



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS  
E FERROFOSFATOS UTILIZADOS COMO MEIO PARA  
IMOBILIZAÇÃO DE  $U_3O_8$**

**LUCIANA GHUSSN**

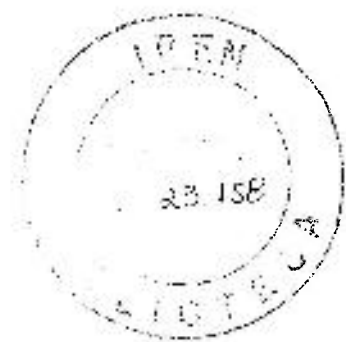
**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Dr. José Roberto Martinelli**

**São Paulo  
2005**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS E  
FERROFOSFATOS UTILIZADOS COMO MEIO PARA  
IMOBILIZAÇÃO DE  $U_3O_8$**

**LUCIANA GHUSSN**



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

Orientador:  
Dr. José Roberto Martinelli

Dedico este trabalho aos meus pais, João e Mirna, e ao meu irmão, Roberto por me darem tanto amor sempre.

Ao Gustavo, minha estrela guia.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. José Roberto Martinelli pela orientação, sem o qual esse trabalho não poderia ser realizado, pela amizade e pela liberdade dada para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Lic. Diego Osvaldo Russo, pela orientação, profissionalismo, paciência, competência, dedicação e pelas inúmeras conversas durante o período que estive no Centro Atômico Bariloche.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP e ao Centro Atômico Bariloche, CAB/CNEA-Argentina, pela oportunidade de desenvolver este estudo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

À AIEA pelo apoio concedido.

Ao Dr. Miguel Oscar Prado que teve importância fundamental para o desenvolvimento do trabalho realizado no CAB, pelas conversas, explicações, discussões e por ser uma pessoa tão especial e integra.

Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka e à Profa. Dra. Sonia Regina Homem de Melo Castanho pelas conversas e explicações.

Ao Dr. Signo Tadeu dos Reis pelas inúmeras explicações, pela amizade e o carinho em todos os momentos.

Ao Dr. Ricardo Mendes Leal Neto por estar sempre disposto a colaborar, pelas instruções e pelos sábios conselhos em momentos certos.

Aos colegas da División de Materiales Nucleares Dr. Arturo Bevillaqua, Arturo Domingo Heredia, Dr. Diego Rodriguez, Jorge Menguini, Mario Sterba, Miguel Sanfilipo,

Patricia Mateus e Simon Prastalo, não somente pela contribuição no trabalho, mas também pelo carinho.

Aos colegas do grupo LAVICOM, Dr. Carlos Renato Rambo, Dr. Frank Ferrer Sene, Dr. Marcelo José Carbonari e Dr. José Mario Prizon.

À Dra. Claudia Lamas, Comisión Chilena de Energía Nuclear, Centro Nuclear la Reina, Depto. de Aplicaciones Nucleares, pela realização dos ensaios VHT.

À Ms. Marycel Cotrim pelas análises de ICP.

À CBMM pela doação de óxido de nióbio e à ALCOA pela doação de alumina, utilizados neste trabalho.

A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização das amostras realizadas no IPEN: Eng. Sandra Cunha e Dra. Eliana Aricó (Infravermelho), Dr. Reginaldo Muccilo (DRX), Nildemar A. M. Messias, Celso V. Moraes, René Oliveira e Glauson A. Machado (MEV), Dr. Nelson e Eng. Marilene (DRX), Dra. Ivana C. Cosentino (porosimetria), Dra. Ana Helena A. Bressiani (Isomet)

Aos meus amigos Fernando Goldenstein, Mauro Quandt Monteiro, Mirela Martins da Cunha e Sérgio Mascarenhas Santos, por serem verdadeiros amigos.

Aos amigos que conheci no IPEN, Claudemir José Papini, Valter Ussui, Valéria de Sá, Juliana Marchi e Deiby Santos Gouvêa.

A todos os outros amigos da cerâmica, do IPEN e do Instituto de Física.

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

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS E FERROFOSFATOS UTILIZADOS COMO MEIO PARA IMOBILIZAÇÃO DE $U_3O_8$

Luciana Ghussn

## RESUMO

Vidros niobofosfatos e ferrofosfatos foram produzidos a partir da mistura e fusão de compostos inorgânicos em fornos elétricos e de microondas. A durabilidade química dos vidros niobofosfatos produzidos pelos dois processos foi comparada, apresentando resultados equivalentes. Testes de lixiviação foram também realizados para comparar a durabilidade química entre vidros monolíticos e sinterizados. Para vidros niobofosfatos produzidos em fornos elétricos, as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, assim como o parâmetro de Hrubý e a energia de ativação para cristalização foram determinados a partir das curvas das análises térmicas diferenciais. Os vidros niobofosfatos são termicamente mais estáveis ( $K_H=0,82\pm0,04$ ) comparados aos vidros ferrofosfatos ( $K_H=0,42\pm0,03$ ). Vidros foram sinterizados a partir de partículas com diferentes distribuições de tamanhos e temperaturas de sinterização na faixa de 720°C a 800°C para niobofosfatos e 530°C a 680°C para ferrofosfatos. O processo de sinterização foi adequado, pois obteve-se vidros com composição  $37P_2O_5-23K_2O-40Nb_2O_5$  com taxa de lixiviação de  $10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , 99% de densidade relativa e sem a presença de fases cristalinas. Estes vidros somente se cristalizam durante o re-aquecimento a temperaturas acima de 800°C formando duas fases identificadas como  $KNb_3O_8$  e  $K_3NbP_2O_9$ . As energias de ativação para cristalização são  $496\pm7 \text{ kJ/mol}$  e  $513\pm14 \text{ kJ/mol}$ . A densificação dos vidros niobofosfatos é superior em relação aos vidros ferrofosfatos. A taxa de lixiviação dos vidros sinterizados que apresentam porosidade aberta é superior a dos vidros monolíticos. Este efeito foi atribuído a um aumento da área superficial associada aos poros abertos, requerendo uma correção do valor da área superficial utilizada para o cálculo da taxa de dissolução. Foi proposto um modelo para esta correção baseado na área superficial de poros esféricos. Os valores da taxa de lixiviação para os vidros ferrofosfatos sinterizados, mesmo após essa correção, são maiores que dos vidros monolíticos.  $U_3O_8$  foi misturado a vidros na forma de pó e refundido para se obter blocos monolíticos, ou sinterizado. Vidros niobofosfatos com adição de  $U_3O_8$  foram sinterizados a 770°C, obtendo-se uma densidade relativa de 97%, com taxas de lixiviação da ordem de  $10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ .

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NIOBIUM AND IRON PHOSPHATE GLASSES FOR $U_3O_8$ IMMOBILIZATION.

Luciana Ghussn

## Abstract

Niobium and iron phosphate glasses were produced by melting inorganic compound mixtures in electric furnaces and microwave ovens. The chemical durability was compared among niobium phosphate glasses produced by both processes, and equivalent results were obtained. Leaching tests were also performed to compare the chemical durability among monolithic glass blocks and sintered glasses. The glass transition, crystallization and melting temperatures as well the Hruby parameter ( $K_H$ ) and the activation energy for crystallization were determined from differential thermal analysis of niobium phosphate glasses produced in electric furnaces. Niobium phosphate glasses are thermally more stable ( $K_H=0.82\pm0.04$ ) than iron phosphate glasses ( $K_H=0.42\pm0.03$ ). Sintered glasses were produced from particles with different particle size distributions and sintering temperatures in the range of 720 - 800°C for niobium phosphate and 530 – 680°C for iron phosphate glasses. The sintering process was suitable because a glass with composition  $37P_2O_5-23K_2O-40Nb_2O_5$  showing leaching rate of  $10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , 99% of the monolithic density and none crystalline phases was obtained. This glass only crystallizes itself after re-heating at temperatures above 800°C, showing two crystalline phases identified as  $KNb_3O_8$  e  $K_3NbP_2O_9$ . The activation energies for crystallization are  $496 \pm 7 \text{ kJ/mol}$  and  $513 \pm 14 \text{ kJ/mol}$ . Niobium phosphate sintered glasses are better densified than sintered iron phosphate glasses. The leaching rate of sintered glasses that show open porosity is higher than monolithic glass blocks. This effect is related to an increase of the surface area associated to open porous and, a correction of the value of the surface area used to calculate the leaching rate is required. A model was proposed based on the surface area of spherical porous to take in account that effect. Even after correcting the surface area, the leaching rates of sintered iron phosphate glasses are higher than the ones for monolithic glass blocks.  $U_3O_8$  was mixed to glass powders and re-melted to produce monolithic glass blocks and sintered glasses. Niobium phosphate glasses containing  $U_3O_8$  were sintered at 770°C, reaching 97% of the monolithic density, and leaching rates of  $10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ .

## SUMÁRIO

|       |                                                                         |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....                                                         | 1  |
|       | Objetivo .....                                                          | 4  |
| 1.1   | Vidros .....                                                            | 5  |
| 1.2   | Crêterios para formação de vidros .....                                 | 8  |
| 1.2.1 | Vidros fosfatos.....                                                    | 10 |
| 1.2.2 | Propriedades e aplicações dos vidros fosfatos .....                     | 14 |
| 1.2.3 | Vidros niobofosfatos.....                                               | 15 |
| 1.3   | Obtenção de vidros.....                                                 | 16 |
| 1.3.1 | Obtenção de vidros utilizando microondas .....                          | 17 |
| 1.4   | Devitrificação ou cristalização dos vidros .....                        | 20 |
| 1.4.1 | Nucleação .....                                                         | 20 |
| 1.4.2 | Crescimento de cristais .....                                           | 24 |
| 1.5   | Rejeitos radioativos .....                                              | 25 |
| 1.5.1 | Rejeitos radioativos de alta atividade .....                            | 27 |
| 1.5.2 | O reator do IPEN .....                                                  | 28 |
| 1.6   | Imobilização de rejeitos em matriz vítreas.....                         | 28 |
| 1.7   | Sinterização.....                                                       | 30 |
| 1.7.1 | Sinterização por fluxo viscoso.....                                     | 31 |
| 2     | MATERIAIS E MÉTODOS .....                                               | 34 |
| 2.1   | Síntese dos vidros.....                                                 | 34 |
| 2.1.1 | Fusão em forno de microondas.....                                       | 34 |
| 2.1.2 | Fusão em forno elétrico.....                                            | 35 |
| 2.1.3 | Recozimento .....                                                       | 35 |
| 2.1.4 | Composições selecionadas .....                                          | 36 |
| 2.1.5 | Caracterização .....                                                    | 38 |
| 2.1.6 | Moagem .....                                                            | 43 |
| 2.1.7 | Distribuição de tamanho de partículas .....                             | 43 |
| 2.1.8 | Cristalização volumétrica e superficial .....                           | 44 |
| 2.1.9 | Sinterização .....                                                      | 44 |
| 3     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                             | 46 |
| 3.1   | Obtenção de vidros por meio de fusões em fornos de microondas.....      | 46 |
| 3.1.1 | Comparação entre vidros produzidos em microondas e forno elétrico ..... | 50 |

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.2 Avaliação da contaminação com Al .....                                | 53  |
| 3.2 Parâmetro de Hruby e taxa crítica de resfriamento .....                 | 55  |
| 3.3 Nucleação e cristalização.....                                          | 58  |
| 3.4 Vidros contendo US .....                                                | 64  |
| 3.5 Sinterização.....                                                       | 65  |
| 3.5.1 Sinterização do vidro Nb40.....                                       | 66  |
| 3.5.2 Sinterização de vidro Fe40.....                                       | 71  |
| 3.5.3 Sinterização de vidros Nb40 e Fe40 com adição de $U_3O_8+SiO_2$ ..... | 76  |
| 3.6 Durabilidade química .....                                              | 84  |
| 3.6.1 Durabilidade química de vidros Nb40 e Fe40.....                       | 84  |
| 3.6.2 Durabilidade química de vidros com adição de US.....                  | 91  |
| 3.6.3 Durabilidade química para vidros sinterizados .....                   | 94  |
| 4 CONCLUSÕES .....                                                          | 98  |
| Trabalhos futuros.....                                                      | 100 |
| 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                           | 101 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1: Grupo 1 – Composição nominal em mol% e temperaturas utilizadas para fusão e recozimento.....                                                                                     | 37 |
| TABELA 2: Grupo 2 – Composição nominal em mol% e temperatura utilizada para fusão e recozimento.....                                                                                       | 37 |
| TABELA 3: Grupo 3 - Composição nominal em mol%. ....                                                                                                                                       | 38 |
| TABELA 4 - Temperaturas medidas com pirômetro óptico em função da composição. ...                                                                                                          | 48 |
| TABELA 5 – Taxa de dissolução (TD) para vidros produzidos em fornos de microondas e elétricos com diferentes teores de BaO e PbO. ....                                                     | 50 |
| TABELA 6 - Taxas de dissolução (TD) para vidros obtidos a partir da fusão em fornos de microondas e elétrico. ....                                                                         | 51 |
| TABELA 7 - Composição dos vidros após fusão determinada por EDS, para cinco diferentes amostras. ....                                                                                      | 54 |
| TABELA 8 - Composição dos vidros após fusão determinada por EDS, onde exclui-se o teor de Al. Os valores apresentados estão em mol %. ....                                                 | 55 |
| TABELA 9 - Temperaturas e intervalos de tempo utilizados para induzir a cristalização superficial em vidros Nb40.....                                                                      | 59 |
| TABELA 10 - Velocidades de crescimento ( $v$ ) e densidade superficial de núcleos ( $N_s$ ) para as fases $\alpha_1$ e $\alpha_2$ em diferentes temperaturas.....                          | 60 |
| TABELA 11 - Valores de densidade de sítios de nucleação para diferentes fases e vidros. ....                                                                                               | 61 |
| TABELA 12: Valores de energia de ativação para cristalização $E_{AC}$ . ....                                                                                                               | 63 |
| TABELA 13 – Valores de densidades das pastilhas de vidros Nb40 sinterizadas a diferentes temperaturas para distribuições granulométricas com diferentes tamanhos médio de partículas. .... | 66 |

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 14 - Valores de densidades das pastilhas de vidros Fe40 sinterizadas a diferentes temperaturas para distribuições granulométricas com diferentes tamanhos médio de partículas..... | 72 |
| TABELA 15 - Valores de densidade calculados pela regra das misturas, para mescla de pós de vidros com US. ....                                                                            | 79 |
| TABELA 16 - Densidades das pastilhas Nb40+US sinterizadas a diferentes temperaturas para pós com tamanho médio de partículas de 7 e 37 $\mu\text{m}$ . ....                               | 80 |
| TABELA 17 – Densidade das pastilhas FE40+US sinterizadas em diferentes temperaturas.....                                                                                                  | 83 |
| TABELA 18 – Taxa de dissolução em diferentes pHs para vidros monolíticos e sinterizados, após imersão em soluções à 90 °C, durante 14 dias.....                                           | 85 |
| TABELA 19 – Taxa de dissolução para vidros Nb40+US em soluções com diferentes pH, após imersão durante 14 dias, a 90°C. ....                                                              | 92 |
| TABELA 20 - Taxa de dissolução para os vidros Fe40+US em soluções com diferentes pH, após imersão durante 14 dia, a 90°C. ....                                                            | 92 |
| TABELA 21 – Massa (M) presente nas soluções de lixiviação (50 mL) determinadas por ICP e taxa de dissolução para os elementos P (TD <sub>P</sub> ) e K (TD <sub>K</sub> ). ....           | 93 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1 – Distribuição da produção de energia no mundo e no Brasil [1].....                                                                                                                                                         | 1  |
| FIGURA 2 - Analogia bidimensional esquemática, segundo Zachariasen, para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida do cristal com composição $A_2O_3$ e (b) a rede caótica do vidro de mesma composição [9,13]..... | 5  |
| FIGURA 3 - Relação entre os estados sólido, líquido e vítreo [9].....                                                                                                                                                                | 6  |
| FIGURA 4 – Difratoograma de um material líquido, vítreo e cristalino. ....                                                                                                                                                           | 7  |
| FIGURA 5 – Esquema da estrutura tetraédrica para: vidros (a) silicato e (b) fosfato [19]. ....                                                                                                                                       | 11 |
| FIGURA 6 - Esquema da estrutura de um vidro fosfato com a adição de cátions modificadores [19].....                                                                                                                                  | 12 |
| FIGURA 7 – Representação dos sítios $Q^n$ do grupo dos fosfatos [19]. ....                                                                                                                                                           | 12 |
| FIGURA 8 - Representação de um tetraedro: a) ultrafosfato e b) metafosfato. ....                                                                                                                                                     | 13 |
| FIGURA 9 - Esquema da estrutura tipo polimérica de metafosfatos ( $PO_3^-$ ) com cátions $Pb^{2+}$ interligando duas cadeias poliméricas através de oxigênios não ligados. ....                                                      | 14 |
| FIGURA 10 - Representação esquemática da estrutura de um vidro contendo íons de Nb e P como formadores [35]. ....                                                                                                                    | 16 |
| FIGURA 11 – Espectro eletromagnético mostrando as regiões para cada faixa de frequência.....                                                                                                                                         | 17 |
| FIGURA 12 - Interação das microondas com diferentes materiais.....                                                                                                                                                                   | 18 |
| FIGURA 13 - Esquema representando a polarização das moléculas de água devido à ação de um campo elétrico.....                                                                                                                        | 18 |
| FIGURA 14 - Variação das energias livres volumétrica, superficial e total em função do raio do embrião.....                                                                                                                          | 22 |
| FIGURA 15 – Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura [10].....                                                                                                                            | 25 |
| FIGURA 16 – Curva dilatométrica para um material vítreo genérico, onde $dL/L_0$ é a variação linear do conjunto.....                                                                                                                 | 40 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 17 – Recipiente utilizado para ensaios VHT. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 43 |
| FIGURA 18: Diagrama composicional para amostras obtidas em fornos de microondas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 47 |
| FIGURA 19 - Espectros de FTIR obtidos para amostras dispersas em KBr de vidros fosfatos com diferentes concentrações de nióbio. ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 49 |
| FIGURA 20 – Taxa de dissolução para vidros do grupo 1, após teste a 90°C, em pH 7 durante 14 dias. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 50 |
| FIGURA 21 - Análise térmica diferencial para o vidro Nb40 produzido em fornos de microondas e elétrico. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 52 |
| FIGURA 22 – Espectro de FTIR para pós de vidros Nb40 produzidos em fornos de microondas e elétrico dispersos em óleo mineral. ....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 52 |
| FIGURA 23 – Espectro de FTIR para pós de vidros Nb40 produzidos em fornos de microondas e elétrico dispersos em KBr. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 53 |
| FIGURA 24 - Vidro Nb40 onde os pontos marcados com X são referentes aos locais onde foram realizadas análises de EDS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 54 |
| FIGURA 25: Curvas de ATD para os vidros (a) Nb40 monolítico e (b) Fe40 monolítico. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 55 |
| FIGURA 26 - Curvas ATD para o vidro Nb40 com diferentes taxas de resfriamento. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 56 |
| FIGURA 27 - Curva de ATD para o vidro Fe40 resfriado a 10°C/min. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 57 |
| FIGURA 28 - Curva experimental de resfriamento de um vidro borossilicato, com dimensões de 30 cm de diâmetro e 74 cm de altura, onde (1) é a curva no centro do bloco e (2) na superfície a meia altura, para um recipiente não isolante térmico; (3) é a curva no centro do bloco e (4) na superfície a meia altura, de um recipiente recoberto com isolante térmico. Figura extraída da referência [4]. .... | 58 |
| FIGURA 29 - Micrografia da superfície do vidro Nb40 após tratamento térmico a 838°C durante 17 h. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 59 |
| FIGURA 30 - Taxa de crescimento de cristais em função do inverso da temperatura para as fases (■) $\alpha_1$ e (●) $\alpha_2$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 62 |

