x para $T = 600^\circ\text{C}$ e $\phi = 20^\circ\text{C/min.}$

a) Cálculo de S_0 (Área Total). A Figura B11 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 588°C (T_c) e 674°C para a amostra S3B. A partir do gráfico $S_0 = 43,6022 \mu\text{VC}^\circ$.

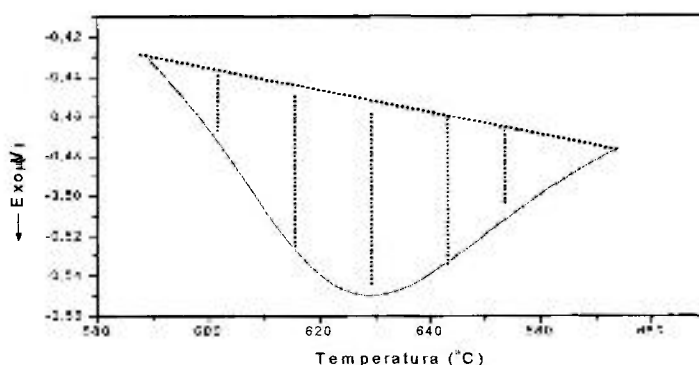


Figura B11 – Área total, S_0 , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 588°C (T_c) e 674°C para a amostra S3B. ATD com velocidade de aquecimento de 20°C/min em argônio.

b) Cálculo de S (Área parcial) para $T = 600^\circ\text{C}$. A Figura B12 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 588°C (T_c) e 600°C para a amostra S3B. A partir do gráfico $S = 5,36836 \mu\text{VC}^\circ$.

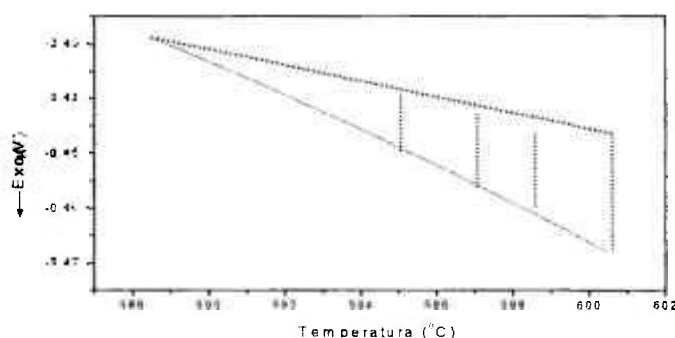


Figura B12 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 588°C (T_c) e 600°C para a amostra S3B. ATD com velocidade de aquecimento de 20°C/min em argônio.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras B11 e B12, temos:

$$x = S/S_o = 0,123121, \text{ para } \phi = 20^\circ\text{C/min.}$$

Na Tabela B1 encontram-se os valores de x para amostras do vidro S3A (partículas $< 35\mu\text{m}$) até $T=550^\circ$ em função da velocidade de aquecimento ϕ .

Tabela B1 - Valores de x para amostras do vidro S3A até $T=550^\circ$ em função de ϕ .

ϕ (°C/min)	x
10	0,624934
15	0,502527
20	0,388728

Na Tabela B2 encontram-se os valores de x para amostras do vidro S3B (partículas $> 300\mu\text{m}$) até $T= 600^\circ$ em função da velocidade de aquecimento ϕ .

Tabela B2 - Valores de x para amostras do vidros S3B até $T = 600^\circ$ em função de ϕ .

ϕ (°C/min)	x
10	0,458736
15	0,246302
20	0,123121

APÊNDICE C – CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

C1 – Método do Pico de Cristalização Único

C1.1 Vidro S2 sem simulados

- a) Cálculo da área total S_o . A Figura C1 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 560°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S_o=37,41507\mu VC^\circ$.

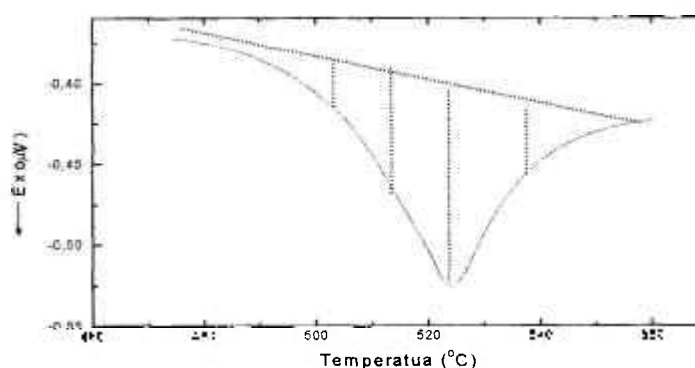


Figura C1 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 474°C (T_c) e 560°C para o vidro do tipo S2 sem Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

- b) Cálculo da área parcial S . A Figura C2 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 510°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=14,22779\mu VC^\circ$.

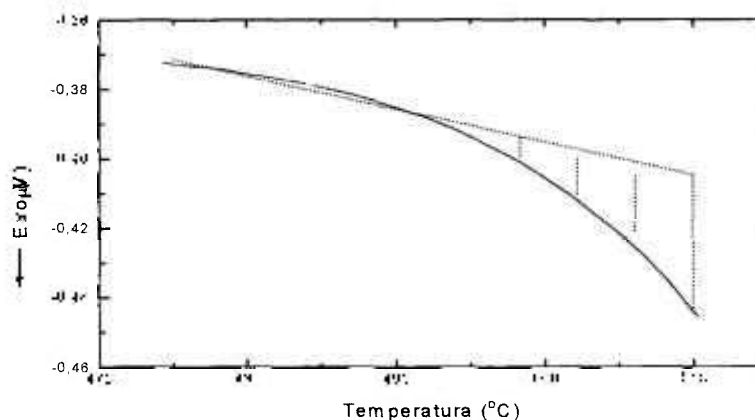


Figura C2 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 510°C para o vidro do tipo S2 sem Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

c) Cálculo da área parcial S. A Figura C3 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 520°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=18,97851\mu VC^\circ$.

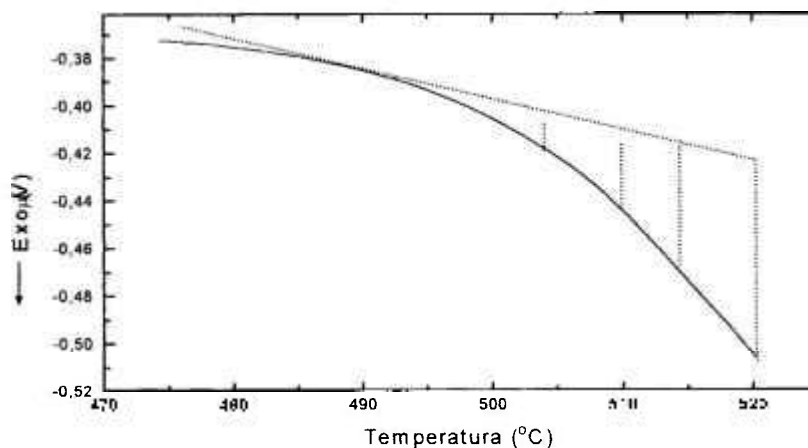


Figura C3 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 520°C para o vidro do tipo S2 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

d) Cálculo da área parcial S. A Figura C4 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 530°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=24,11765\mu VC^\circ$.