|                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 31 – Gráfico de $\ln(b/Tp^2)$ em função de $1/Tp$ , para os vidros (a) Nb40 e (b) Fe40. ....                                                                                           | 62 |
| FIGURA 32 - Difratoograma de raios X para amostras de vidros Nb40 após tratamento térmico a 972°C/4 h.....                                                                                    | 63 |
| FIGURA 33 – Difratometria de raios X para vidros Nb40+20US e Fe40+20US. ....                                                                                                                  | 64 |
| FIGURA 34 – Análises dilatométricas para os vidros (a) Nb40, (b) Nb40+20US, (c) Fe40 e (d) Fe40+20US. ....                                                                                    | 65 |
| FIGURA 35 - Vidro Nb40 sinterizado a diferentes temperaturas, para distribuições granulométricas com tamanho médio de partícula de (◇) 7 µm, (□) 15 µm, (○) 26 µm, (Δ) 37 µm e (+) 59 µm..... | 67 |
| FIGURA 36 - Micrografias do vidro Nb40 sinterizados à (a) 750°C/1h, (b) 774°C/1h, (c) e (d)795°C/1h.....                                                                                      | 68 |
| FIGURA 37 - Distribuição do tamanho de partículas com tamanho médio de 15 µm. ....                                                                                                            | 69 |
| FIGURA 38 – Imagens da pastilha de vidro Nb40 durante aquecimento em forno elétrico em diferentes temperaturas.....                                                                           | 70 |
| FIGURA 39 - Variação da área superficial em função da temperatura para o vidro Nb40. ....                                                                                                     | 70 |
| FIGURA 40: Difratoograma de raios X para um vidro Nb40 sinterizado a 795 °C/12 h. ....                                                                                                        | 71 |
| FIGURA 41 - Distribuição do tamanho de partículas para vidros Fe40 com tamanho médio de partículas de 32 µm. ....                                                                             | 72 |
| FIGURA 42 - Densidade relativa de vidros Fe40 sinterizados a diferentes temperaturas, com tamanho médio de partícula de (□) 7 µm e (◇) 32µm. ....                                             | 73 |
| FIGURA 43 - Imagens da pastilha de vidro Fe40 durante aquecimento em forno elétrico em diferentes temperaturas.....                                                                           | 73 |
| FIGURA 44 - Variação da área superficial da amostra em função da temperatura para o vidro Fe40. ....                                                                                          | 74 |
| FIGURA 45 - Difratoograma de raios X para Fe40 sinterizado a 676 °C/1 h.....                                                                                                                  | 75 |
| FIGURA 46 - Micrografias para o vidro Fe40 sinterizado a 676°C/1h. ....                                                                                                                       | 75 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 47 - ATD e TG para $U_3Si_2$ aquecido a $10^\circ C/min.$ até $1020^\circ C$ .                                                                                                                                                                                                                                              | 77 |
| FIGURA 48 - Distribuição do tamanho de partículas e micrografias para o siliceto de urânio (a) sem calcinar e (b) calcinado a $1020^\circ C/2\ h$ .                                                                                                                                                                                | 78 |
| FIGURA 49 - Distribuição do tamanho de partícula e micrografia de $U_3Si_2$ calcinado e moído.                                                                                                                                                                                                                                     | 79 |
| FIGURA 50 - Densidade relativa de ( $\square$ ) Nb40+10US, ( $\circ$ ) Nb40+15US e ( $\diamond$ ) Nb40+20US para pós com tamanho médio de partículas de $7\ \mu m$ .                                                                                                                                                               | 81 |
| FIGURA 51 - Densidade relativa de ( $\square$ ) Nb40+10US, ( $\circ$ ) Nb40+15US e ( $\diamond$ ) Nb40+20US para pós com tamanho médio de partículas de $37\ \mu m$ .                                                                                                                                                              | 81 |
| FIGURA 52 – Micrografias do vidro Nb40+20US sinterizado a $770^\circ C/1\ h$ .                                                                                                                                                                                                                                                     | 82 |
| FIGURA 53 – Micrografias para os vidros (a) VSG8 e (b) VSR sinterizados com adição de US [84].                                                                                                                                                                                                                                     | 82 |
| FIGURA 54 – Densidades relativas das pastilhas sinterizadas em função da temperatura de sinterização para ( $\square$ ) Fe40+10US, ( $\circ$ ) Fe40+15US e ( $\diamond$ ) Fe40+20US.                                                                                                                                               | 83 |
| FIGURA 55 - Vidro Nb40 após teste de lixiviação em soluções a $90^\circ C$ , durante 7 dias com diferentes pH, (a) pH 2, (b) pH 7, (c) pH 12.                                                                                                                                                                                      | 87 |
| FIGURA 56 - Amostra de vidro Nb40 polida com pasta de diamante de $6\ \mu m$ . (a) vidro polido, sem ataque; (b) após 7 dias de imersão em solução, a $90^\circ C$ , com pH12, (c) e (d) após 14 dias de imersão em solução, a $90^\circ C$ , com pH 12; (e) e (f) após 28 dias de imersão em solução, a $90^\circ C$ , com pH 12. | 88 |
| FIGURA 57 - Variação do pH da solução aquosa durante o teste de lixiviação para a amostra Nb40 produzida em forno elétrico.                                                                                                                                                                                                        | 89 |
| FIGURA 58 – Vidro Nb40 (a) antes do teste de lixiviação, (b) após o teste VHT a $130^\circ C$ e (c) após o teste VHT a $200^\circ C$ .                                                                                                                                                                                             | 90 |
| FIGURA 59 – Difractometria de raios X para amostra Nb40 após teste VHT à $200^\circ C$ . Linha preta, antes do teste e linha verde após o teste VHT.                                                                                                                                                                               | 90 |
| FIGURA 60 – Amostras de vidro ferrofosfato $60P_2O_5-40Fe_2O_3$ (a) antes e (b) após o ensaio VHT a $130^\circ C$ durante 7 dias.                                                                                                                                                                                                  | 91 |

|                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 61 – Representação dos poros presentes na superfície de pastilhas de vidros sinterizados.....                                                             | 94 |
| FIGURA 62 – Valores de taxas de dissolução para vidros Fe40 sinterizados a diferentes temperaturas ( $\square$ ) sem correção e ( $\diamond$ ) com correção..... | 96 |

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 40 anos, a energia nuclear aumentou a sua participação na produção total de energia elétrica partindo de um valor extremamente pequeno, 0,1%, para um valor substancial de 16%, tornando-se a terceira maior fonte utilizada no mundo [1].

As usinas term nucleares são alternativas menos poluentes que permitem a obtenção de grandes quantidades de energia elétrica em pouca área construída e a instalação de usinas perto dos centros consumidores, reduzindo o custo de transmissão de energia.

Em 2002 havia no mundo 438 usinas term nucleares em operação, distribuídas em 34 países, e 31 em construção [2]. No Brasil, 93,5% da energia consumida é gerada por usinas hidrelétricas e somente 3,0% é gerada nas usinas nucleares Angra 1 e Angra 2. A FIGURA 1 mostra a distribuição das fontes de energia elétrica no mundo e no Brasil [3].



FIGURA 1 – Distribuição da produção de energia no mundo e no Brasil [1].

Além dos reatores utilizados nas usinas nucleares para geração de energia elétrica, há ainda os reatores destinados a pesquisas e produção de radioisótopos para fins farmacêuticos e industriais.

Em ambos os casos há a geração de rejeitos radioativos. Estes rejeitos são produzidos em todos os estágios do ciclo do combustível nuclear, desde a mineração do urânio até o descomissionamento dos reatores nucleares.

Os rejeitos radioativos são materiais que não podem ser reaproveitados, que contêm substâncias radioativas em quantidades tais que não podem ser tratadas como lixo comum. São classificados em categorias distintas: rejeitos de baixa, média ou alta atividade (segundo o nível de radioatividade) e de curta, média ou longa duração (segundo o tempo de vida ativa).

Os rejeitos de baixa atividade, mas de longa duração, são originados no processamento do minério de urânio; rejeitos de baixa atividade e curta duração vêm de materiais e equipamentos que foram contaminados durante a operação das instalações nucleares como luvas, plásticos e vestimentas de proteção. Os rejeitos de baixa e média atividade são compactados dentro de tambores de aço e armazenados em depósitos apropriados, geralmente localizados em anexo ou nas próprias instalações.

Os combustíveis queimados em reatores são rejeitos de alta atividade e longa duração, com meia-vida que podem chegar a dezenas de milhares de anos, o que torna o destino a ser dado a eles muito importante. Uma maneira segura de isolamento destes rejeitos é adicioná-los a um material que permaneça inerte durante o tempo necessário para que haja o decaimento dos elementos radioativos a níveis que não ofereçam riscos ao homem e ao meio ambiente e armazená-los em recintos apropriados.

Uma solução para o destino dos rejeitos radioativos vem sendo buscada por países que utilizam a energia nuclear. Nos Estados Unidos, por exemplo, já foi selecionado um local (Yucca Mountain, no Estado de Nevada) para depósito permanente dos rejeitos gerados pelas 104 usinas nucleares atualmente em operação no país. No caso particular do Brasil, a estrutura geológica é favorável à adoção de armazenamento subterrâneo dos rejeitos acondicionados em materiais devidamente preparados para esse fim.

Uma política nacional sobre o reprocessamento destes elementos combustíveis para reaproveitamento do plutônio e do urânio restante ainda não está definida. Não há, portanto, previsão sobre a gestão destes rejeitos.

Os locais de estocagem dos rejeitos de alta radioatividade das usinas de Angra dos Reis são as suas próprias instalações. A piscina de Angra 1, localizada fora do reator, pode armazenar os rejeitos durante os 40 anos de atividade previstos. Para a usina de Angra 2, foi construída uma piscina dentro do reator com capacidade para armazenar os rejeitos produzidos por metade de sua vida útil, ou seja, 20 anos. Ambas mantêm os resíduos submersos a mais de dez metros de profundidade, sendo utilizada água para

blindagem. Ainda não há, no Brasil, um local escolhido para o depósito definitivo dos rejeitos nucleares, permanecendo em depósitos interinos. Os rejeitos radioativos de meia-vida longa produzidos pelo reator de pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) estão sendo estocados na piscina do próprio reator.

Os materiais apropriados para a imobilização de rejeitos radioativos de alta atividade e meia-vida longa devem ser sólidos, apresentar alta durabilidade química, boa estabilidade à radiação e resistência mecânica [4,5].

Fases vítreas são termodinamicamente instáveis quando comparadas a materiais cristalinos, mas vidros naturais, como rochas obsidianas e vidros basálticos, são conhecidos por permanecerem no meio ambiente por milhões de anos sem que haja modificações em suas estruturas. Vidros são materiais que atendem os requisitos necessários para a imobilização de rejeitos radioativos de alta atividade e a vitrificação é hoje um dos principais processos utilizados em escala industrial para este propósito. O grande interesse em imobilizar rejeitos radioativos usando matrizes vítreas é sua alta resistência à corrosão e a capacidade de reter uma fração relativamente grande de actínídeos de meia-vida longa [6].

Os mecanismos de corrosão de vidros são bem conhecidos, prevendo que determinados vidros contendo rejeitos radioativos serão resistentes à corrosão por milhões de anos e, se houver corrosão, uma fração muito grande de actínídeos de meia-vida longa ainda permanecerá retida no vidro [6].

No presente trabalho, um novo meio vítreo é avaliado para a imobilização de urânio (principal elemento presente nos rejeitos radioativos) como uma alternativa para imobilização definitiva de rejeitos originados de combustíveis nucleares queimados.

Buscou-se obter uma matriz com boa durabilidade química que não se devitrifique durante os processos de resfriamento e sinterização adequados para a imobilização de urânio.

### **Objetivo**

O objetivo deste trabalho é obter vidros niobofosfatos por meio de fusões em fornos de microondas e em fornos elétricos, comparar suas durabilidades químicas, realizar uma comparação das propriedades e características entre vidros niobofosfatos e ferrofosfatos e desenvolver um processo simples para imobilizar  $U_3O_8$  em blocos sólidos ou por sinterização que atenda às exigências internacionalmente aceitas para seu armazenamento em repositórios geológicos profundos.

## 1.1 Vidros

Entre as questões ainda não completamente esclarecidas pela ciência está o entendimento do estado vítreo. Os arranjos atômicos e moleculares nos vidros são similares aos dos líquidos, no entanto mais compactos. A questão se restringe à definição de onde e por que termina o estado líquido e inicia o estado vítreo [7].

Uma tentativa de definição é considerar os vidros como sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea [8]. Os vidros não têm um ponto de fusão definido e não apresentam ordem estrutural de longo alcance, como os cristais. Como os líquidos, os vidros fluem quando estão sob tensão e são isotrópicos [9]. A FIGURA 2 mostra um esquema bidimensional de uma estrutura ordenada representando um cristal e uma estrutura desordenada, semelhante à de um vidro [9].

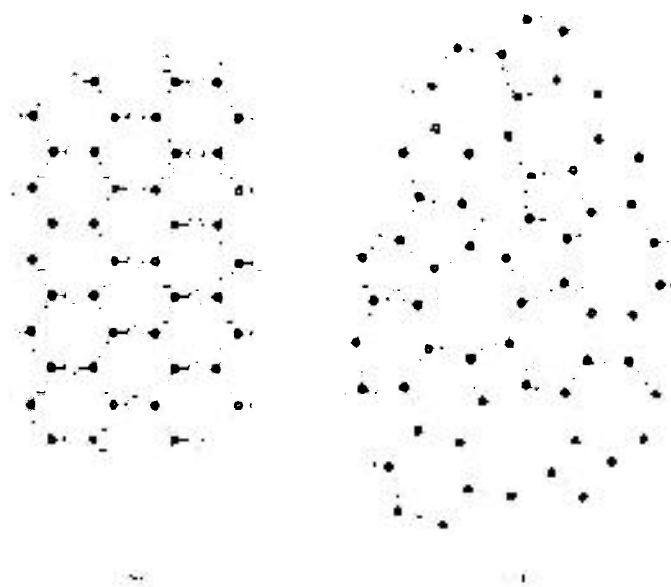


FIGURA 2 - Analogia bidimensional esquemática, segundo Zachariasen, para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida do cristal com composição  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e (b) a rede caótica do vidro de mesma composição [9,13].

Para a formação de vidros é necessário que um líquido seja resfriado até o estado sólido sem cristalizar-se. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem

por uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea, na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas. Na FIGURA 3 é mostrada a variação do volume específico com a taxa de resfriamento para explicar esse fenômeno.

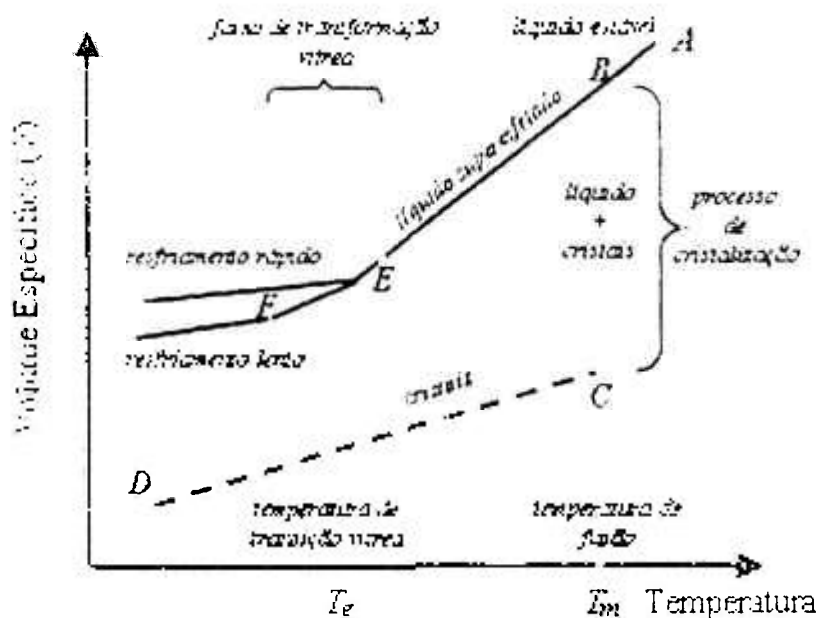


FIGURA 3 - Relação entre os estados sólido, líquido e vítreo [9].