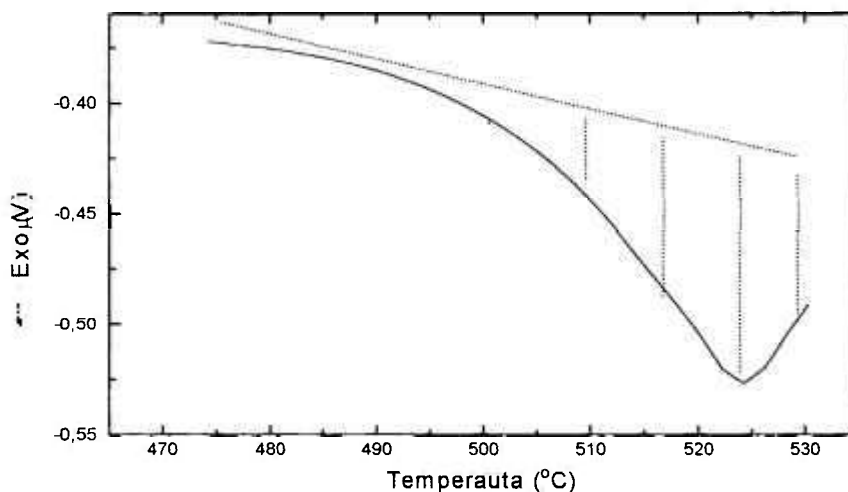


Figura C4 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 530°C para o vidro do tipo S2 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

e) Cálculo da área parcial S. A Figura C5 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 540°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=28,78094\mu VC^\circ$.

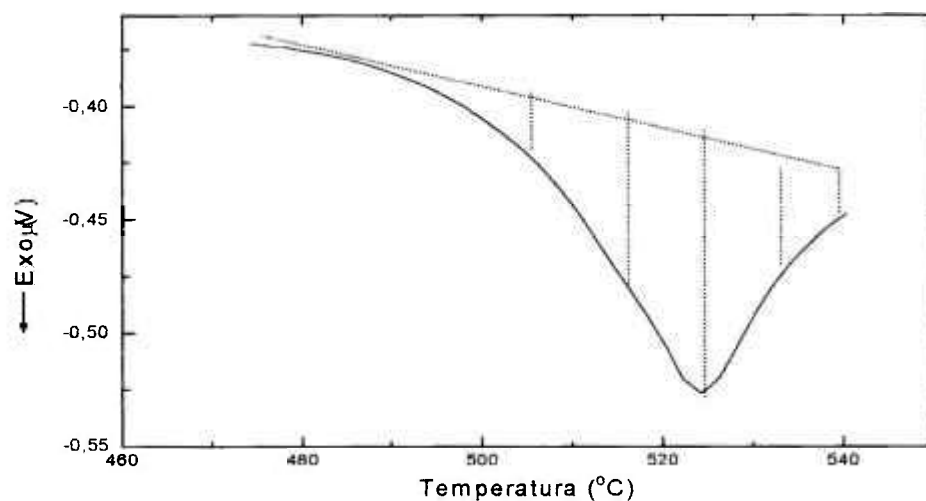


Figura C5 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 540°C para o vidro do tipo S2 sem simulados. ATD com ϕ de 10°C/min em argônio.

Na Tabela C1 encontram-se os valores de x para o vidro do tipo S2 sem Cs em função de T_c para $\phi=10^\circ C/min$.

Tabela C1- Valores de S e x para o vidro S2 sem Cs em função de T_c com $S_0=.37,41507\mu VC^\circ$.

$T_c (^\circ C)$	$S (\mu VC^\circ)$	$x = S/S_0$
510	14,22779	0,38027
520	18,97851	0,50724
530	24,11765	0,64460
540	28,78094	0,76923

C1.2 Vidro S2 com simulado (Cs)

a) Cálculo da área total S_o . A Figura C6 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 590°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S_o=60,93187\mu VC^\circ$.

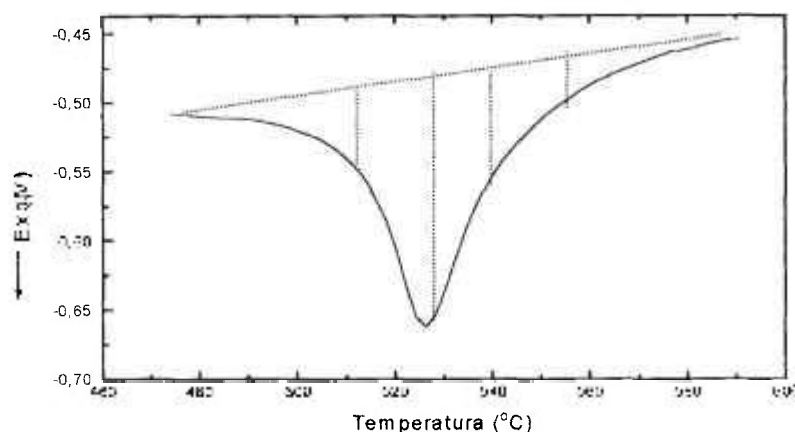


Figura C6 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 590°C para o vidro do tipo S2 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

b) Cálculo da área parcial S . A Figura C7 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 500°C e ϕ de 10°C/min. Do gráfico $S = 13,32572\mu VC^\circ$.

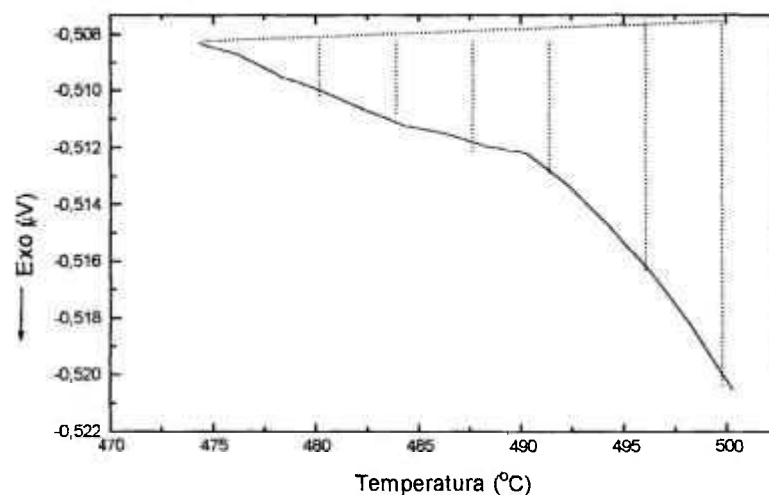


Figura C7 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 500°C para o vidro do tipo S2 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

- c) Cálculo da área parcial S. A Figura C8 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 510°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=18,61716\mu VC^\circ$.