Considerando o resfriamento e partindo do ponto A, observa-se a diminuição constante do volume ao longo da linha AB. Se a taxa de resfriamento favorecer, a cristalização irá ocorrer quando o líquido passar pela temperatura de solidificação -  $T_s$  ( $T_s \equiv$  temperatura de fusão -  $T_f$ ) e conseqüentemente haverá uma mudança brusca de volume (linha BC). Em seguida, o sólido se contrai ao longo de CD à medida que o resfriamento prossegue. Mas, se a velocidade de resfriamento for suficientemente rápida, o líquido não se cristaliza em  $T_s$  e segue uma trajetória de líquido super-resfriado ao longo da linha BE, a qual é uma continuação de AB. Em uma certa temperatura  $T_g$ , o gráfico volume-temperatura apresenta uma mudança significativa em sua inclinação, continuando quase paralelo à linha a linha CD, referente ao estado cristalino.  $T_g$  é chamada de temperatura de transição vítrea e somente a temperaturas inferiores a  $T_g$  o material é chamado de vidro. A localização do ponto E, ou seja, o ponto correspondente a  $T_g$  varia com a taxa de resfriamento, pois quanto mais lento for o resfriamento, maior será o tempo disponível para as reacomodações estruturais e  $T_g$  se aproxima de F. Em  $T_g$ , a viscosidade do vidro é

muito alta, ao redor de  $10^{13}$  poise, sendo que à viscosidades inferiores a essa, o vidro apresenta rigidez de sólido.

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização estrutural capaz de diferenciar um sólido cristalino de um material amorfo. Quando um feixe de raios X incide em um cristal há uma difração do feixe como ocorre quando um feixe de luz incide em uma rede de difração, devido à periodicidade estrutural. pois as distâncias interatômicas são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X. Sendo assim, quando um feixe de raios X incide com um ângulo determinado, o padrão de difração obtido é constituído por linhas de interferência. Quando essa radiação é incidida num vidro, a ausência de periodicidade na rede impede que um padrão de difração com picos discretos seja formado, e ao invés de linhas de interferência definidas, aparecem bandas difusas [10].

Na FIGURA 4 é mostrado, como exemplo, os difratogramas de um líquido, de um material cristalino e de um material amorfo (vidro).

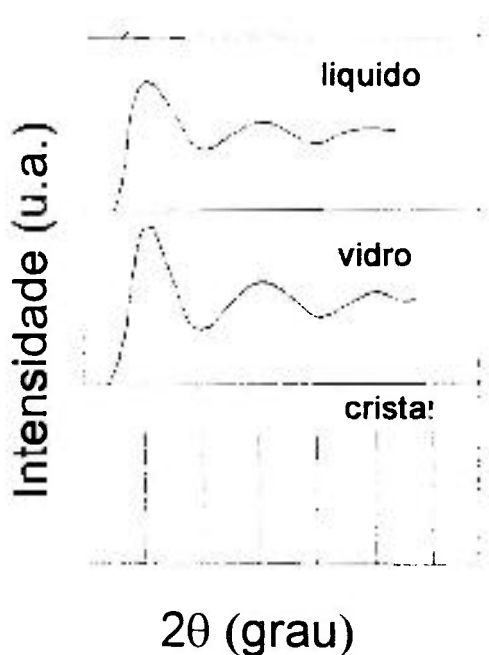


FIGURA 4 – Difratograma de um material líquido, vítreo e cristalino.

Do ponto de vista termodinâmico sabe-se que os vidros possuem configurações de equilíbrio metaestável com energia livre de Gibbs menor que dos líquidos e maior que a de um cristal de mesma composição. Sendo assim, todo vidro tende à estabilidade. Este

processo de transformação de fase é controlado pelos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais.

## 1.2 Critérios para formação de vidros

A primeira proposta para interpretar de forma cristaloquímica o fenômeno de vitrificação foi proposta por Goldschmidt em 1929 [11]. De acordo com seu critério, a razão entre o raio do ânion e do cátion com o qual está coordenado deve ser entre 0,2 e 0,4, que é o intervalo correspondente às coordenações triangulares e tetraédricas. Existem exceções para este critério, como é o caso do óxido de berílio, que apresenta razão entre raios atômicos neste intervalo e não forma vidros, e outros óxidos, que apesar de apresentarem essa razão inferior a 0,2, formam vidros.

Um segundo critério foi proposto por Plumat [12] que se baseou na relação entre os raios do cátion e do ânion, considerando também a relação da valência desses íons. Este critério permite classificar simultaneamente óxidos, halogênios, sulfatos e outros.

Em 1932, Zachariasen estabeleceu algumas regras empíricas para explicar a estrutura dos óxidos vítreos [13]. Segundo estas regras, para que um óxido com fórmula geral  $A_mO_n$  forme um vidro é necessário que:

- o número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno.
- cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions no máximo.
- as estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces.
- cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

As três primeiras condições permitem que seja formada uma rede livre de orientação e a quarta condição assegura que essa rede possa se estender tridimensionalmente.

De acordo com essas considerações, Zachariasen classificou como óxidos formadores de vidros:  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $P_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  e  $Al_2O_3$ . Considerando a relação cátion-oxigênio, os óxidos de fórmula  $M_2O$  e  $MO$  (onde M representa o metal modificador), contrariam as regras de Zachariasen. Os óxidos  $M_2O_3$  formariam vidros se a distribuição ou configuração dos átomos de oxigênio formar triângulos em torno de cada átomo metálico. Para os óxidos do tipo  $MO_2$  e  $M_2O_5$ , é

necessário que os átomos de oxigênio ocupem posições nos vértices de tetraedros em torno de cada átomo M para viabilizar a formação da rede vítrea.

Outras teorias foram também propostas para explicar a formação de vidros. Hägg [14] considerou que não há necessidade de um número de coordenação específico para o cátion formador de vidros, mas ânions grandes e complexos aniônicos irregulares devem estar presentes. Essas estruturas tendem a formar cadeias que também seriam estruturas vítreas. Sun, em 1947, [15] considerou que a energia de ligação entre os cátions formadores e os átomos de oxigênio vizinhos é importante para a classificação dos óxidos. Os formadores apresentam energias de ligação superiores a 80 Kcal/mol, os intermediários, entre 60 Kcal/mol e 80 Kcal/mol e os modificadores com energias menores que 60 Kcal/mol. O critério de Sun apresenta algumas exceções, como, por exemplo, no caso do  $\text{As}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , que apresentam energia de ligação de 65 Kcal/mol e 66 Kcal/mol, respectivamente, e, no entanto, formam vidros.

Nenhuma das teorias acima descritas abrange de forma satisfatória todos os formadores de vidros e simultaneamente excluem os óxidos que não são capazes de originar uma rede aleatória. No entanto, existem alguns óxidos, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$ , que são clássicos formadores de estruturas vítreas e para os quais a teoria de Zachariasen é válida [13,16].

Zachariasen foi o primeiro a introduzir o conceito de cátions formadores de vidros e modificadores sugerindo que a rede vítrea pudesse incorporar outros íons que se alojariam nos retículos livres que se localizam entre os poliedros. Esses modificadores podem ser acomodados na rede vítrea sem induzir uma cristalização desde que a energia reticular seja aumentada. Para isso, os cátions devem apresentar grandes volumes e pequenas cargas. Assim, os elementos constituintes dos vidros passaram a ser classificados como formadores, modificadores e intermediários.

Os formadores são elementos integrantes da estrutura fundamental do vidro. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que óxidos contendo estes elementos formem vidros. Como exemplo, tem-se  $\text{SiO}_2$ , cuja estrutura fundamental é constituída de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Esta unidade básica é observada tanto numa rede vítrea, como numa rede cristalina, mantendo-se o arranjo ordenado de curta distância.

Os modificadores apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os cátions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  são modificadores, entre outros. Estes íons ligam-se a

átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um cátion formador [17] ou a estruturas tetraédricas que possuem excesso de carga negativa, como  $(\text{BO}_4)^-$  e  $(\text{B}_2\text{O}_7)^{2-}$ . A introdução de modificadores às estruturas formadas por silicatos promove a quebra das ligações entre os tetraedros  $\text{SiO}_4$  formando ânions terminais que são neutralizados pelas cargas dos cátions modificadores. Os cátions ocupam posições intersticiais em relação aos grupos que formam a estrutura fundamental tridimensional, modificando algumas propriedades físicas e químicas do vidro como, por exemplo, variações da viscosidade, da temperatura necessária para fusão, do coeficiente de expansão térmica, da tendência à cristalização e a durabilidade química, entre outras.

Os elementos intermediários podem atuar como modificadores ou formadores, pois, embora não formem estruturas vítreas quando estão presentes isoladamente, podem entrar nestas estruturas substituindo um átomo formador, como é o caso do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$  e  $\text{Ga}^{+3}$ .

### 1.2.1 Vidros fosfatos

O  $\text{P}_2\text{O}_5$  é um clássico formador de vidros que atende a diversos critérios previstos pela teoria de Zachariasen [13].

A base estrutural dos vidros fosfatos são tetraedros constituídos por um átomo de fósforo no centro ligado a quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices.

Tanto vidros constituídos apenas por fósforo e oxigênio, como composições binárias e de maior complexidade, apresentam estruturas fundamentais com coordenação tetraédrica  $\text{PO}_4$ . A diferença entre os fosfatos e os silicatos é que nos fosfatos os tetraedros estão ligados entre si através de três vértices. O tetraedro apresenta três oxigênios (denominados ponte), que se ligam a outras unidades  $\text{PO}_4$  e um oxigênio ligado ao átomo de fósforo por meio de uma dupla ligação. No caso dos silicatos, os tetraedros, formados por um átomo de Si no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, estão ligados entre si pelos quatro vértices.

A FIGURA 5 apresenta o esquema bidimensional da estrutura tetraédrica para um vidro silicato e fosfato contendo Na. Os tetraedros do silicato apresentam alto grau de simetria devido à ausência da ligação dupla, enquanto os tetraedros de fosfato apresentam assimetria. Segundo Stevels [18], em sistemas binários, a ligação  $\text{P}=\text{O}$  torna a estrutura dos

vidros fosfatos bastante assimétrica, fazendo com que  $P_2O_5$  seja um bom formador, dificultando a devitrificação.

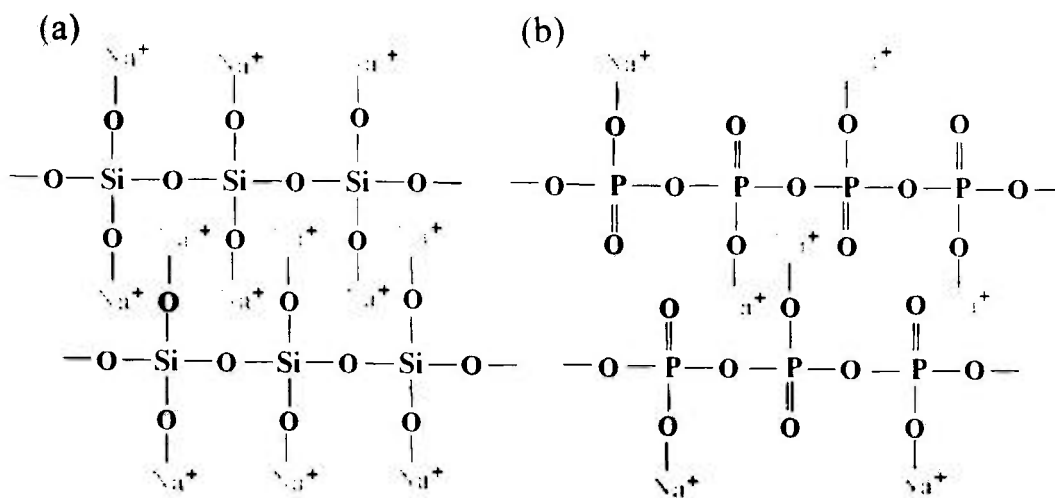


FIGURA 5 – Esquema da estrutura tetraédrica para: vidros (a) silicato e (b) fosfato [19].

Partindo do  $P_2O_5$  é possível obter vidros dentro de uma grande faixa de composições binárias, ternárias, ou mais complexas, por meio da mistura deste composto com óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos e outros cátions modificadores de estrutura.

A formação de vidros fosfatos binários tem sido estudada em vários sistemas contendo óxidos alcalinos e alcalinos terrosos. Em quase todos estes sistemas é possível incorporar óxidos modificadores em proporções superiores a 50 % mol.

Estudos realizados utilizando-se cromatografia líquida de alta performance [20], espectroscopia no infravermelho [21] e espectroscopia Raman [22], comprovaram que o vidro à base de fosfato é composto por uma estrutura do tipo polimérica de tetraedros  $PO_4$  interconectados. Estas unidades básicas de grupos  $PO_4$  podem interligar-se a três outros tetraedros por meio da formação de ligações  $-P-O-P-$ , como ocorre no  $P_2O_5$  cristalino, formando grandes cadeias de polifosfatos. A adição de cátions, como, por exemplo, o  $Ca^{+2}$ , na proporção de um cátion metálico para uma unidade  $P_2O_5$ , provoca a despolimerização da rede tridimensional do fosfato, por meio da quebra das ligações  $-P-O-P-$ , favorecendo o aparecimento de oxigênios terminais (não ligados) ( $-P-O^-$ ). Neste caso, há formação de longas cadeias de tetraedros  $PO_4$  interconectados. A FIGURA 6 apresenta um esquema das modificações causadas pela adição de cátions modificadores em um vidro fosfato.

À medida que a concentração de modificadores é aumentada, diminui-se o tamanho das cadeias poliméricas, facilitando o aparecimento de grupos terminais  $(\text{PO}_4)^-$  devido à quebra das ligações de oxigênios (ligados) que interligam os  $\text{PO}_4$ . Além disso, demonstrou-se que o aumento da concentração de cátions metálicos está ligado a um aumento da tendência de devitrificação destes vidros.

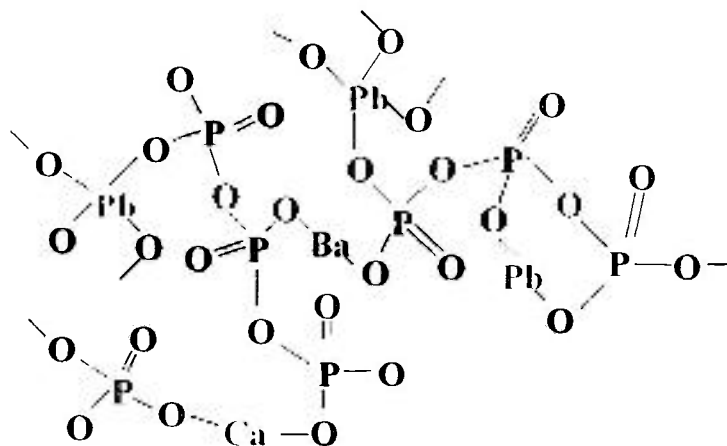
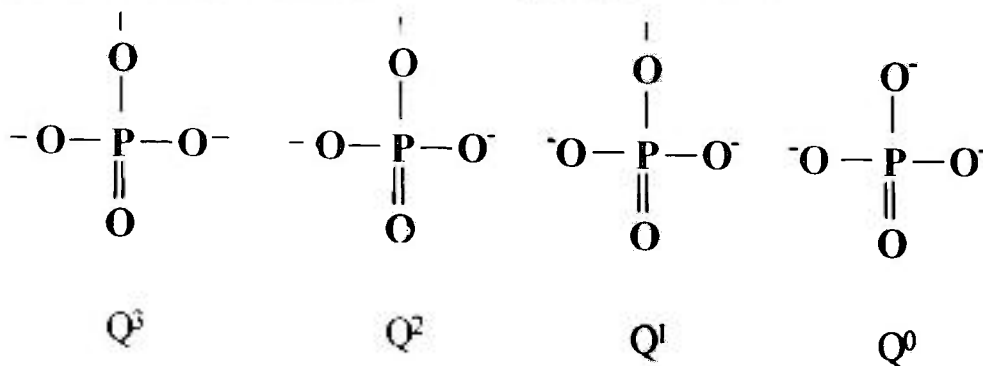


FIGURA 6 - Esquema da estrutura de um vidro fosfato com a adição de cátions modificadores [19].

Define-se sítio  $Q^n$  como um tetraedro formado por um átomo de fósforo no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, e  $n$ , o número de oxigênios ligados a tetraedros vizinhos. Existem quatro tipos distintos de sítios  $Q^n$  possíveis. A FIGURA 7 mostra a representação dos sítios  $Q^n$  do grupo dos fosfatos [23].



$-\text{O}-$  :oxigênio ponte

$\text{O}^-$  :oxigênio terminal

FIGURA 7 – Representação dos sítios  $Q^n$  do grupo dos fosfatos [19].