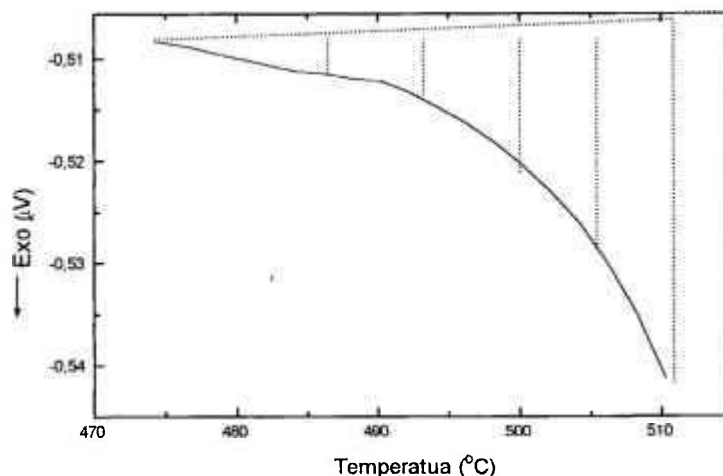


Figura C8 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 510°C para o vidro do tipo S2 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

- d) Cálculo da área parcial S. A Figura C9 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 520°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=24,29659\mu VC^\circ$.

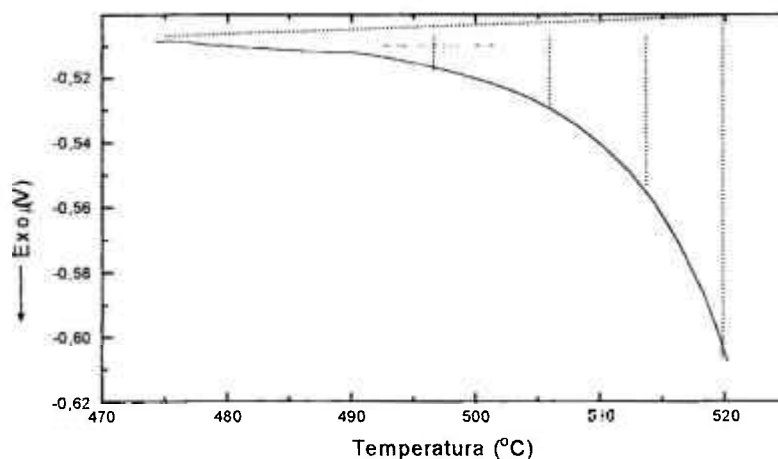


Figura C9 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 520°C para o vidro do tipo S2 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

- e) Cálculo da área parcial S. A Figura C10 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 475°C à 530°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=30,74406\mu VC^\circ$.

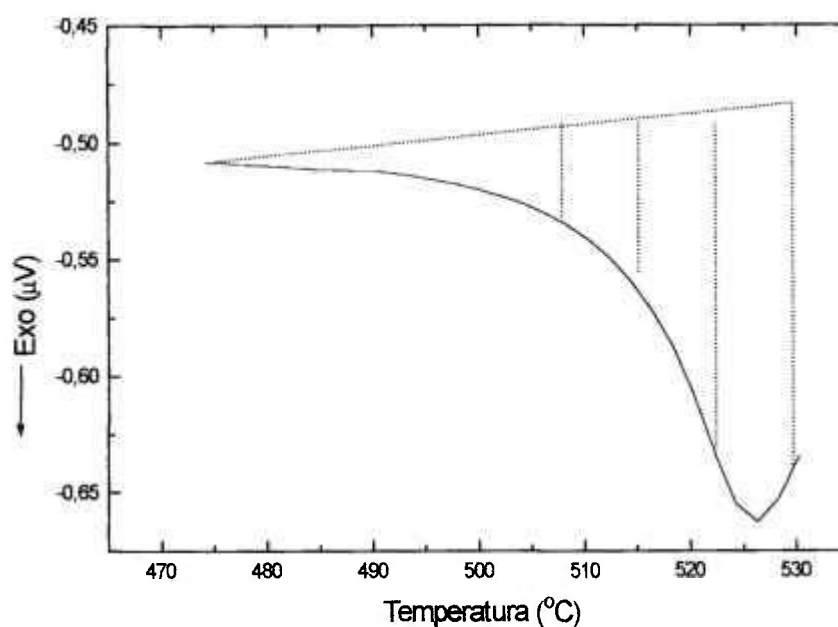


Figura C10 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 475°C (T_c) e 530°C para o vidro tipo S2 com Cs. ATD com taxa de aquecimento de 10°C/min em argônio.

Na Tabela C2 encontram-se os valores de x para o vidro do tipo S2 com Cs em função de T, para $\phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela C2- Valores de S e x para o vidro S2 com Cs em função de T, com $S_0=60,93187\mu VC^\circ$.

T(°C)	S (μVC°)	x = S/S ₀
500	13,32572	0,21870
510	18,61716	0,30554
520	24,29659	0,39875
530	30,74406	0,50475

C1.3 Vidro S3 sem Cs

a) Cálculo da área total S_o . A Figura C11 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 609°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S_o=11,58329\mu VC^\circ$.

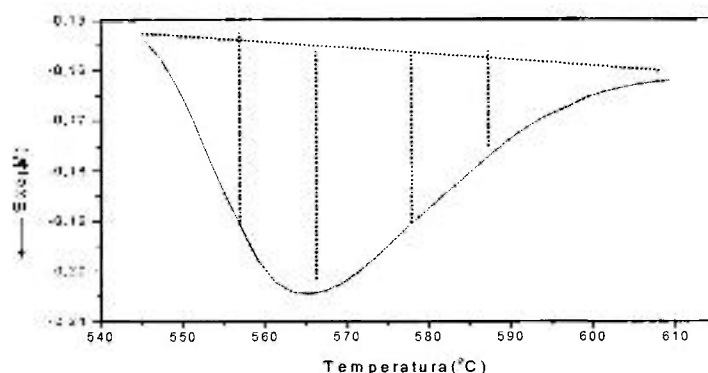


Figura C11 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 609°C para o vidro do tipo S3 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

b) Cálculo da área parcial S . A Figura C12 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 585°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=7,89966\mu VC^\circ$.

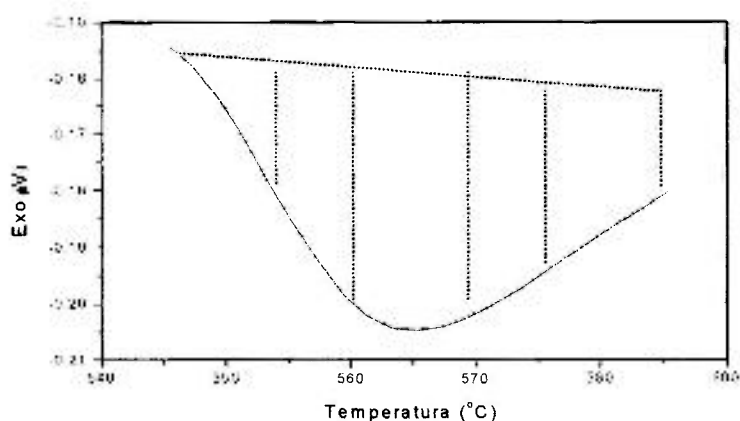


Figura C12 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 585°C para o vidro do tipo S3 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

c) Cálculo da área parcial S. A Figura C13 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 590°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=8,59801\mu VC^\circ$.

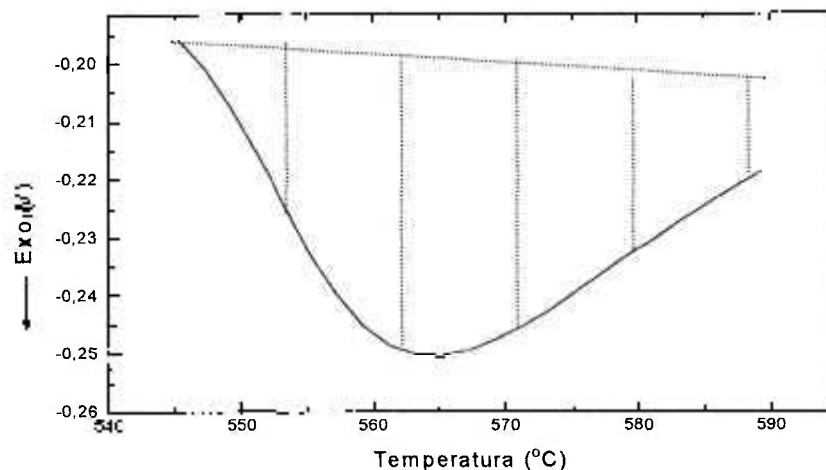


Figura C13 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 590°C para o vidro do tipo S3 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

d) Cálculo da área parcial S. A Figura C14 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 595°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=9,2713\mu VC^\circ$.

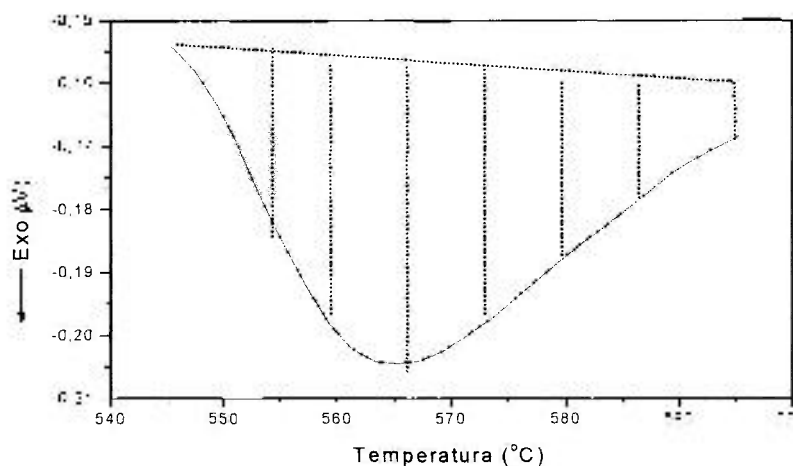


Figura C14 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 595°C para o vidro do tipo S3 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

e) Cálculo da área parcial S. A Figura C15 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 600°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=10,27747\mu VC^\circ$.

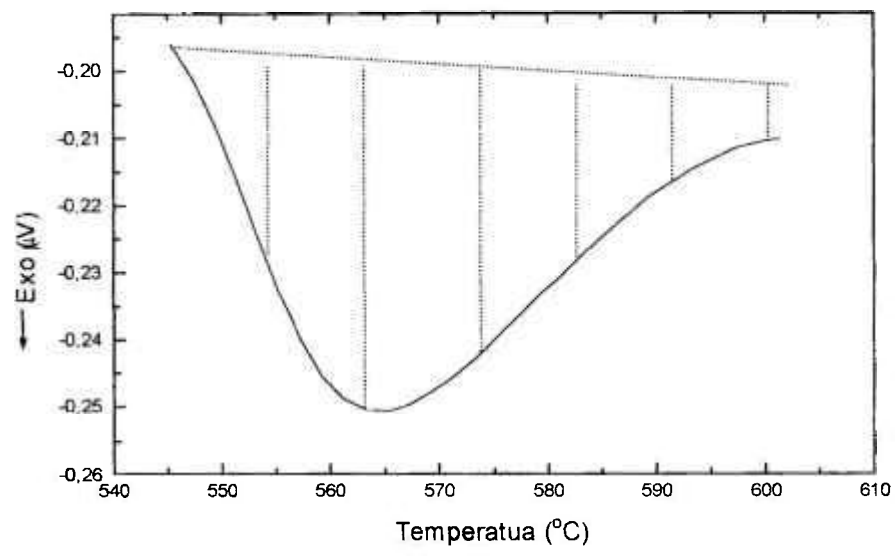


Figura C14 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 600°C para o vidro S3 sem simulados. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

Na Tabela C3 encontram-se os valores de x para o vidro do tipo S3 sem Cs em função de T, para $\phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela C3- Valores de S e x para o vidro S3 sem Cs em função de T, com $S_o=11,58329\mu VC^\circ$.

T(°C)	S (μVC°)	x = S/S _o	ln(-ln(1-x))
585	7,89966	0,681988	0,135985
590	8,59801	0,742277	0,304443
595	9,27913	0,801079	0,479240
600	10,27747	0,887267	0,780577

C1.4 Vidro S3 com Cs

a) Cálculo da área total S_o . A Figura C16 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 535°C à 611°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S_o=12,80809\mu VC^\circ$.

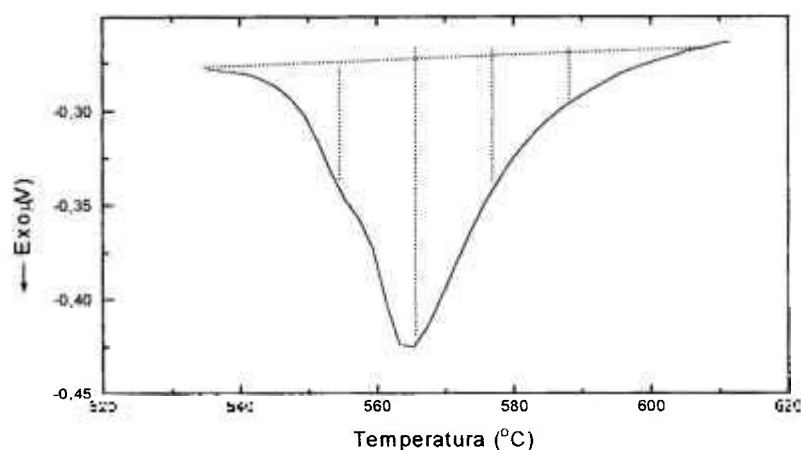


Figura C16 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 535°C (T_c) e 611°C para o vidro do tipo S3 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

b) Cálculo da área parcial S . A Figura C17 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 535°C à 561°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=8,14661\mu VC^\circ$.