Vidros formados por sítios estruturais  $Q^3$  apresentam predominantemente cadeias tridimensionais interconectadas e são altamente higroscópicos; vidros formados por grupos do tipo  $Q^2$  apresentam predominantemente longas cadeias lineares ou configurações em formato de um anel e menor higroscopicidade. O grupo estrutural  $Q^1$  forma dímeros e os tetraedros do grupo  $Q^0$  apresentam-se isolados.

Quando modificadores do tipo óxido alcalino ( $M_2O$ ) são introduzidos na estrutura dos vidros fosfatos, os grupos estruturais tetraédricos passam da forma  $Q^3$  (ultrafosfato) para  $Q^2$  (metafosfato),  $Q^1$  (pirofosfato) até atingir  $Q^0$  (ortofosfato), em função do aumento da razão  $M_2O/P_2O_5$ , que varia de 0 a 3 [23].

À medida que se aumenta o teor de cátions modificadores monovalentes, há uma alteração da distribuição eletrônica relacionada à ligação dupla entre os oxigênios terminais e o fósforo. Em consequência, há uma reformulação das distribuições eletrônicas das ligações simples, alterando a polarizabilidade. O aumento da durabilidade química está relacionado a estas variações [22]. A FIGURA 8 representa a estrutura de um grupo  $Q^3$  e de um grupo  $Q^2$  ligado a um cátion monovalente. A linha tracejada representa um compartilhamento eletrônico entre as duas ligações atômicas.

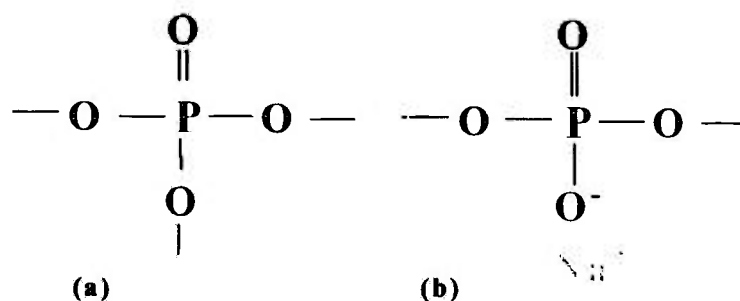


FIGURA 8 - Representação de um tetraedro: a) ultrafosfato e b) metafosfato.

Devido à diferença dos raios iônicos dos íons  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ , há uma variação da força de ligação iônica entre o oxigênio dos grupos tetraédricos  $Q^n$  com o cátion alcalino. Quando estes elementos são adicionados aos vidros, há um aumento da durabilidade química, na seguinte ordem:  $Li < Na < K$  [24].

Dayanand e outros [25] observaram que na estrutura dos vidros fosfatos, a adição de modificadores, como o  $PbO$ , quebra as ligações entre os grupos  $[PO_4]^{3-}$  e a rede tridimensional transforma-se numa estrutura de cadeia alongada, no caso dos vidros metafosfatos (FIGURA 9). Os cátions  $Pb^{2+}$ , por sua vez, ligam-se ionicamente aos

oxigênios terminais das diferentes cadeias e o aumento da força dessas ligações iônicas melhora a durabilidade química dos vidros.

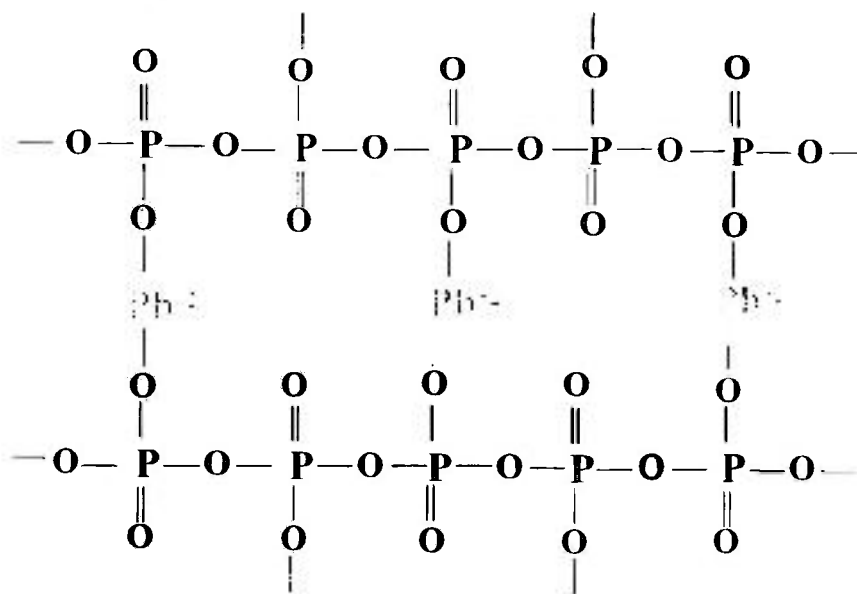


FIGURA 9 - Esquema da estrutura tipo polimérica de metafosfatos ( $\text{PO}_3^-$ ) com cátions  $\text{Pb}^{2+}$  interligando duas cadeias poliméricas através de oxigênios não ligados.

### 1.2.2 Propriedades e aplicações dos vidros fosfatos

Na ordem de importância, os vidros fosfatos são os de maior importância tecnológica dentre os vidros óxidos, após os vidros silicatos e os boratos [10].

Os vidros fosfatos apresentam baixa dispersão óptica e índices de refração relativamente altos comparados aos silicatos. Adicionando elementos alcalinos terrosos, esses vidros podem apresentar alta transparência na região da luz ultravioleta, possibilitando uma ampla utilização na fabricação de dispositivos ópticos. Na década de 50, o uso dos vidros fosfatos foi de interesse para algumas aplicações industriais, incluindo agentes absorvedores para tratamento de água pesada e dispersantes para processamento de argilas e produção de pigmentos [26].

A utilização desses vidros foi restrita durante muito tempo, devido à sua baixa durabilidade química. Por esse motivo, até a década de 80, os vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados apenas em ambientes com umidade relativa reduzida. A adição de óxidos modificadores e intermediários, que aumentam a durabilidade química, promoveu a retomada do interesse nestes vidros.

Vidros binários do tipo  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ , como, por exemplo,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , são obtidos com facilidade; contudo, ainda apresentam alto grau de

higroscopicidade. A melhoria dos vidros à base de fosfato quanto a este aspecto só foi obtida com a introdução de modificadores apropriados e também de sistemas ternários, quaternários ou mesmo multicomponentes. 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 se obter vidros com boa durabilidade química, (taxa de dissolução  $\cong 7 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ ) e altos coeficientes de expansão térmica, ( $\cong 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). 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  $MO = BaO$  ou  $PbO$ ). Vidros à base de fosfato obtidos a partir desses sistemas apresentaram propriedades consideravelmente superiores, viabilizando assim, suas aplicações em diversas áreas [27].

Vidros à base de fosfato têm sido intensamente investigados podendo ser utilizados num amplo espectro de aplicações, tais como hospedeiros de íons de terras-raras para vidros *lasers* [28], fibras e lentes ópticas [29,15], selagem hermética [30], eletrodos [31] e dispositivos de lixiviação aplicados à agricultura [32]. Além disso, estes materiais são fáceis de serem obtidos a temperaturas relativamente baixas (900 a 1200°C) e apresentam baixa temperatura de trabalho.

Vidros fosfatos foram produzidos no Oak Ridge National Lab, E.U.A, com a finalidade de imobilizar rejeitos radioativos. Observou-se que estes vidros passaram a apresentar durabilidade química elevada após a adição de compostos que simulavam os rejeitos radioativos. Atribuiu-se este fenômeno à presença de íons  $Fe^{3+}$  [4]. Vidros fosfatos contendo rejeitos radioativos podem também ser conformados e densificados sob prensagem e sinterização. Este processo reduz a temperatura de densificação em relação à necessária para os vidros silicatos, implicando na menor volatilização das espécies radioativas imobilizadas [33].

### 1.2.3 Vidros niobofosfatos

A adição de óxido de nióbio em vidros fosfatos foi investigada em trabalhos anteriores, com a finalidade de se obter materiais com boa qualidade óptica e durabilidade química. Diferentes composições foram preparadas por fusão em forno de indução [60]. Em todas as composições manteve-se a adição de  $PbO$  como modificador. Estes vidros apresentam alta resistência à cristalização e aumento da durabilidade química, associadas à presença de ligações  $O-Nb-O$ . Estudos da estrutura molecular, utilizando-se espectroscopia

no infravermelho, revelaram que o íon  $\text{Nb}^{+5}$  substitui átomos de P nas ligações P-O-P presentes com coordenação tetraédrica. Os oxigênios ligados destas estruturas são unidos através de íons de  $\text{Nb}^{+5}$ , formando cadeias do tipo O-P-O-Nb-O-. Tais estudos ainda revelaram que os grupos envolvendo ligações P-O estão majoritariamente em posições periféricas da cadeia e grupos envolvendo ligações Nb-O em posições internas [34].

Utilizando-se a técnica de espectroscopia Raman pôde-se atribuir às bandas observadas a presença de cadeias do tipo O-Nb-O, O-P-O e mistas O-P-O-Nb-O-. Com o aumento do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ocorre o aumento substancial de ligações Nb-O-Nb e de ligações O-P-O-Nb-O-.

Medidas de ressonância magnética nuclear permitiram identificar que o número de grupos do tipo  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$  é pequeno e que com o aumento do teor de nióbio, o número de ligações O-P-O diminui, dando lugar a ligações mistas. A FIGURA 10 apresenta um modelo estrutural simplificado para um vidro contendo íons de fósforo e nióbio como formadores.

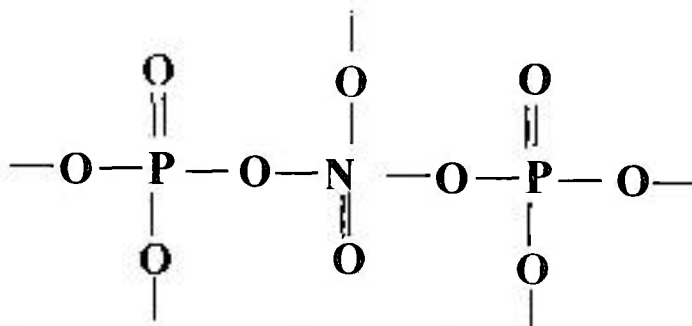


FIGURA 10 - Representação esquemática da estrutura de um vidro contendo íons de Nb e P como formadores [35].

### 1.3 Obtenção de vidros

A obtenção de vidros pode ser realizada a partir da fusão de matérias-primas, utilizando-se como fonte de aquecimento a queima de gases, aquecimento elétrico, rádio-frequência ou microondas e também a partir de processos químicos como sol-gel.

Neste trabalho, os vidros na forma de lingotes ou fritas foram produzidos a partir de fusões de misturas de compostos inorgânicos em fornos de microondas e elétrico.

### 1.3.1 Obtenção de vidros utilizando microondas

Microondas são radiações eletromagnéticas na faixa de frequências que variam de 300MHz a 300GHz (FIGURA 11), principalmente utilizadas na transmissão de telefonia celular, radar e comunicação de televisão por satélite. Outro uso muito comum das microondas é no ambiente doméstico para aquecimento de alimentos, sendo empregadas frequências de 0,915 e 2,45 GHz [36].

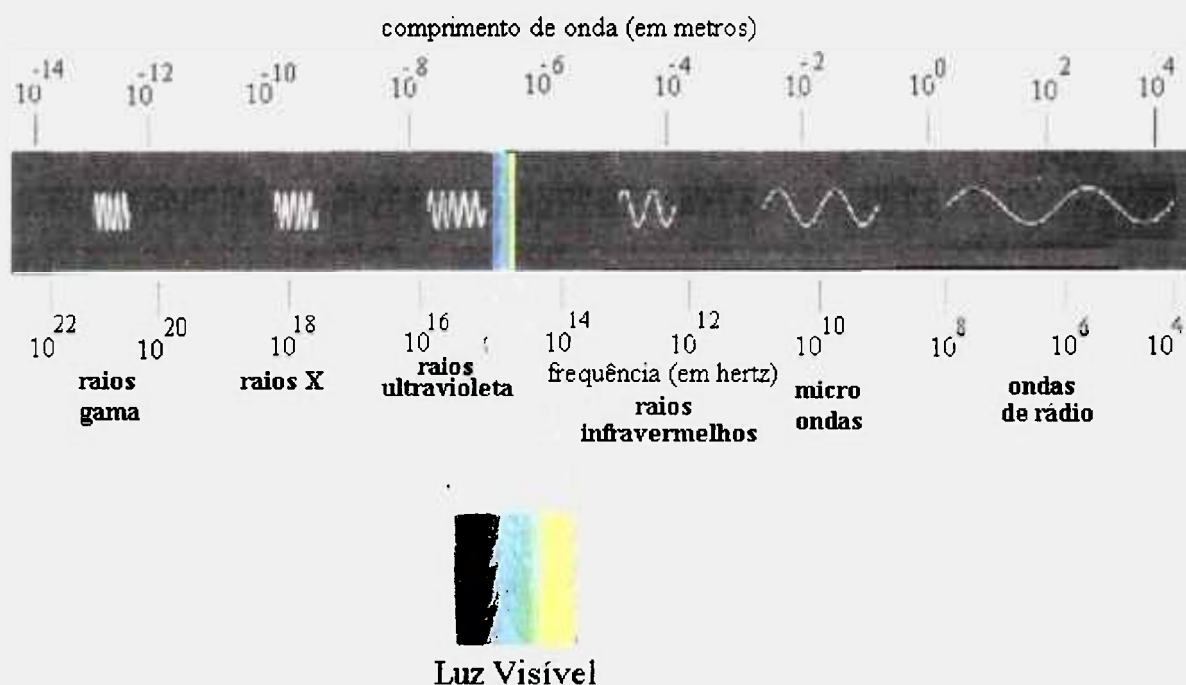


FIGURA 11 – Espectro eletromagnético mostrando as regiões para cada faixa de frequência.

As microondas podem ser absorvidas, refletidas ou transmitidas dependendo do tipo de material que está sendo exposto, como mostra a FIGURA 12.

Os materiais metálicos são opacos à radiação de microondas e são bons refletores. As cerâmicas são, na sua maioria, materiais dielétricos, sendo transparentes à radiação de microondas, principalmente à temperatura ambiente. A absorção de microondas por cerâmicas transparentes pode ser incrementada com a adição de materiais absorvedores, como fases magnéticas na forma de fibras, partículas ou outros aditivos.

O grau de interação (absorção) das microondas com um material dielétrico está relacionado com a constante dielétrica e o fator de perda dielétrico.

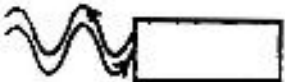
|                                                                                   | <u>Tipo de Material</u>                                     | <u>Penetraco</u>    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|
|  | Transparente                                                | Total                 |
|  | Opaco<br>(condutor)                                         | Nenhuma<br>(reflexão) |
|  | Absorvedor                                                  | Parcial a total       |
|  | Absorv.(misto)<br>matriz : Isolante<br>particulas : absorv. | Parcial a total       |

FIGURA 12 - Interação das microondas com diferentes materiais.

Quando a radiação de microondas penetra e se propaga através de um material dielétrico, os campos elétricos internos gerados no volume exposto induzem movimentos translacionais de cargas livres ou ligadas (elétrons ou ins) e movimentos rotacionais de dipolos elétricos [37]. A presença deste campo tende a causar um alinhamento das moléculas com o campo eletromagnético (FIGURA 13).

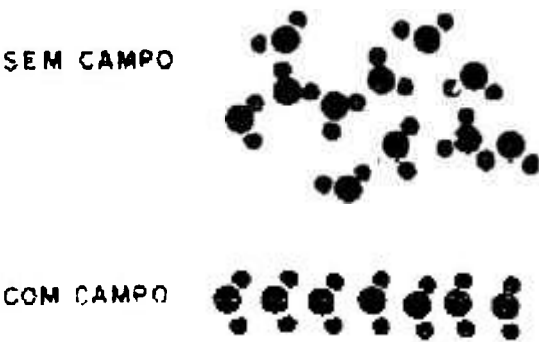


FIGURA 13 - Esquema representando a polarização das moléculas de água devido  ação de um campo elétrico.

Se o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido, as moléculas tenderão a voltar para a posição original (menos alinhado); a resistência a esses movimentos induzidos, devido a forças inerciais, elétricas e de atrito, as quais são

fortemente dependentes entre si, causam perdas de energia e atenuam o campo elétrico. A consequência dessas perdas é o aquecimento do material.

Um material que possui um valor alto de constante dielétrica ( $\epsilon$ ), poderá armazenar maior quantidade de energia. Em um campo que alterna as fases (como em uma onda eletromagnética), a orientação molecular varia ciclicamente. Para irradiações na região de microondas, a polarização espacial das moléculas do material leva ao seu aquecimento. O tempo de relaxação requerido para os dipolos reduzirem o ordenamento dependerá fundamentalmente de dois fatores: do tamanho das moléculas e da viscosidade do meio. Em líquidos, o tempo de relaxação também dependerá da quantidade de energia (associada com a interação entre as moléculas) que precisa ser alcançada no processo de re-orientação molecular. Haverá, na verdade, uma faixa de tempos de relaxação, pois existe um certo número de estados de equilíbrio para os dipolos separados por barreiras de potencial de diferentes magnitudes. Em relação ao aquecimento de uma substância por microondas, pode se dizer que se um material possuir uma frequência de relaxação (recíproca do tempo de relaxação) próxima da frequência da onda eletromagnética, então a quantidade de calor produzida será elevada, ou seja, é importante que haja sincronismo entre a frequência de relaxação molecular e do campo eletromagnético [48].