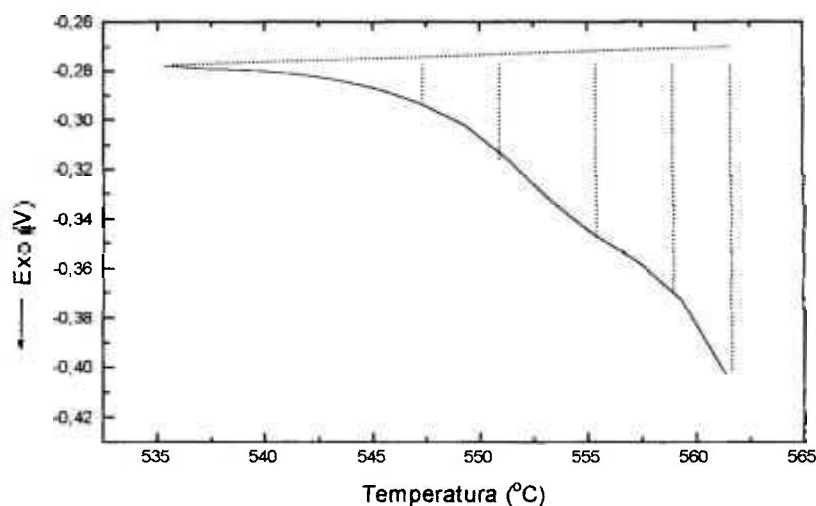


Figura C17 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 535°C (T_c) e 561°C para o vidro do tipo S3 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

c) Cálculo da área parcial S. A Figura C17 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 535°C à 571°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=12,25745\mu VC^\circ$.

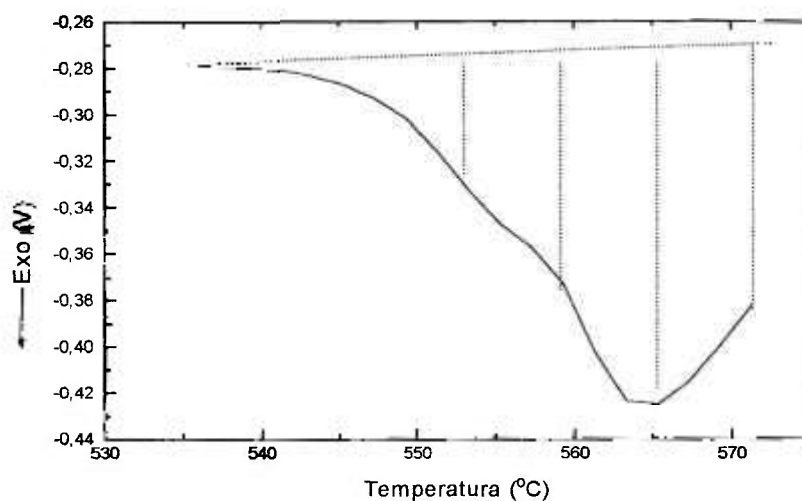


Figura C18 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 535°C (T_c) e 571°C para o vidro do tipo S3 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

d) Cálculo da área parcial S. A Figura C19 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 535°C à 581°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=15,72738\mu VC^\circ$.

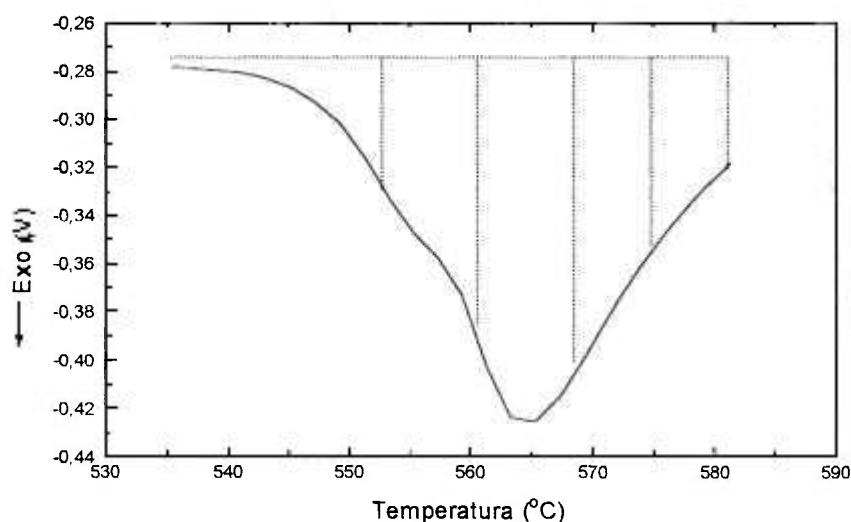


Figura C19 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 535°C (T_c) e 581°C para o vidro do tipo S3 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

e) Cálculo da área parcial S. A Figura C20 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 535°C à 591°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=18,74468\mu VC^\circ$.

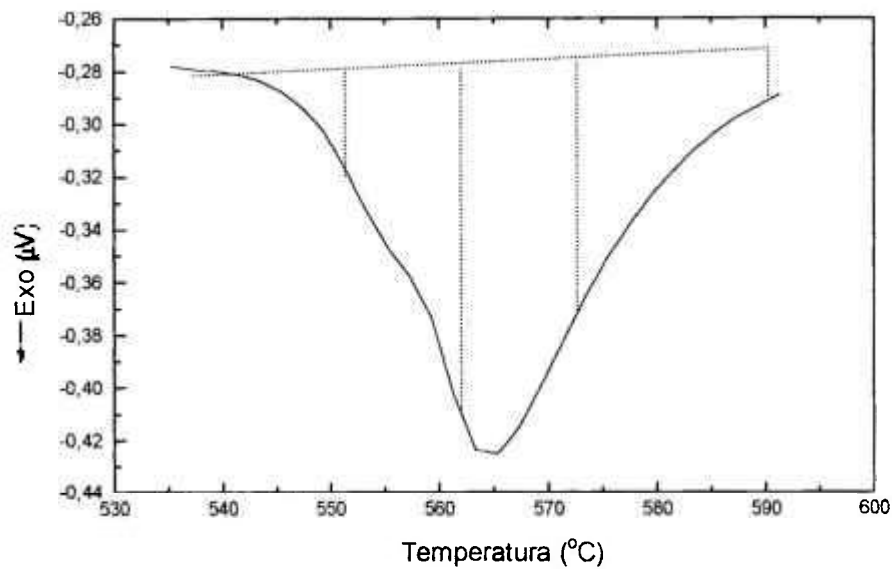


Figura C20 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 535°C (T_c) e 591°C para o vidro do tipo S3 com Cs. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

Na Tabela C4 encontram-se os valores de x para o vidro do tipo S3 com Cs em função de T, para $\phi=10^\circ\text{C/min}$.

Tabela C4- Valores de S e x para o vidro S3 com Cs em função de T, com $S_o=24,22843\mu VC^\circ$.

T(°C)	S (μVC°)	x = S/S _o	ln(-ln(1-x))
561	8,14661	0,336242	-0,891994
571	12,25745	0,505912	-0,349498
581	15,72738	0,649129	0,046250
591	18,74486	0,773672	0,394933

C1.5 Vidro S3 com Simulados do Tipo LWR

a) Cálculo da área total S_o . A Figura C21 mostra a área total formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 609°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=14,45671\mu VC^\circ$.