O aquecimento por microondas é fundamentalmente diferente dos processos de aquecimento convencionais (convecção, radiação). No processo de microondas, o calor é gerado internamente no material, enquanto que nos processos convencionais, o calor de uma fonte externa é absorvido pela superfície do material. Como consequência deste aquecimento interno, os gradientes térmicos e o fluxo de calor nos materiais aquecidos por microondas são opostos aos dos aquecidos convencionalmente.

As microondas têm sido investigadas exaustivamente para utilização no processamento de materiais cerâmicos como fonte de aquecimento para secagem, calcinação e sinterização [37,38,39,40], cura de polímeros e compósitos [5,37,41,42], sinterização de hidroxiapatita [43], processamento de cerâmicas supercondutoras [44], síntese de pós cerâmicos por combustão [45] e união de materiais cerâmicos [46]. As microondas tornam os processos mais rápidos (redução do tempo de processamento) e econômicos, pois a radiação é transferida diretamente ao material através da interação do campo eletromagnético com as moléculas, promovendo seu auto-aquecimento [47].

As dificuldades encontradas nesse processo de aquecimento são inerentes à resposta do material, visto que muitos materiais são transparentes às microondas na

temperatura ambiente. Vidros silicatos comerciais são geralmente transparentes à radiação de microondas à temperatura ambiente e são inclusive utilizados em fornos de microondas domésticos como pratos giratórios e recipientes para alimentos. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, há uma relaxação estrutural que possibilita a absorção da radiação de microondas, causando um aquecimento [48].

O uso da radiação de microondas para a obtenção de vidros foi previamente investigado por Knox e Copley [49] em vidros silicatos alcalinos. Esses materiais foram pré-aquecidos a 500°C para possibilitar o acoplamento com o campo eletromagnético. Observou-se também que o teor de elementos alcalinos afetava em muito a absorção de microondas, e que vidros com combinações de elementos alcalinos apresentavam menor absorção dessa radiação em comparação com vidros contendo um único elemento alcalino. Vidros também foram produzidos por Vaidhyanathan, Ganguli e Rao [50], utilizando como absorvedores de microondas  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ , sílica gel,  $AgI$  e  $CuI$ .

No presente trabalho, vidros foram produzidos em fornos de microondas a partir de temperatura ambiente e utilizando  $KOH$  como principal absorvedor de microondas.

## **1.4 Devitrificação ou cristalização dos vidros**

A devitrificação dos vidros pode ser definida, de forma geral, como a formação de uma fase sólida estável, com estrutura atômica ordenada, a partir de uma fase estruturalmente desordenada. Esta mudança de fase conduz a uma diminuição da energia livre do sistema. Considerando-se que o vidro está num estado metaestável, a cristalização ocorrerá no sentido de alcançar o equilíbrio termodinâmico, com uma energia livre menor.

O processo de cristalização envolve as etapas de nucleação e crescimento de cristais.

### **1.4.1 Nucleação**

A nucleação pode ser classificada em dois tipos. Se os núcleos se originam a partir dos próprios constituintes do líquido e têm a mesma composição química da fase vítrea, a nucleação é chamada homogênea. Se os núcleos são originados de partículas já existentes de composição diferente em relação ao líquido devido, por exemplo, à presença de impurezas ou interfaces que limitam o líquido, a nucleação é chamada heterogênea [10].

#### 1.4.1.1 Nucleação homogênea

A nucleação homogênea ocorre aleatoriamente no volume dos vidros e não há sítios preferenciais para a formação de núcleos. A formação de embriões requer um acúmulo local de componentes e o agrupamento dos mesmos de acordo com a ordenação correspondente à estrutura de uma determinada fase cristalina. Ao formar o embrião, ocorre uma variação da energia livre do sistema que é resultante da soma de dois termos: um negativo que corresponde à energia de cristalização liberada por unidade de volume e outro positivo que representa o trabalho necessário para a criação de uma nova superfície. Supondo que os núcleos formados sejam esféricos e um raio  $r$ , a variação da energia livre é dada por:

$$\Delta G_{TOTAL} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL} + \Delta G_E \quad 1$$

onde  $\Delta G_V$  é a variação da energia livre por unidade de volume resultante da transformação de fase e  $\gamma_{SL}$  é a tensão interfacial sólido-líquido.  $\Delta G_E$  é a fração que representa a energia de distorção elástica resultante da mudança de estrutura. Do ponto de vista matemático, esta contribuição pode ser desprezada para transformações líquido-cristal e vapor-cristal [51].

Os embriões se formam e desaparecem de acordo com as flutuações causadas pelo balanço de energia. Dependendo do predomínio dos termos da equação, o embrião pode atingir o tamanho crítico, sendo chamado de núcleo (predomínio do primeiro termo) ou dissolver-se (predomínio do segundo termo) [10].

A FIGURA 14 mostra a variação das energias livres volumétrica, superficial e total em função do raio do embrião.

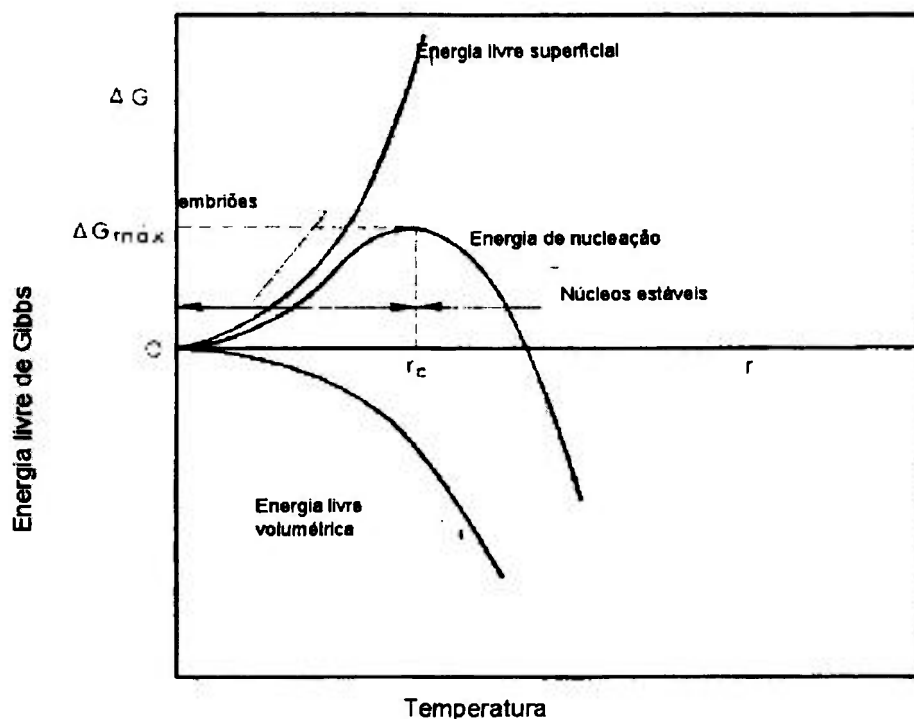


FIGURA 14 - Variação das energias livres volumétrica, superficial e total em função do raio do embrião.

Observa-se a existência de um raio crítico  $r_c$ , associado a um valor máximo de  $\Delta G_{TOTAL}$ , chamado de  $\Delta G_{max}$ . Esse ponto é obtido pela derivada da equação 1, igualando-a a zero e substituindo esse valor na expressão da variação da energia livre total, o que equivale à energia de ativação necessária para vencer a barreira de nucleação. Assim, obtém-se:

$$\Delta G_{max} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad r_c = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad 2$$

Como a variação do valor de  $\gamma_{SL}$  é muito menor que o valor de  $\Delta G_V$ , a variação de  $\Delta G$  em função da temperatura depende principalmente da variação de  $\Delta G_V$ , a qual é diretamente proporcional ao gradiente de resfriamento  $T_L - T$  do vidro:

$$\Delta G_V = \frac{T_L - T}{T_L} L \quad 3$$

sendo  $T_L$  a temperatura de líquido,  $T$  a temperatura de nucleação considerada e  $L$  o calor latente de fusão da fase cristalina por unidade de volume. Quanto menor for o gradiente de resfriamento, ou quanto mais perto da temperatura de nucleação esteja a temperatura de

líquidus, menor será  $\Delta G_V$ , maior será a energia  $\Delta G_{max}$  necessária para a formação de núcleos que de acordo com a equação 2, é inversamente proporcional ao quadrado do gradiente de resfriamento.

O processo de nucleação não depende somente de condições termodinâmicas, mas também de parâmetros cinéticos. A taxa de nucleação  $v_N$ , ou seja, o número de núcleos formados por unidade de volume e tempo a uma temperatura  $T$ , depende da probabilidade de agrupamento molecular para se construir um núcleo estável e da energia de ativação para difusão,  $E_D$ , necessária para o fornecimento, pelo líquido, dos componentes químicos que o núcleo precisa para seu desenvolvimento [10]:

$$v_N = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{max} + E_D}{kT}\right) \quad 4$$

onde  $A$  representa um fator de frequência que indica a probabilidade de que em um dado ponto se concentrem esses acontecimentos.

Quando se produz um pequeno resfriamento,  $\Delta G_V$  assume um valor baixo e  $\Delta G_{max}$  um valor elevado, assim, a taxa de nucleação será pequena. À medida que a temperatura que leva a nucleação é reduzida ou, elevando-se o gradiente de resfriamento,  $\Delta G_V$  aumenta e  $\Delta G_{max}$  diminui até que a magnitude alcance um valor igual ao da energia de ativação para a difusão  $E_D$  e a taxa de nucleação passa por um máximo. A partir desse momento, mantendo-se a redução da temperatura,  $E_D$  é o termo que domina o processo e a taxa de nucleação começa a diminuir.

#### 1.4.1.2 Nucleação heterogênea

A nucleação heterogênea ocorre preferencialmente quando há a presença de impurezas, interfaces cristal-líquido, inclusões ou discordâncias presentes no vidro.

O trabalho necessário para a formação de núcleos diminui significativamente com a presença de impurezas, reduzindo a energia interfacial ( $\gamma$ ) e conseqüentemente a variação de energia livre em relação ao processo de nucleação homogênea. A influência da fase heterogênea esta relacionada ao ângulo de contato ( $\theta$ ) entre as duas fases. O ângulo pode ser definido pela relação entre as tensões interfaciais de diferentes fases:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{lv} - \gamma_{hc}}{\gamma_{lc}} \quad 5$$

onde:  $\sigma_{HF}$  é a tensão interfacial entre a heterogeneidade presente e a fase vítrea,  $\sigma_{HC}$  é a tensão entre a heterogeneidade e a fase cristalina primária e  $\sigma_{CF}$  é a tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase vítrea.

A variação máxima de energia envolvida no processo de nucleação heterogênea pode ser expressa em função do processo de nucleação homogênea corrigido por um fator de proporcionalidade  $f_0$ , sendo dada por [10]:

$$(\Delta G_{\max})_{het} = \Delta G_{\max} f_0 \quad 6$$

sendo que o valor de  $f_0$  é dado por:

$$f_0 = \frac{(2 - \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad 7$$

Como  $f_0 \leq 1$  para  $0 \leq \theta \leq \pi$ , então a energia livre para nucleação heterogênea é inferior a homogênea, ou seja, há uma redução na barreira termodinâmica para a nucleação.

#### 1.4.2 Crescimento de cristais

Os núcleos de tamanho crítico presentes no vidro por um dos processos de nucleação descritos anteriormente podem continuar crescendo por meio de sucessivas deposições de material sobre eles até formarem cristais propriamente ditos. Comparado à nucleação, esse processo de crescimento depende muito mais significativamente que a nucleação, das possibilidades de transporte dos constituintes químicos até o cristal em desenvolvimento. A taxa de crescimento apresenta um comportamento similar ao da nucleação, ou seja, um máximo na sua variação em função da temperatura, como apresentado na FIGURA 15. A temperaturas muito acima do pico de crescimento o crescimento é pequeno, como consequência da dificuldade do sistema em liberar o calor gerado pela cristalização (fenômeno exotérmico) e, a temperaturas inferiores ao pico de cristalização, embora haja um favorecimento para a liberação dessa energia, o crescimento é freado pelo aumento da viscosidade do vidro que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal.

A taxa de crescimento dos cristais pode ser definida pelo número de constituintes depositados por unidade de tempo e unidade de superfície sobre um núcleo, dada por:

$$v_c = aA \left[ \exp \left( -\frac{E_D}{RT} \right) \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta G_c}{RT} \right) \right] \quad 8$$

onde  $a$  representa o crescimento linear do cristal;  $A$ , um fator de frequência;  $E_D$ , a energia de ativação para a difusão e  $R$ , a constante dos gases.

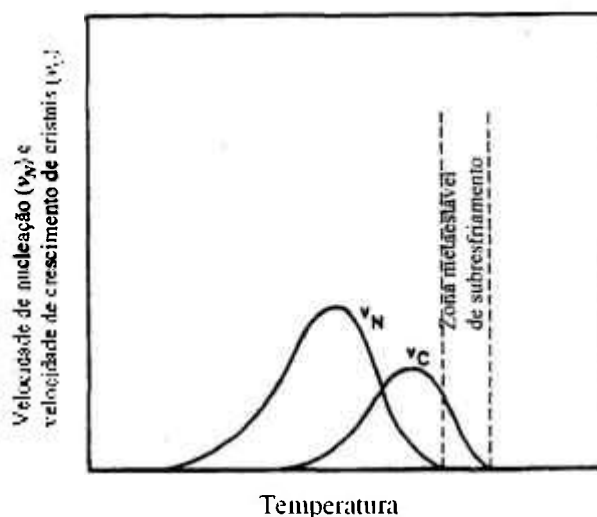


FIGURA 15 – Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura [10].

### 1.5 Rejeitos radioativos

Os rejeitos gerados nos reatores nucleares e nas usinas de reprocessamento de elementos combustíveis queimados não podem ser tratados como lixo comum.

Os rejeitos podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Os rejeitos sólidos podem ser classificados em função do tratamento que podem ser submetidos: compactáveis ou não compactáveis, incineráveis ou não incineráveis, biológicos, fontes seladas, sólidos úmidos etc. Os líquidos podem ser classificados em função da natureza química em orgânicos ou inorgânicos, ácidos ou alcalinos, inflamáveis ou não inflamáveis. Os resíduos gasosos podem ser classificados em função de sua constituição, em: gases ou aerossóis.

Os rejeitos radioativos são também classificados em três categorias: rejeitos de baixa atividade, rejeitos de média atividade e rejeitos de alta atividade.

Rejeitos de baixo e médio níveis de radiação são aqueles que contêm predominantemente, radionuclídeos emissores beta e gama com meia-vida da ordem de 30

anos, com quantidades de emissores alfa iguais ou inferiores a  $3,7 \times 10^3$  Bq/g, e cujas taxas de liberação de calor não ultrapassem a  $2\text{kW/m}^3$  [52].

Os rejeitos de baixa e média atividades são armazenados em locais apropriados, mas como têm meia-vida curta, não é necessário imobilizá-los em matrizes com alta durabilidade.

A disposição final é a colocação dos rejeitos no meio ambiente de forma controlada, não recuperável e definitiva, efetuada de duas formas: pela dispersão imediata no meio ambiente ou pelo confinamento definitivo nos chamados repositórios.

A dispersão é o processo pelo qual os rejeitos radioativos, após devido tratamento físico-químico, são lançados diretamente nos vários compartimentos do ecossistema: na atmosfera em se tratando de rejeitos gasosos, em cursos d'água em se tratando de líquidos e em aterros sanitários convencionais no caso de rejeitos sólidos. A dispersão é adotada somente quando estudos prévios asseguram que os riscos ecológicos e à saúde humana decorrentes de tal prática são inferiores àqueles cotidianamente aceitos pela sociedade e aprovados pelas autoridades. Denomina-se *efluente radioativo* o rejeito a que se pode dar este tipo de disposição final.

Os rejeitos radioativos que não podem ser eliminados diretamente no meio ambiente são confinados nos chamados repositórios. Os rejeitos contendo radionuclídeos de meia-vida intermediária ou longa e atividade baixa ou média são dispostos em repositórios construídos no solo a pouca profundidade da superfície, em geral da ordem de até 30 metros. Os locais onde são construídos estes repositórios são selecionados de tal forma que, mesmo nas décadas ou séculos em que os rejeitos ficarão estocados, o risco para a população presente ou futura será mínimo. São locais afastados de centros urbanos, com baixa probabilidade de ocupação para a exploração mineral, agropecuária ou de outra natureza, distantes de rios e lagos, com água subterrânea ausente ou profunda, e sem atividade sísmica.

Além destas características favoráveis do local, os repositórios são dotados de "barreiras de engenharia", com o objetivo de aumentar a sua segurança. Estas barreiras são constituídas de camadas de concreto, argila e outros materiais impermeáveis ao redor das embalagens contendo o rejeito. Elas dificultam a entrada de água no repositório e a saída das substâncias radioativas, aproveitando a baixa permeabilidade do concreto e a

capacidade da argila de absorver os radionuclídeos eventualmente liberados das embalagens. Desta forma, retarda-se o contato das substâncias radioativas com a biosfera. Para os rejeitos de atividade alta contendo radionuclídeos de meia-vida longa, o isolamento deve ser mais prolongado e por isso, a disposição deve ser feita em profundidades de centenas de metros ou mais, em um meio geológico estável e com baixa permeabilidade à água. Um exemplo de meio geológico de grande estabilidade são as minas de sal a centenas de metros de profundidade, pois a própria existência da mina comprova que o local permaneceu intacto e sem contato com água por milhões de anos.

Os riscos associados à dispersão imediata dos rejeitos no meio ambiente, acima de certos níveis de radioatividade, são inaceitáveis e, em consequência, estes rejeitos precisam ser confinados definitivamente nos repositórios.

Num futuro remoto, o meio geológico será alterado e os materiais das barreiras de engenharia se degradarão permitindo que as substâncias radioativas presentes nos rejeitos escapem para a biosfera. Quando isto acontecer, o nível de radioatividade deverá ser semelhante ao da radiação de fundo. Nos repositórios construídos a pouca profundidade, este tempo é da ordem de alguns séculos. Nos repositórios profundos, o tempo de confinamento é de centenas de milhares de anos.

A garantia de que o confinamento é um processo seguro do ponto de vista radiológico é obtida, portanto, pela conjugação dos diversos requisitos de segurança citados: localização adequada do repositório, matrizes de imobilização e embalagens que mantenham sua integridade pelo tempo de contenção necessário, existência de barreiras naturais e artificiais no local de disposição e supervisão durante e após a operação do repositório.

### **1.5.1 Rejeitos radioativos de alta atividade**

Os rejeitos radioativos de alta atividade gerados no Brasil são restritos aos elementos combustíveis queimados armazenados nos próprios reatores nucleares, pois ainda não está definida uma política nacional sobre o reprocessamento destes elementos combustíveis para reaproveitamento do plutônio e do urânio restante. Não há, portanto, previsão sobre a gestão destes rejeitos.

Como já mencionado acima, os rejeitos radioativos de alta atividade e meia-vida longa devem ser imobilizados em materiais que resistam ao intemperismo até que os elementos radioativos já não ofereçam riscos ao meio ambiente. Uma alternativa para a imobilização desses rejeitos é o processo de vitrificação. Os vidros apresentam boa durabilidade química e estabilidade térmica.

### **1.5.2 O reator do IPEN**

O IEA-R1 é um reator de pesquisa do tipo piscina, moderado e refrigerado a água leve, utilizando grafite como refletor. Foi projetado e construído em 1956, começando a operar em 1957 à potência de 2MW. Decorrente do aumento na demanda de radioisótopos para a medicina, indústria e agricultura, em 1997 o reator passou a operar com potência de 3,5 MW [53].

Os combustíveis queimados do reator do IPEN têm sido armazenados na piscina do próprio reator que tem capacidade para alojá-los durante certo período. Com o aumento da potência e tempo de operação desses reatores, uma maior quantidade de combustíveis queimados está sendo gerada, sendo cada vez mais urgente a necessidade do seu tratamento químico para redução do volume e posterior armazenamento em depósitos interinos e definitivos.

O reator de pesquisas do IPEN utiliza o siliceto de urânio para confecção das pastilhas usadas como elemento combustível. Assim, os principais elementos presentes nos rejeitos são urânio e silício.

## **1.6 Imobilização de rejeitos em matriz vítrea**

Vidros borossilicatos foram investigados como matrizes para imobilizar rejeitos de reatores de potência e artefatos militares [54,56], mas apresentaram separação de fases quando os rejeitos continham fosfatos [54].

Vidros ferrofosfatos foram investigados como uma alternativa, pois não apresentavam separação de fases e podiam ser processados a temperaturas inferiores, além de apresentarem durabilidade química superior à de vidros borossilicatos, mas devitrificavam quando blocos com dimensões acima de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura eram produzidos [55].

Contudo, o processamento destes materiais requer temperaturas relativamente elevadas ( $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ), o que provoca a volatilização de elementos radioativos e de metais pesados. Além disso, a presença de fosfatos, mesmo em pequenas concentrações ( $< 1,5$  mol% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), na composição dos rejeitos, pode levar à separação de fases em vidros borossilicatos, dependendo da concentração de  $\text{CaO}$  e óxidos de terras raras presentes. Rejeitos que contenham ainda cerca de 0,3 mol% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e acima de 16 mol % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou acima de 19 mol% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podem se separar do vidro borossilicato. Esses vidros também não podem acomodar sulfatos acima de determinadas concentrações, pois uma segunda fase solúvel é formada – fase amarela – quando o rejeito contém cério e molibdênio. Este problema pode ser solucionado eliminando-se o uso de sulfatos no processo de tratamento dos rejeitos [54].

Durante a década de 60, vidros à base de fosfatos foram investigados, principalmente porque podiam acomodar sulfatos sem a separação de fase, serem processados a temperaturas relativamente baixas comparada aos vidros borossilicatos ( $1000 - 1300^{\circ}\text{C}$ ) e apresentarem temperaturas de amolecimento e viscosidade também relativamente baixas. O processo de vitrificação utilizando fosfatos foi desenvolvido nos laboratórios do Brookhaven National Laboratory (EUA) para o tratamento de rejeitos do tipo Purex, soluções de ácido nítrico de produtos de fissão e sais residuais oriundos da extração de urânio e plutônio. Problemas relativos à devitrificação do material foram posteriormente detectados.

O maior problema encontrado no uso de vidros fosfatos foi referente à corrosão do vidro [56], pois se deterioravam quando eram expostos a ambientes úmidos.

Vidros à base de fosfato foram novamente investigados na década de 80. O problema de corrosão foi solucionado com a adição de óxido de ferro e óxido de chumbo que promovem o aumento da durabilidade química suficientemente para possibilitar o uso destes materiais como meio imobilizador de rejeitos radioativos de média e alta intensidade [57].

Uma vantagem apresentada pelos vidros fosfatos de ferro e chumbo quando comparados aos borossilicatos foi a menor temperatura de processamento ( $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ). Outra vantagem foi em relação à durabilidade química, pois as taxas de dissolução dos vidros fosfatos de ferro e chumbo são cerca de 1000 vezes menores quando comparadas às formulações com base em borossilicatos e quando expostos a  $90^{\circ}\text{C}$  em soluções com pH na faixa de 5 a 9 [4], mas estes vidros apresentavam cristalização durante o resfriamento de

blocos com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, comprometendo as características da matriz.

Vidros fosfatos de ferro sem chumbo foram também investigados visando a imobilização de combustíveis nucleares após a queima [58] e rejeitos nucleares que possuem em sua composição  $P_2O_5$  em concentrações aproximadas de 15 % em peso. Novas formulações de vidros à base de fosfato de ferro foram desenvolvidas para a imobilização na forma monolítica de rejeitos radioativos de alta atividade [59].

A adição de óxido de nióbio em formadores vítreos à base de fosfato foi investigada mantendo-se PbO como modificador [60]. Estes vidros apresentaram alta resistência à cristalização e excelente durabilidade química.

Vidros niobofosfatos contendo óxidos de bário e potássio podem ser utilizados como imobilizadores de rejeitos radioativos [61]. Nesses sistemas foi adicionado PbO com a finalidade de reduzir a temperatura de fusão dos precursores. Resultados bastante satisfatórios foram encontrados em sistemas vítreos sem a presença de bário ou de chumbo [61].

Para fusão, entretanto, são necessárias temperaturas em torno de 1300°C, o que pode ocasionar alguns problemas como [4]:

- Volatilizações de radionuclídeos como, por exemplo, Cs, Mo, Te e Ru, que são acentuadas em temperaturas superiores a 850°C;
- Sedimentação de compostos provenientes dos rejeitos mais pesados comparados à base vítrea e conseqüentemente a heterogeneidades macroscópicas;
- O resfriamento de blocos grandes de vidros pode gerar tensões de compressão pela diferença de temperatura entre o centro e a superfície do bloco facilitando a tensão de corrosão em contato com a água.

Uma alternativa para evitar os problemas descritos acima é a imobilização por sinterização que necessita de temperaturas mais baixas comparadas à fusão acomodando quantidades equivalentes de rejeitos.

## 1.7 Sinterização

O uso do processo de sinterização para imobilizar rejeitos radioativos de alta atividade é vantajoso, pois requer temperaturas mais baixas quando comparadas à

vitrificação, evitando a volatilização de substâncias radioativas, além de evitar a contaminação de cadinhos durante o processo de fusão [62].

Sinterização de rejeitos radioativos de alta atividade em matrizes vítreas foram feitas pela primeira vez por Ross, em 1975 [4]. Rejeitos foram misturados com fritas de vidros e calcinados a temperaturas próximas a 1200°C. Entretanto observou-se uma reação entre o material calcinado e o vidro, ocasionando um inchamento do produto final [4].

Em 1982, um programa para imobilização de rejeitos radioativos de alta atividade via tecnologia do pó foi elaborado pelos laboratórios Kernforschungszentrum Karlsruhe, na Alemanha. Vidros SG7 (borosilicatos) [72] foram sinterizados com 10% em peso de simulados de rejeitos de reatores do tipo HWR. Pastilhas foram prensadas a quente e sinterizadas em temperaturas que variaram de 725 a 825°C. A densidade alcançada após a sinterização foi de 98,8% da densidade do vidro monolítico, mas um teor mais alto de rejeitos não pôde ser introduzido sem que houvesse um comprometimento da durabilidade química do vidro.

Outras composições de vidros também foram testadas. Vidros SG8 e VG98/12 [72] foram sinterizados com adição de rejeitos radioativos, sendo prensados a quente. As temperaturas de sinterização variaram entre 600 e 800°C, sendo alcançadas densidades de 97% em relação à densidade teórica do vidro. No entanto, foi observada a devitrificação da matriz.

A densificação final do material depende dos parâmetros do processo de sinterização envolvido. A sinterização em vidros ocorre por fluxo viscoso, quando não há cristalização concorrente. Ocorrendo somente sinterização, a densificação é maior em tempos e temperaturas menores. Quando a cristalização acontece simultaneamente, o mecanismo de sinterização é alterado e terá início a sinterização por fase líquida, requerendo temperaturas maiores para alcançar altas densificações.

### **1.7.1 Sinterização por fluxo viscoso**

A sinterização por fluxo viscoso consiste basicamente no decréscimo da viscosidade em função do aumento da temperatura, ou seja, há um aumento do transporte de massa, resultando em uma densificação do material [63].

Este processo tem sido observado em vidros silicatos e polímeros comuns como epóxi, polietileno e etilcelulose [64]. O processo de sinterização por fluxo viscoso é

mais rápido quanto menor for a viscosidade do material. A sinterização ocorre a temperaturas acima da  $T_g$  [65].

A sinterização pode ser estudada em seus diferentes estágios, sendo que cada estágio representa as mudanças que ocorrem durante a coalescência das partículas. O início da sinterização ocorre quando partículas estão em contato, podendo começar com partículas livres ou quase totalmente densificadas, sem estarem deformadas, resultando em um arranjo com poucos poros.

#### **1.7.1.1 Estágio inicial – modelo de Frenkel**

O estágio inicial da sinterização foi descrito por um modelo desenvolvido por Frenkel [66], baseado em partículas esféricas monodispersas. Este modelo permite calcular a taxa de crescimento de duas partículas iguais, no qual os centros se aproximam um do outro, sendo válido com boa aproximação para os 10% iniciais de retração. Para materiais compactados começando com uma densidade relativa de 0,6, 10% de retração linear resulta em uma densidade relativa de 0,8 [65].

Neste estágio da sinterização ocorre retração, densificação e eliminação de poros numa taxa determinada pelo tamanho inicial das partículas, o valor da energia superficial e a viscosidade do vidro [63].

#### **1.7.1.2 Estágio intermediário**

O estágio intermediário é mais importante para a densificação e determina as propriedades do corpo compactado sinterizado, sendo caracterizado pela coalescência de poros arredondados, ocorrência de densificação e crescimento de grãos que ocorrem simultaneamente [64]. A densificação no estágio intermediário é dada pela difusão volumétrica e nos contornos de grão. Os poros localizados nos contornos de grãos desaparecem mais rapidamente quando comparados a poros isolados. O transporte de superfície é ativo durante o estágio intermediário de sinterização, como evidenciado pelos poros arredondados e pela migração de poros com contornos de grãos durante o crescimento de grãos [64].

#### **1.7.1.3 Estágio final**

A sinterização no estágio final é um processo lento onde poros isolados e esféricos se retraem por um processo de difusão de massa. Os poros tornam-se isolados

próximos aos contornos de grão no estágio final de sinterização [64]. Com o aquecimento prolongado, alguns poros terão seu tamanho reduzido e outros aumentados; em geral o número de poros diminui. A variação da curvatura dos poros leva ao crescimento dos poros maiores às custas dos poros menores e menos estáveis no processo conhecido como amadurecimento de Ostwald. Se o poro aprisiona gás, então a solubilidade do gás na matriz influenciará a taxa de eliminação dos poros.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese dos vidros

Os vidros estudados nesse trabalho foram obtidos por meio da fusão de compostos inorgânicos em fornos de microondas e elétricos, utilizando cadinhos de alumina. Os materiais precursores foram misturados em proporções adequadas e homogeneizados manualmente.

Os materiais utilizados foram de pureza analítica (P.A.), provenientes da Casa Americana, com exceção do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , fornecido pela CBMM, com pureza de 99,9% e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fornecido pela Alcoa, (A1000).

#### 2.1.1 Fusão em forno de microondas

Um forno de microondas da marca Panasonic, tipo doméstico, modelo NN-S69BH, com potência nominal de 1.100W, foi usado para as fusões.

Foram utilizados cadinhos de alumina envoltos por uma manta cerâmica Fiberfax, inseridos dentro de outro cadinho de alumina e colocados sobre uma placa cerâmica. Uma tampa de alumina foi colocada sobre o cadinho para evitar perdas térmicas. O sistema foi mantido em rotação para obter uma exposição uniforme à radiação.

Foram realizadas experiências preliminares com compostos primários, expondo-os à radiação de microondas individualmente, para avaliar experimentalmente o grau de absorção de microondas.

Devido à alta taxa de aquecimento do material (próxima a 50 °C/s), ocorreu a quebra do cadinho, causando um choque térmico, e conseqüentemente o vazamento do líquido. Para controlar a taxa de aquecimento foram inseridos dentro do forno em posições simétricas 4 béqueres com água. A água absorve parte da radiação emitida pelo magnetron, retardando o aquecimento do material e evitando a propagação catastrófica de trincas nos cadinhos. A água foi então evaporada gradativamente, permitindo um controle da taxa de aquecimento da mistura.

A medida da temperatura foi realizada utilizando um pirômetro óptico da marca Minolta, modelo Ciclops 52. Um furo de 1 cm de diâmetro foi feito na parede

superior do forno de microondas e o pirômetro foi posicionado a uma distância de 1,5 m acima do cadinho.

O tempo de processo variou entre 30 e 50 minutos, dependendo da composição selecionada. Após o lingotamento e resfriamento, os vidros foram novamente expostos à microondas para se observar possíveis absorções, o que não foi detectado.

### 2.1.2 Fusão em forno elétrico

Um forno elétrico do tipo cadinho da marca Lindenberg, modelo Blue M, com resistências superkantal, operando na posição vertical foi utilizado para a fusão dos precursores. As fusões foram realizadas com taxas de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente e atingindo temperaturas entre 1000 e 1350 °C, dependendo da composição. A escolha da temperatura para cada composição foi feita com base na temperatura medida no forno de microondas. O líquido foi mantido nesta temperatura durante 1 h para homogeneização, completar as reações químicas e eliminação de gases.

Uma haste de alumina acoplada a um motor foi introduzida no líquido durante a fusão para promover a homogeneização, por meio de agitação.

### 2.1.3 Recozimento

O recozimento do vidro é um tratamento térmico seguido de resfriamento controlado para reduzir tensões mecânicas afim de se evitar o surgimento de trincas ou a quebra da peça. Como o fluxo viscoso que determina a relaxação é favorecido, tanto pela temperatura como pelo tempo, então é necessário que seja utilizado um regime de resfriamento adequado para que o vidro alivie suas tensões sem que ocorra o amolecimento.

As condições ótimas são alcançadas dividindo o ciclo em três etapas [10]:

- um tratamento isotérmico para relaxar as tensões mecânicas, a uma temperatura 10°C acima de  $T_g$ , durante um tempo  $t_I$  dado por:

$$t_I = 28e^{-3}$$

onde  $e$  é a espessura da peça.

- um resfriamento lento até uma temperatura ligeiramente abaixo de  $T_g$  ( $\sim T_g - 10^\circ\text{C}$ ), para que ocorra a dissipação térmica de maneira muito uniforme, evitando o surgimento de

novas tensões. Neste trabalho foi utilizada uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min, com patamar de 3 h;

- e, finalmente, um resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de 1°C/min.

Assim completa-se o resfriamento do vidro, eliminando as tensões mecânicas nas peças obtidas.

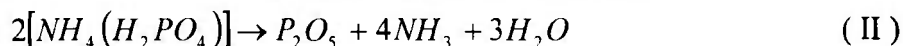
#### 2.1.4 Composições selecionadas

Foram realizadas misturas dos compostos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compostos KOH, NH<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub> e U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> calcinado que foram utilizados como precursores de K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO e U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, respectivamente. As reações de conversão são as seguintes:

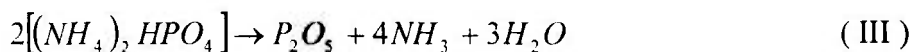
Reação de conversão do hidróxido de potássio em óxido de potássio:



Reação de conversão do fosfato de amônio dibásico em óxido de fósforo:



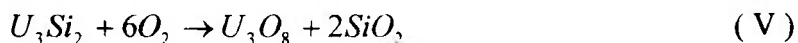
Reação de conversão do fosfato de amônio monobásico em óxido de fósforo:



Reação de decomposição de carbonato de bário em óxido de bário:



Oxidação de U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>:



As composições estudadas foram divididas em 3 grupos: grupo 1, vidros contendo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO e PbO (TABELA 1); grupo 2, vidros contendo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (TABELA 2) e grupo 3, vidros contendo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (TABELA 3).

Os vidros dos grupos 1 e 2 foram produzidos em fornos elétricos e de microondas e os vidros do grupo 3 foram produzidos em forno elétrico.