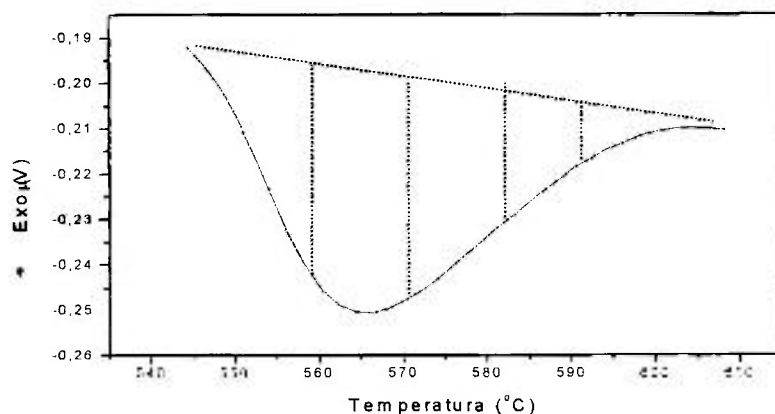


Figura C21 – Área total, S_o , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 609°C para o vidro do tipo S3 com simulados do tipo LWR. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

b) Cálculo da área parcial S . A Figura C22 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 585°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=9,80536\mu VC^\circ$.

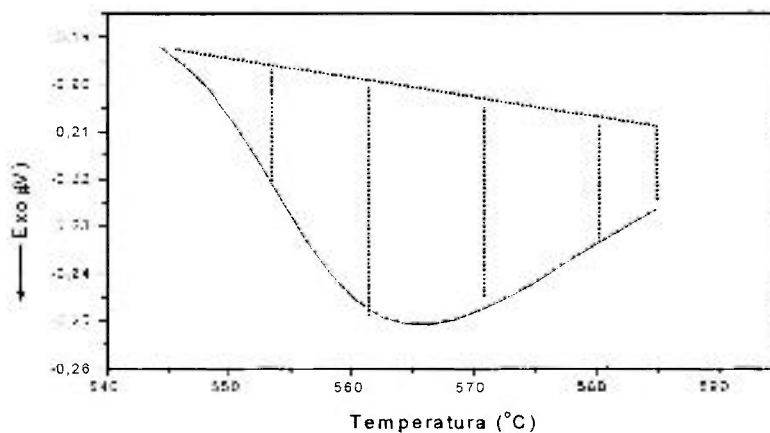


Figura C22 – Área parcial, S , calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 585°C para o vidro do tipo S3 com simulados do tipo LWR. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

c) Cálculo da área parcial S. A Figura C23 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 590°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=10,28441\mu VC^{\circ}$.

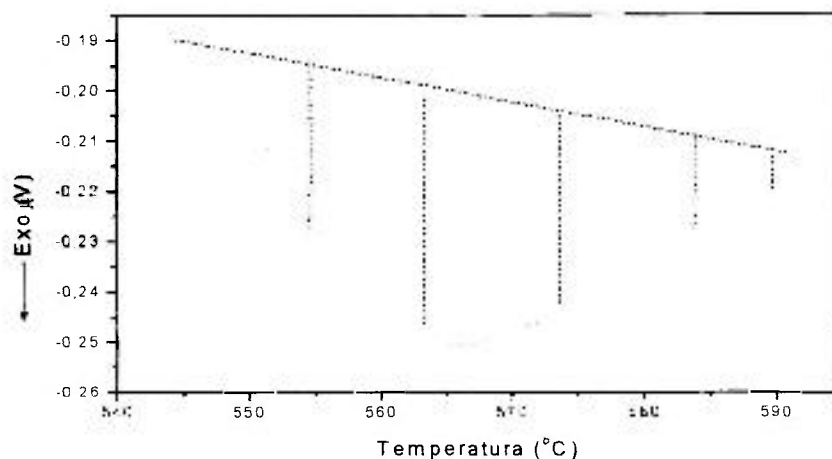


Figura C23 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 590°C para o vidro S3 com simulados do tipo LWR. ATD com taxa de aquecimento de 10°C/min em argônio.

d) Cálculo da área parcial S. A Figura C24 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 595°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=11,14357\mu VC^{\circ}$.

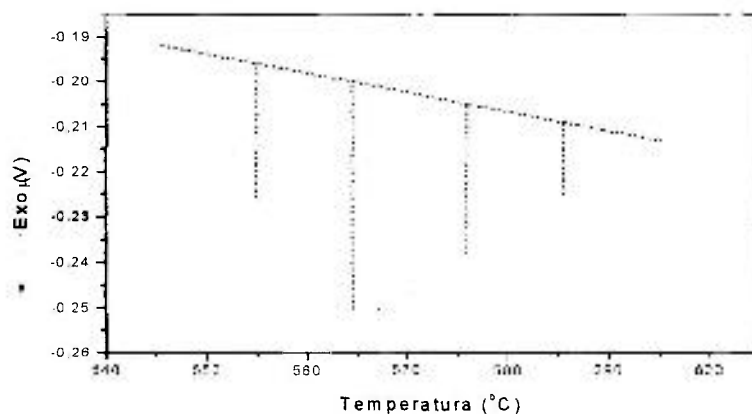


Figura C24 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (T_c) e 595°C para o vidro S3 com simulados do tipo LWR. ATD com taxa de aquecimento de 10°C/min em argônio.

e) Cálculo da área parcial S. A Figura C25 mostra a área parcial formada pelo pico de cristalização entre 545°C à 600°C e ϕ de 10°C/min. A partir do gráfico $S=12,80809\mu VC^\circ$.

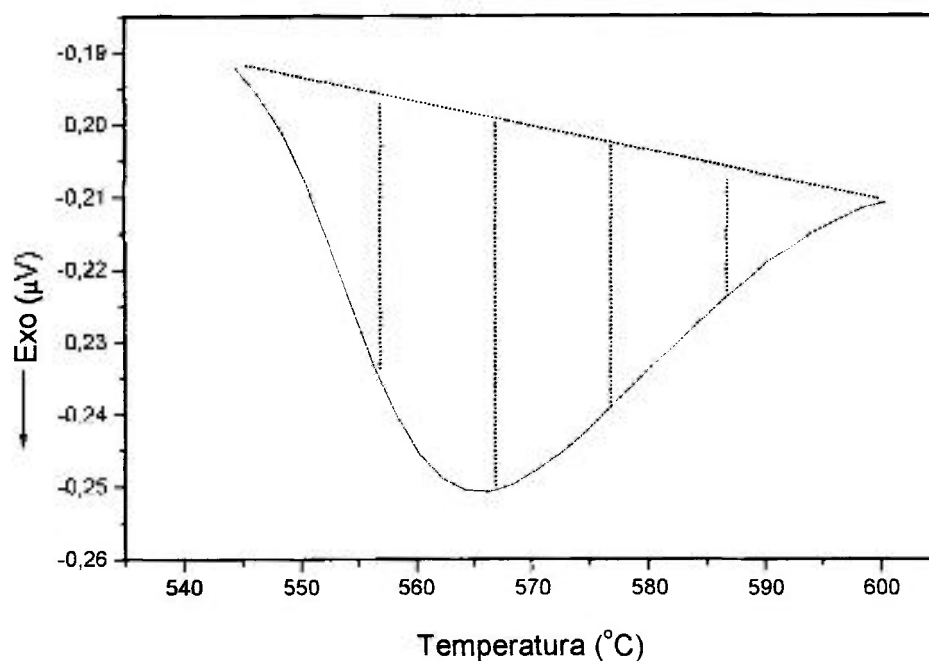


Figura C25 – Área parcial, S, calculada pela área formada pelo pico de cristalização entre 545°C (Tc) e 601°C para o vidro S3 com simulados do tipo LWR. ATD com velocidade de aquecimento de 10°C/min em argônio.