No grupo 1 as composições apresentam as razões entre os teores de  $P_2O_5$ ,  $K_2O$  e  $Nb_2O_5$  constantes. As concentrações de BaO e PbO variaram entre 0 e 30 mol%, com composições dadas por:  $70[30P_2O_5.25K_2O.15Nb_2O_5] \bullet xBaO \bullet (30-x)PbO$ , com  $0 \leq x \leq 30$ .

As composições do grupo 2 foram  $(100-x)[37P_2O_5.23K_2O] \bullet xNb_2O_5$ , com  $x = 10, 20, 30, 40$  e  $50$ . A nomenclatura utilizada foi Nb $x$  onde  $x$  representa a concentração em mol % de  $Nb_2O_5$  no material e a razão dos teores de  $P_2O_5/K_2O$  foi mantida constante em 1,61.

TABELA 1: Grupo 1 – Composição nominal em mol% e temperaturas utilizadas para fusão e recozimento.

| Código do vidro | $P_2O_5$ | $K_2O$ | $Nb_2O_5$ | BaO | PbO | $T_{\text{fusão}} (^{\circ}C)$ | $T_{\text{recozimento}} (^{\circ}C)$ |
|-----------------|----------|--------|-----------|-----|-----|--------------------------------|--------------------------------------|
| BP 00-30        | 30       | 25     | 15        | 0   | 30  | $1206 \pm 30$                  | $540 \pm 10$                         |
| BP 06-24        | 30       | 25     | 15        | 6   | 24  | $1200 \pm 30$                  | $550 \pm 10$                         |
| BP 12-18        | 30       | 25     | 15        | 12  | 18  | $1210 \pm 30$                  | $555 \pm 10$                         |
| BP 18-12        | 30       | 25     | 15        | 18  | 12  | $1210 \pm 30$                  | $560 \pm 10$                         |
| BP 24-06        | 30       | 25     | 15        | 24  | 6   | $1200 \pm 30$                  | $565 \pm 10$                         |
| BP 30-00        | 30       | 25     | 15        | 30  | 0   | $1200 \pm 30$                  | $570 \pm 10$                         |

TABELA 2: Grupo 2 – Composição nominal em mol% e temperatura utilizada para fusão e recozimento.

| Código do vidro | $P_2O_5$ | $K_2O$ | $Nb_2O_5$ | $T_{\text{fusão}} (^{\circ}C)$ | $T_{\text{recozimento}} (^{\circ}C)$ |
|-----------------|----------|--------|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Nb10            | 55       | 35     | 10        | $950 \pm 30$                   | $450 \pm 10$                         |
| Nb20            | 49       | 31     | 20        | $1150 \pm 30$                  | $550 \pm 10$                         |
| Nb30            | 43       | 27     | 30        | $1200 \pm 30$                  | $600 \pm 10$                         |
| Nb40            | 37       | 23     | 40        | $1350 \pm 30$                  | $740 \pm 10$                         |
| Nb50            | 31       | 19     | 50        | $1370 \pm 30$                  | $740 \pm 10$                         |

Outras composições contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram produzidas somente em forno elétrico, com a finalidade de estudar a influência da substituição de Nb por Fe nas propriedades dos vidros. Também foi adicionado a estas composições 5,11% em mol de  $\text{U}_3\text{O}_8+\text{SiO}_2$ , o que equivale a 20% em peso de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , para determinar as possíveis alterações causadas pela adição deste componente presente em rejeitos radioativos. Neste texto,  $\text{U}_3\text{O}_8+\text{SiO}_2$  será denominado US, para facilitar a compreensão. As composições contendo US foram denominadas de Nb40+US e Fe40+US.

TABELA 3: Grupo 3 - Composição nominal em mol%.

| Código do vidro | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{U}_3\text{O}_8$ | $T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{\text{recozimento}} (^{\circ}\text{C})$ |
|-----------------|------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|
| Fe40            | 37,00                  | 23,00                | 40,00                   | 0,00                    | 0,00                   | 1150                                  | 550                                         |
| Nb40+US         | 35,11                  | 21,82                | 0,00                    | 37,95                   | 5,11                   | 1350                                  | 740                                         |
| Fe40+US         | 35,11                  | 21,82                | 37,95                   | 0,00                    | 5,11                   | 1150                                  | 740                                         |

Alguns cuidados foram tomados durante o manuseio do  $\text{U}_3\text{O}_8$ , tanto durante a obtenção dos vidros como também como para a adição deste composto nos vidros sinterizados. Máscaras, toucas, luvas, sapatilhas e jalecos foram utilizados em áreas de acesso restrito, todo material utilizado para o preparo das amostras e o lixo produzido foram descartados em lixos diferenciados. Os compostos contendo urânio, utilizados neste trabalho, não foram enriquecidos, sendo todos naturais.

## 2.1.5 Caracterização

### 2.1.5.1 Densidade

A densidade das amostras foi determinada utilizando-se o princípio de Arquimedes, que é expresso pela equação 9, onde  $\rho$  é a densidade da amostra,  $m_s$ ,  $m_i$  e  $m_h$  são as massas seca, úmida e hidrostática da amostra, respectivamente e  $\rho_a$  a densidade da água na temperatura de realização da medida.

$$\rho = \frac{m_s}{m_h - m_i} \rho_a$$

### 2.1.5.2 Difractometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para auxiliar a caracterização estrutural dos vidros, por meio da identificação de halos e picos relacionados com a estrutura amorfa e possíveis fases cristalinas presentes, respectivamente. As amostras foram analisadas na forma de pós com tamanho médio de partículas inferior a 200  $\mu\text{m}$ , utilizando um difratômetro de raios X Philips modelo PW1700. O intervalo de varredura foi de  $3,5^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0,03^\circ$ , tempo de exposição de 5 s e a radiação incidente foi  $K_\alpha$  do cobre.

### 2.1.5.3 Análise térmica diferencial

Análises térmicas diferenciais para vidros monolíticos e em pó foram realizadas em um equipamento Netzsch, modelo STA 409, com diferentes taxas de aquecimento e resfriamento, em ar estático. As amostras na forma de pó foram passadas em peneiras para garantir tamanhos de partículas inferiores a 150  $\mu\text{m}$ . A temperatura variou entre a ambiente e  $1300^\circ\text{C}$ .

Pela análise térmica diferencial determinou-se a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão da fase cristalina. Utilizando esses dados pôde-se determinar a estabilidade do vidro, ou seja, a resistência à cristalização, por meio do parâmetro proposto por Hrubý [74]:

$$K_H = \frac{T_c^h - T_g}{T_m^* - T_c^h} \quad 10$$

onde:  $T_c^h$  é a temperatura de início de cristalização;  $T_g$ , temperatura de transição vítrea;  $T_m^*$ , temperatura de fusão da fase cristalina.

A energia de ativação para cristalização,  $E_{AC}$ , foi calculada utilizando a equação de Kissinger modificada por Matusita e Sakka [67],

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{mE_{AC}}{RT_p}\right) + cte \quad 11$$

onde:  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T_p$  é o pico de cristalização,  $R$  a constante molar dos gases ( $8,314472 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $n$  é uma constante conhecida como parâmetro de

Avrami e  $m$  representa a dimensionalidade do crescimento dos núcleos cristalinos. Para cristalização predominantemente superficial  $n=m=1$ . Para as medidas de ATD foram usados pós com tamanho médio de partículas inferior a  $150\text{ }\mu\text{m}$ .

#### 2.1.5.4 Dilatometria

Amostras com dimensões de  $2 \times 2 \times 10\text{ mm}^3$  foram preparadas utilizando-se uma cortadora marca *Isomet* modelo 2000, contendo um disco de diamante apropriado para o corte de materiais de baixa dureza. A rotação utilizada foi de 2400 r.p.m e a carga de 180g.

As análises dilatométricas permitem a determinação da temperatura de transição vítrea, o coeficiente de expansão linear, a faixa de trabalhabilidade e o ponto de amolecimento dos materiais vítreos. Um transdutor detecta a variação do comprimento da amostra e um termopar posicionado próximo à amostra, monitora a temperatura. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a  $750^\circ\text{C}$  com taxas de aquecimento entre 3 e  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e resfriamento entre 1 e  $10^\circ\text{C}$ , em atmosfera estática de ar sintético.

A FIGURA 16 apresenta um gráfico ilustrativo que relaciona a razão da expansão linear pelo comprimento inicial em função da temperatura, a  $T_g$  e a temperatura de amolecimento dilatométrico  $T_s$ , para um vidro genérico.

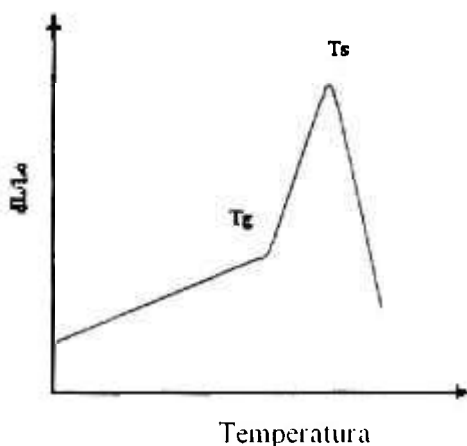


FIGURA 16 – Curva dilatométrica para um material vítreo genérico, onde  $dL/L_0$  é a variação linear do conjunto.

### 2.1.5.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do acrônimo do inglês, Fourier Transform InfraRed) foi utilizada para auxiliar na identificação de grupos de ligações químicas entre os elementos formadores e a influência dos elementos modificadores na estrutura vítrea.

Amostras na forma de pastilhas com diâmetro de 12 mm e espessura de 0,5 mm foram preparadas por prensagem uniaxial de partículas de vidro de tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$  e concentração de 2% em peso, dispersos em pó de KBr (desidratado). Estas amostras foram mantidas em estufa a 110°C para evitar a absorção de vapores de água presentes na atmosfera e posteriormente utilizadas para a determinação dos grupos estruturais presentes.

Pós dispersos em óleo mineral (Nujol) também foram analisados. A dispersão realizada em óleo mineral permite a obtenção de informações mais precisas quanto à presença de água na estrutura vítrea.

### 2.1.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XL30, com um espectrômetro de dispersão de raios X acoplado foi utilizado para estudar a microestrutura morfológica de superfície das amostras. Foram avaliadas superfícies antes e após testes de lixiviação em água.

Vidros foram também cristalizados superficialmente e os tamanhos dos cristais foram medidos com o auxílio desta técnica.

### 2.1.5.7 Durabilidade química

O termo lixiviação é utilizado para definir o fenômeno da remoção de constituintes solúveis presentes em um sólido quando imerso em um determinado meio. A taxa de lixiviação indica a perda de massa do material em função do tempo e da área superficial da amostra e pode ser expressa em  $\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ , sendo calculada pela seguinte equação:

$$TD(t) = \frac{m_f - m_i}{S_0 t}$$

onde  $m_i$  é a massa inicial da amostra,  $m_f$  é a massa final, em g,  $S_0$  é a área superficial, em  $\text{cm}^2$  e  $t$  o tempo do ensaio, em dias.

Para a determinação da durabilidade química dos vidros, foram realizados ensaios de lixiviação a  $90^\circ\text{C}$  em água destilada. O ensaio foi baseado na norma MCC-1P [68].

Este ensaio tem duração de 14 dias.

A sequência para este ensaio é apresentada nos itens que seguem abaixo:

- Preparação de amostras com dimensões  $(1 \times 10 \times 10) \text{ mm}^3$ .
- Lixamento das faces em água, utilizando-se lixa de SiC, com grano de 100, 120, 180 e 240 mesh.
- Lavagem com acetona em ultra-som por 10 min.
- Secagem em estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 2h e resfriamento em um dessecador.
- Pesagem da amostra em uma balança com precisão de 0,01 mg.
- Uso de um dispositivo tipo Soxlet, contendo água destilada a  $90^\circ\text{C}$  para imersão da amostra.
- Pesagem das amostras após 1, 3, 7 e 14 dias do início de imersão.
- Remoção de alíquotas para medir o pH.

Os testes foram realizados em soluções com diferentes valores de pH. Para o preparo das soluções com pH ácido foi utilizado HCl e para soluções alcalinas foi utilizado NaOH, em concentrações adequadas para obter o pH desejado.

A durabilidade química dos vidros foi também determinada em um processo acelerado usando o procedimento descrito em [69], sendo o teste chamado de VHT (do acrônimo em inglês Vapor Hydration Test). Em ambos os casos foi medida a perda de massa das amostras. A FIGURA 17 apresenta o recipiente utilizado para o teste VHT. Esse recipiente foi feito em aço inox 316, tendo volume de 22 ml. A tampa possui um aro de teflon utilizado para vedar o sistema.

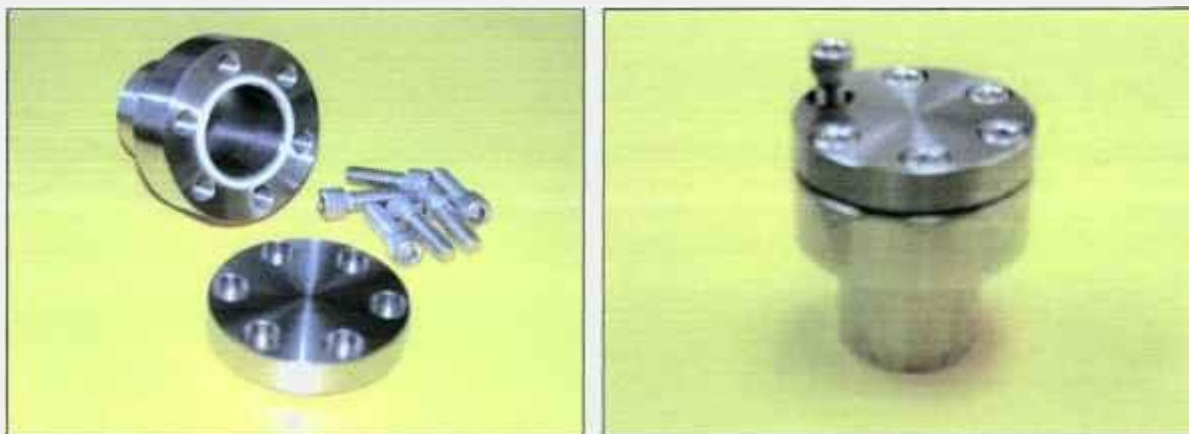


FIGURA 17 – Recipiente utilizado para ensaios VHT.

As amostras foram cortadas com dimensões de  $10 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$  e polidas com lixa 240 mesh. As amostras são amarradas utilizando um fio de platina e mantidas imersas em água, sem que toquem o fundo do recipiente. O teste foi realizado a 130 e 200°C durante 7 dias.

O valor de referência da taxa de dissolução em vidros é de  $2 \text{ g.m}^{-2}$  para testes de 7 dias, em água à 90°C, ou seja,  $3 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ . Esse valor é adotado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos e será utilizado como referência neste trabalho por não haver um valor equivalente Brasil [70].

A técnica de espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES) foi utilizada para analisar quimicamente os elementos presentes nas soluções após testes de lixiviação dos vidros.

#### 2.1.6 Moagem

Vidros e pós de US foram moídos utilizando um moinho tipo panela. A moagem foi realizada por diferentes tempos para obtenção de pós com diferentes tamanhos médios de partículas.

#### 2.1.7 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada utilizando um granulômetro da marca MALVERN modelo Mastersizer Micro.

As medidas foram realizadas utilizando água como meio líquido e pirofosfato de sódio como dispersante. Após o pó ser adicionado à água, a mistura foi mantida em ultra-som durante 3 minutos para a desaglomeração do pó.

### 2.1.8 Cristalização volumétrica e superficial

Amostras de vidros com dimensões de  $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$  e de  $2 \times 1,3 \times 0,7 \text{ cm}^3$  foram preparadas para avaliar a cristalização superficial e volumétrica, respectivamente. Estas amostras foram embutidas em resina, polidas utilizando lixas com grão de 100, 120, 180, 240, 280, 400 e 600, pasta de diamante com granulometria de 6 e  $3 \mu\text{m}$  e limpas com ultra-som usando acetona como meio líquido. Foram utilizadas amostras com dimensões reduzidas para minimizar o tempo de aquecimento, reduzindo os erros no tamanho dos cristais. As amostras foram colocadas dentro do forno por um orifício na parte superior do forno, sem que a porta fosse aberta, evitando assim a variação da temperatura no interior do forno.

Para avaliar a cristalização superficial, as amostras foram tratadas termicamente entre 800 e  $980^\circ\text{C}$ , durante intervalos de tempos de 2 a 3600 minutos. Após o tratamento térmico, as amostras foram observadas em microscópios óptico e eletrônico de varredura. Foram determinados os seguintes parâmetros: taxa de crescimento de cristais, número de sítios de nucleação por unidade de área e entalpia aparente para cristalização.

Para determinar a cristalização volumétrica foram realizados tratamentos térmicos a  $806^\circ\text{C}$  para induzir a nucleação e posteriormente tratamentos a  $838^\circ\text{C}$  para crescimento de cristais durante 24 horas. As amostras foram cortadas na forma de lâminas e polidas para avaliar a densidade volumétrica.

### 2.1.9 Sinterização

Pós de vidros foram prensados utilizando uma prensa uniaxial, com pressão de  $1 \text{ Ton/cm}^2$ , em matrizes com 7, 10 e 50 mm de diâmetro. Os pesos de pós utilizados variaram entre 0,5 e 100 gramas. Vidros niobofosfatos e ferrofosfatos foram sinterizados com e sem a adição de  $\text{U}_3\text{Si}_2$ , para avaliar a imobilização deste componente e determinar qual dos óxidos (Nb ou Fe) é mais apropriado para este objetivo.