Na Tabela C5 encontram-se os valores de x para o vidro do tipo S3 com simulados do tipo PLWR em função de T, para $\phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela C5- Valores de S e x para o vidro S3 com simulados do tipo LWR em função de T, com $S_0=14,45671\mu VC^\circ$.

T(°C)	S (μVC°)	x = S/S ₀	ln(-ln(1-x))
585	9,80536	0,678257	0,125752
590	10,28441	0,711394	0,217279
595	11,14357	0,770823	0,387479
600	12,80809	0,885962	0,775289

C2 – Método de Kissinger

C2.1 Vidro S3 sem simulados.

A Figura C26 mostra as curvas obtidas a partir das ATD para o vidro do tipo S3 sem simuladores com velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em argônio. Na tabela C6 encontram-se os valores de T_p obtidos com as respectivas ATDs, utilizados para o cálculo da E_c pelo método de Kissinger.

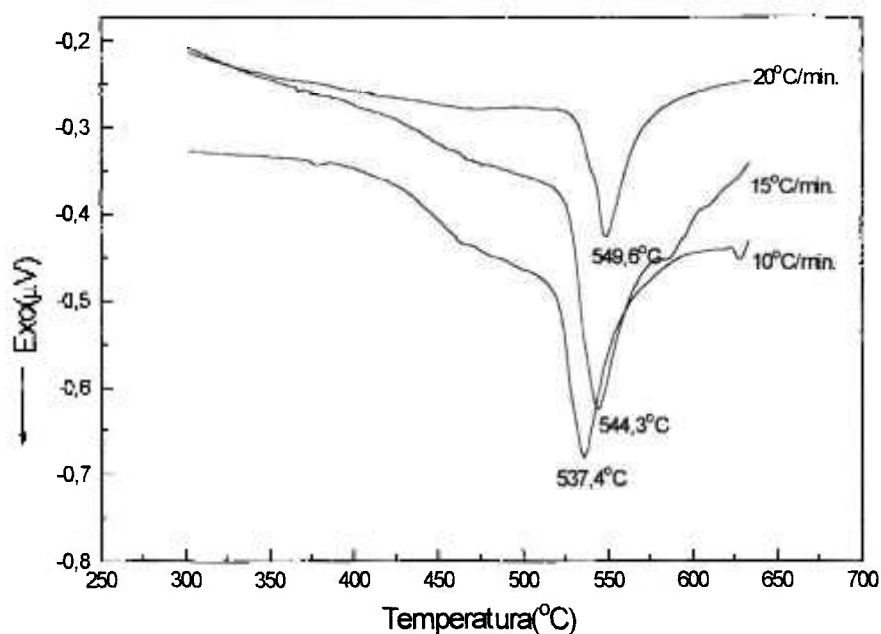


Figura C26 – ATDs para o vidro do tipo S3 sem simuladores com velocidades de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em argônio.

Tabela C6 - T_p em função de ϕ , utilizados no cálculo da E_c pelo método de Kissinger.

ϕ (°C/min)	T_p (°C)	$\ln(\phi/T_p^2)$	$1/T_p$ (°C ⁻¹)
10	537,4	-10,270900	0,001861
15	544,3	-9,890951	0,001837
20	549,6	-9,622649	0,001820

Levando-se em conta que $n = m = 1$ (cristalização superficial) a inclinação da curva de $\ln(\phi/Tp^2)$ em função de $1/Tp$ resulta, de acordo com a equação de Kissinger, em $-Ec/R$, com $R = 8,31\text{mol/KJ}$. Como mostra a Figura C27, $\text{tg}(\alpha) = -15.812,33$, e sendo $Ec = -R.\text{tg}(\alpha)$, então $Ec = 134,22\text{kJ/mol}$.

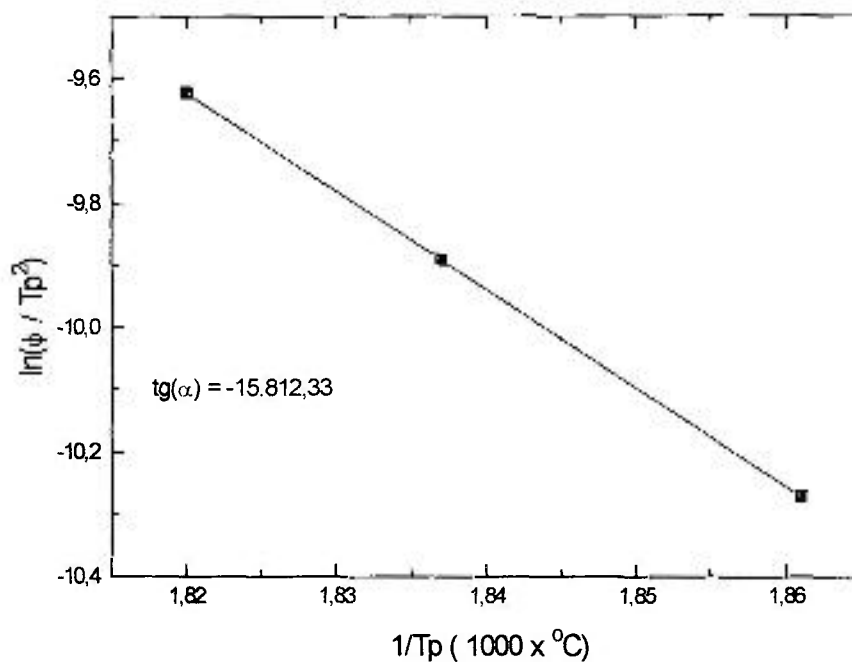


Figura C27 – $\ln(\phi/Tp^2)$ em função de $1/Tp$ para o vidro S3 sem simuladores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Definition of terms relating to glass and glass products (ASTM C 162). In: 1980 Annual Book of ASTM Standards Section 3: General methods.
- 2 AUDERO, M. A, RUSSO, D. O. Immobilization of simulated high level waste in sintered glasses. *Journal of Nuclear Materials*, v 223, p. 151-156, 1995.
- 3 _____. _____. *Journal of Nuclear Materials*, v.223, p. 354, 1995.
- 4 _____. _____. *Journal of Nuclear Materials*, v.223, p.4259, 1995.
- 5 _____. _____. *Journal of Nuclear Materials*, v.223, p.4261, 1995.
- 6 BELIVACQUA, A. M, BERNASCONI, N. B, RUSSO, D. O. Immobilization of simulated high level wastes in sintered borosilicate, aluminosilicate and aluminoborosilicate glasses. *Journal of Nuclear Materials*, v.229, p. 187-193, 1996.
- 7 _____. _____. *Journal of Nuclear Materials*, v.229, p. 190, 1996.
- 8 BROW, R. K, TOKK, M. A, TALLANT, D. R. Spectroscopic studies on the structures of phosphate sealing glasses. *MRS Bulletin*, v.(November), p.63-66, 1998.
- 9 BUNKER, B. C, WILDER, J. A. Phosphate glasses dissolution in aqueous solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 64, p.291-316, 1984.
- 10 CABLE, M. Materials science and technology. Cambridge : J. Zarzycki, Weinheim, 1991. v.1, cap. 1.
- 11 CABLE, M. H, TURNBULL, D. Glass technology. *Nature*. v. 203, p.964, 1964.
- 12 DAYANAND, C, GRAW, M.S. Structural investigations of phosphate glasses. *Journal of Materials Science*, v.31, p. 1945-1967, 1996.
- 13 _____. _____. *Journal of Materials Science*, v.31, p. 1960, 1996.
- 14 DIETZEL, A, WICKERT, H. Inorganic glasses. *Glastechn*, v.29, p.1, 1956.

- 15 DONALD, I. W, TAYLOR, R. J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of Materials Science*, v.32, p.5872-5874, 1997.
- 16 _____. _____. *Journal of Materials Science*, v.32, p.5875, 1997.
- 17 _____. _____. *Journal of Materials Science*, v. 32, p.5876-5877, 1997.
- 18 DONALD, I. W, TAYLOR, R. J. Review – The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of Materials Science*, v.32, p. 5851-5887, 1997.
- 19 GALLIANO, P.G, LOPEZ, J.M.P. Thermal behavior of bioactive alkaline-earth silicophosphate glasses. *Journal of Materials Science – Materials Medicine*, v.6, p.353-359, 1995.
- 20 GOLDSMIDT, V, NORSK, M, SKRIFTER, M. *Videnskaps akad. I. Math-Naturwiss*, v.8, p.7, 1969.
- 21 GRESH, R. WARMUTHM, W.M, DUTZ, H. Structure of orthophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.3, p.127, 1979.
- 22 HAGG, G. *Journal Chem. Phys.*, v.3, p.4, 1935.
- 23 JACOMINO, V.M.F. Apostila sobre noções básicas de reações nucleares e radioisótopos. São Paulo : Ipen-Cnen, 1990.
- 24 KIRILOVA, R, KOZJUKHAROV, V. Synthesis and properties of phosphate dosimeter glasses. *Materials Science and Engineering*, v.B34, p.216-219, 1995.
- 25 LAZAREV, L. N. Ceramics nuclear waste management. In: Conf-790420, T. D. Chikalla and J. E. Mendek (Technical Information Center), June 7-15, 1979, Cincinnati, U.S.A, p. 179, 1990.
- 26 MATERIALS CHARACTERIZATION CENTER. Leach test method. *Nuclear Waste Materials Handbook*, Set. 30, 1981 (MCC-1P).
- 27 MATUSITA, K, SAKKA, S. Kinetic study on crystallization of glass by DTA criterion on application of Kissinger plot . *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.38-39, p.741-746, 1980.

- 28 MEHRA, R.M, KAUR, G. Crystallization kinetics of bulk amorphous $\text{Se}_{80}\text{xSBxTe}_{20}$. *Journal of Materials Science*, v.26, p.3343-3437, 1991.
- 29 MILANKOVIC, A.M, DAY, D.E. Thermally stimulated polarization and DC conduction in iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.162, p.275-286, 1993.
- 30 PANDA, P.C. Sintering and crystallization of glass at constant heating rates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.72, p.1564-1566, 1989.
- 31 PENG, Y.B, DAY, D.E. High thermal expansion phosphate glass. *Glass Technology*, v.32, n.5, p.166, 1991.
- 32 RABINOVICH, E.M. Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*, v.20, p.4259-4297, 1985.
- 33 RAWSON, H. Glass science and technology. New York : Elsevier , 1980. Chap.1.
- 34 ____ . Inorganic glass-forming systems. London : Academic Press, p.25, 1967.
- 35 RAY, C. S, DAY, D. E. Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O}_2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ glass by DTA. *Journal Am. Ceram. Soc.*, v.74, p.904-914, 1991.
- 36 RAY, C .S, FANG, X, DAY, D. E. Chemical durability, crystallization, and iron redox equilibria of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (in press).
- 37 RAY, C. S, FANG, X, KARABULUT, M. DAY,D.E.. Iron redox equilibria and crystallization of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (in press).
- 38 REANEY, I. M, JAMES, P. F. Effect of nucleating agents on the crystallization of calcium phosphate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, p.1934-1944, 1996.
- 39 REIS, S. T, MARTINELLI, J. R. Lead iron powders produced by melting and fast cooling. *Materials Science Forum*, v.299-300, p. 126-131, 1999.
- 40 SALES, B. C, ABRAHAM, M. M. Structural properties of lead-iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.71, p. 103-112, 1985.
- 41 SALES, B. C, BOATNER, L.A. Lead iron phosphate glasses in radioactive waste forms for the future. : W. Ltze and R.C. Ewing. v.3, p. 301-304, 1984.

- 42 SALES, B. C, BOATNER, L. A. Lead phosphate glasses as a stable medium for the immobilization and disposal of high-level nuclear waste. *Materials Letters*, v.2, p.221, 1984.
- 43 _____. _____. *Materials Letters*, v.2, p.301-304, 1984.
- 44 SCOTT, B.C, RAWSON, H. *Glass Technology*, v. 14, n.5, p.115, 1973.
- 45 SENE, F. F. Resistividade elétrica de materiais compósitos do tipo cerâmica metal na região de percolação; aplicação em cadinhos para fornos de indução. São Paulo : Instituto de Pesquisas Nucleares, 1997. (Dissertação de Mestrado em Ciências e Tecnologias Nucleares)
- 46 _____. _____. São Paulo : Instituto de Pesquisas Nucleares, 1997. cap.7
- 47 SHAND, E. B. *Glass engineering handbook*. New York : Mc Graw- Hill, 1958. cap. 7.
- 48 SHYU, J, WU, J. M. Effects of composition changes on the crystallization behavior of MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ glasses ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.74, n.9, p.2123-2130, 1991.
- 49 SMENKAL, A. Properties of glasses. *J. Soc. Technol.*, v.35, p.411, 1951.
- 50 SUN, K. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 277, p. 30, 1947.
- 51 TOMOZAWA, M, SRIKHARAN, S. Effect of various oxide additives on sintering of BaO-SiO₂ system glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, v.27, p.6747-6754, 1992.
- 52 TURNBULL, D. Glasses technology. *Contemp. Physics*, v.10, p.473, 1969.
- 53 VELTRI, R. D, BREINAN, E. M, GALASSO, F. S. *Journal of Materials Science*, v.14, p.3000,1979.
- 54 WRIGHT, A. C. Properties and applications of glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, v.129, p.123, 1990.
- 55 YINNON, H, UHLMANN, D. R. Application of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetic in glasses-forming liquids (part I). *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 54, p.253-275, 1983.