Vidros niobofosfatos foram também cristalizados e a taxa de crescimento dos cristais presentes foi determinada, obtendo-se a energia de ativação para formação da fase cristalina.

A taxa de crescimento de cristais foi determinada medindo-se o tamanho dos cristais presentes na superfície do vidro após tratamento térmico. Foram medidos os tamanhos dos cristais tratados a uma temperatura fixa variando-se o tempo de patamar, para cada valor de taxa de crescimento de cristais foram utilizados 5 tempos diferentes de patamar, sendo que para cada tempo foram realizadas 3 repetições, com a finalidade de determinar as incertezas associadas as medidas.

A densidade de núcleos cristalinos foi determinada pela contagem de cristais presentes na superfície do vidro. Foram utilizadas pelo menos de 10 micrografias para cada temperatura estudada.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Obtenção de vidros por meio de fusões em fornos de microondas

Os compostos empregados para formação dos vidros foram colocados individualmente no forno e expostos à radiação e a absorção foi medida pelo aquecimento ocasionado. Em relação aos compostos empregados foi observado que:

- O KOH, após um minuto de exposição, produz faíscas, liquefazendo-se, sendo um excelente absorvedor.
- O  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  também absorve a radiação de microondas, decompondo-se em  $2\text{NH}_3 + 0.5 \text{P}_2\text{O}_5 + 2.5 \text{H}_2\text{O}$ .
- Os compostos  $\text{PbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{BaCO}_3$  não absorvem a radiação de microondas suficientemente para se aquecerem a partir da temperatura ambiente quando expostos individualmente durante 30 min.

A radiação de microondas com frequência de 2,45 GHz não é absorvida por todos os materiais precursores empregados na produção dos vidros deste trabalho.

Testes individuais de absorção de microondas nos compostos NaOH,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para verificar o grau de aquecimento em função da forma química em que os íons alcalinos (Na, K) e alcalino terroso (Mg) são utilizados, mostraram que:

- NaOH quando exposto a microondas se aquece e se liquefaz, apresentando comportamento semelhante ao KOH e após a interrupção da exposição à radiação, solidifica-se, passando a apresentar uma fase líquida na superfície após 48 horas de aquecimento como consequência da absorção de vapores de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  também foram expostos a microondas durante 30 minutos, não se observando aquecimento acima de  $80^\circ\text{C}$ .
- O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não apresentou aquecimento quando exposto individualmente na forma de pó, durante 30 min, mostrando que o vidro pode ser fundido em cadinhos de alumina com segurança.

Vidros com diferentes composições foram obtidos a partir da fusão de precursores inorgânicos em fornos de microondas. No diagrama composicional da FIGURA 18 são mostrados os resultados das composições que originaram vidros e que apresentaram picos no difratogramas de raios X característicos de fases cristalinas. Os pontos cinza no gráfico representam as amostras que originaram vidros e os pretos representam as amostras que apresentaram picos referentes à cristalização, os pontos mesclados representam amostras que apresentaram fases cristalinas e amorfas. Os materiais precursores foram expostos às microondas entre 30 e 70 minutos, permanecendo a temperaturas entre 1100 e 1400°C e vertidos em molde aço inox à temperatura ambiente. A presença de fases cristalinas após a exposição à radiação de microondas pode ser resultado da temperatura insuficiente para ocasionar a fusão dos precursores.

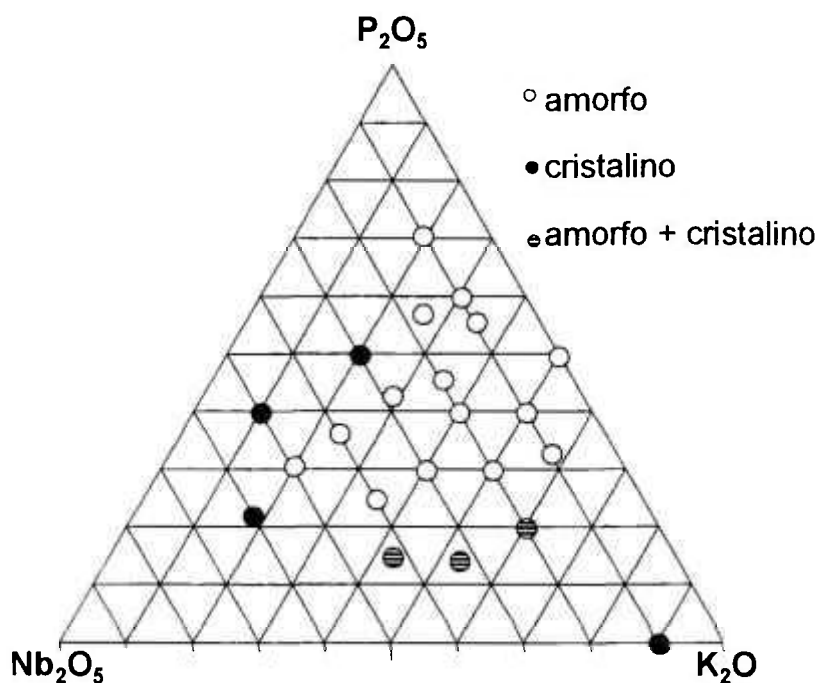


FIGURA 18: Diagrama composicional para amostras obtidas em fornos de microondas.

A TABELA 4 mostra os valores máximos de temperatura para composições produzidas em fornos de microondas e os tempos para que essas temperaturas fossem atingidas. Neste processo de aquecimento observa-se uma relação direta entre a concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o aumento na temperatura. Quanto maior o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , maior será a temperatura máxima atingida, pois o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permite que a temperatura da mistura

seja maior. O tempo para atingir a temperatura máxima foi maior quanto menor o teor de KOH na mistura.

TABELA 4 - Temperaturas medidas com pirômetro óptico em função da composição.

| Composição | Temperatura (°C) | Tempo para máxima temperatura (min) |
|------------|------------------|-------------------------------------|
| Nb20       | 1150 ± 30        | 22                                  |
| Nb30       | 1200 ± 30        | 28                                  |
| Nb40       | 1350 ± 30        | 35                                  |
| Nb50       | 1370 ± 30        | 35                                  |

No forno de microondas, o aquecimento dependerá fundamentalmente da constante dielétrica do material. O aquecimento ocorre homogeneamente em todo o material, já que o cadinho não absorve microondas.

Aumentando-se o teor de KOH (precursor de  $K_2O$ ), aumenta-se a absorção de microondas, e, portanto, a probabilidade de se obter o efeito de dispersão térmica, aquecendo-se os demais constituintes da mistura.

O valor da constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura, permitindo que a partir de uma certa temperatura o  $P_2O_5$  e o  $Nb_2O_5$  absorvam esta radiação, originando um processo de aquecimento intenso.

Vidros com diferentes teores de  $Nb_2O_5$  foram analisados por FTIR. Os espectros na região do infravermelho obtidos para amostras dispersas em KBr, para vidros do grupo Nb são apresentados na FIGURA 19.

As bandas localizadas em 3430 e 1630  $cm^{-1}$  são atribuídas aos modos normais de vibrações das moléculas de água livre ou íons de  $OH^-$  e estiramento, respectivamente [25] e estão presentes nos vidros Nb10, Nb20 e Nb30, tendo uma intensidade muito baixa para o vidro Nb40. As bandas em 2850  $cm^{-1}$  foram observadas em vidros fosfatos e atribuídas aos íons  $OH^-$ , mas isto não está completamente compreendido [25,71]. A banda localizada em 2360  $cm^{-1}$  é atribuída a moléculas de  $CO_2$ , supostamente originadas do ar atmosférico. Nota-se que as intensidades destas bandas diminuem com o aumento da quantidade de óxido de nióbio, portanto a quantidade radicais  $OH^-$  e  $CO_2$  diminuem com o aumento da quantidade de  $Nb_2O_5$ . Enquanto o nióbio substitui o fósforo na rede vítrea, as ligações atômicas se tornam mais rígidas, e o vidro passa a ser mais estável reduzindo o

ataque da água durante o teste de lixiviação e a inclusão de radicais  $\text{OH}^-$  e moléculas de  $\text{CO}_2$ .

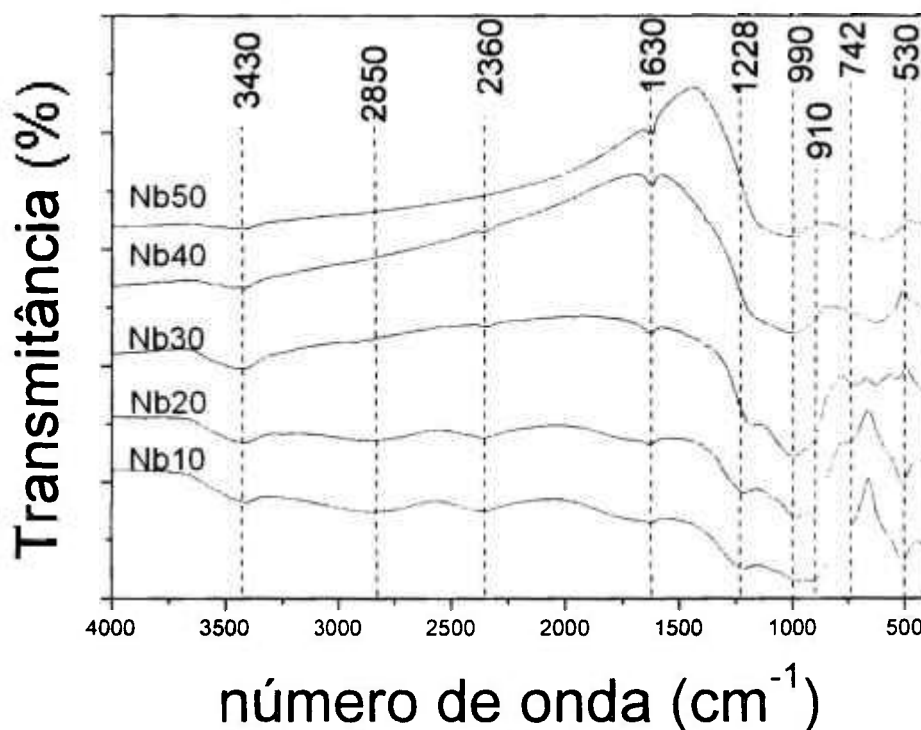


FIGURA 19 - Espectros de FTIR obtidos para amostras dispersas em KBr de vidros fosfatos com diferentes concentrações de nióbio.

As bandas localizadas em  $1228\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  e em  $910\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento  $\text{P=O}$ , do grupo iônico  $\text{PO}_4$  e da deformação  $\text{P-O-H}$ , respectivamente [72]. A intensidade das bandas em  $910\text{ cm}^{-1}$  também diminui com o aumento da quantidade de óxido de nióbio, sendo que estas não aparecem para o espectro do vidro contendo 50% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Uma banda fraca localizada em  $742\text{ cm}^{-1}$  para vidros contendo 10 e 20% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não está presente em vidros contendo quantidades maiores deste óxido. Para vidros contendo 30% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , uma banda localizada em  $714\text{ cm}^{-1}$  é observada. Bandas localizadas entre  $742$  e  $714\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento  $\text{P-O-P}$ .

Bandas localizadas em  $630\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração  $\text{O-Nb}$ ; as intensidades aumentam com o aumento da quantidade de óxido de nióbio [19]. As bandas localizadas em  $510\text{-}530\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento  $\text{P-O-P}$ , ou harmônicas de deformação  $\text{O-P-O}$  e ligações  $\text{O=P-O}$  [72].

3.1.1 Comparação entre vidros produzidos em microondas e forno elétrico

Testes de durabilidade química, análises térmicas diferenciais e FTIR foram realizados para detectar possíveis variações estruturais relacionadas ao processo de aquecimento. Os resultados dos testes de durabilidade química seguindo a norma MCC-1P [68] para as composições do grupo 1 são mostrados na TABELA 5 e na FIGURA 20. As incertezas associadas a cada medida são inferiores a 5%.

TABELA 5 – Taxa de dissolução (TD) para vidros produzidos em fornos de microondas e elétricos com diferentes teores de BaO e PbO.

| Código do Vidro | TD (g.cm <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> ) | TD (g.cm <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                 | (fusão em forno de microondas)              | (fusão em forno elétrico)                   |
| BP 0-30         | 9,5 x 10 <sup>-4</sup>                      | 1,6 x 10 <sup>-5</sup>                      |
| BP 6-24         | 4,3 x 10 <sup>-5</sup>                      | 3,7 x 10 <sup>-5</sup>                      |
| BP 12-18        | 6,0 x 10 <sup>-5</sup>                      | 5,3 x 10 <sup>-5</sup>                      |
| BP 18-12        | 1,1 x 10 <sup>-4</sup>                      | 2,0 x 10 <sup>-4</sup>                      |
| BP 24-6         | 9,1 x 10 <sup>-4</sup>                      | 7,8 x 10 <sup>-4</sup>                      |
| BP 30-0         | 3,0 x 10 <sup>-3</sup>                      | 1,9 x 10 <sup>-3</sup>                      |

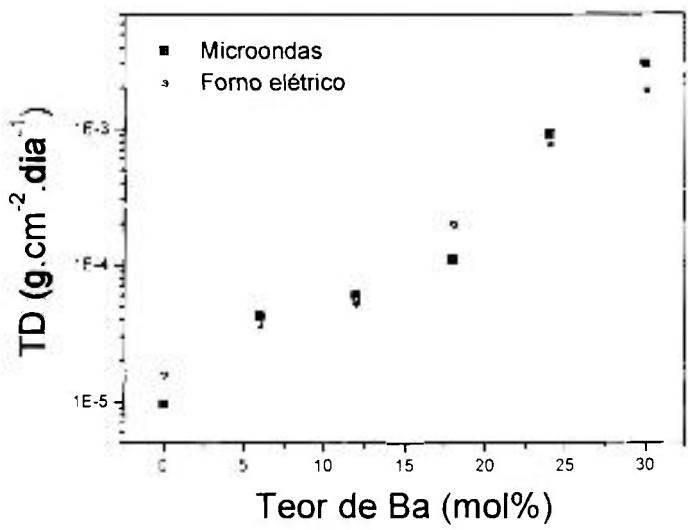


FIGURA 20 – Taxa de dissolução para vidros do grupo 1, após teste a 90°C, em pH 7 durante 14 dias.

As composições com maiores teores de PbO apresentaram menores taxas de dissolução.

As taxas de dissoluções não apresentam variações significativas para os dois processos adotados, estando dentro da mesma ordem de grandezas. As composições com valores superiores ou muito próximos a  $3 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$  (valor de referência do DOE, Department of Energy, dos Estados Unidos) foram descartadas para serem utilizadas como matrizes imobilizadoras de rejeitos radioativos.

Para as composições do grupo 2 também foram realizados testes de durabilidade química e os valores são mostrados na TABELA 6. A taxa de dissolução se reduz em função do acréscimo do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para teores inferiores a 40 %mol. O vidro mais durável quimicamente é o Nb40.

TABELA 6 - Taxas de dissolução (TD) para vidros obtidos a partir da fusão em fornos de microondas e elétrico.

| Código do Vidro | TD ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ )<br>(fusão em forno de microondas) | TD ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ )<br>(fusão em forno elétrico) |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Nb20            | $1,4 \times 10^{-3}$                                                        | $2,6 \times 10^{-3}$                                                   |
| Nb30            | $1,3 \times 10^{-5}$                                                        | $2,2 \times 10^{-5}$                                                   |
| Nb40            | $8,9 \times 10^{-7}$                                                        | $8,2 \times 10^{-7}$                                                   |
| Nb50            | $1,4 \times 10^{-6}$                                                        | $2,1 \times 10^{-6}$                                                   |

Também neste caso, os resultados obtidos para vidros produzidos por ambos processos de aquecimento estão dentro da mesma ordem de grandeza.

Com base nas medidas de durabilidade química, selecionou-se a composição Nb40 para a continuidade dos testes.

Análises térmicas diferenciais realizadas para o vidro Nb40 obtidos em fornos de microondas e elétrico são mostradas na FIGURA 21.

A  $T_g$  para os vidros Nb40 produzidos pelos dois processos é  $747 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mas as temperaturas do início da cristalização e do máximo da cristalização são inferiores para os vidros produzidos em forno de microondas. Uma possível explicação é a presença de alumínio em torno de 2% em peso nos vidros obtidos em forno elétrico. A presença de alumínio será discutida futuramente quando será avaliada a contaminação do material do

cadinho durante a fusão. O Al pode dificultar o processo de cristalização, deslocando o pico referente à cristalização para valores mais altos de temperaturas.

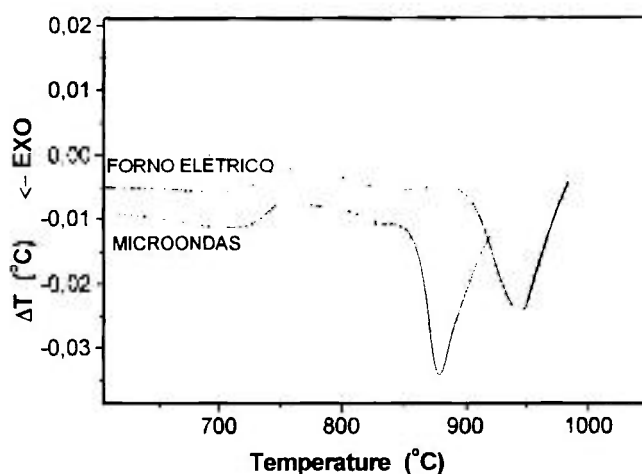


FIGURA 21 - Análise térmica diferencial para o vidro Nb40 produzido em fornos de microondas e elétrico.

A FIGURA 22 mostra os espectros de FTIR para pós de vidros produzidos em fornos elétricos e de microondas dispersos em óleo mineral.

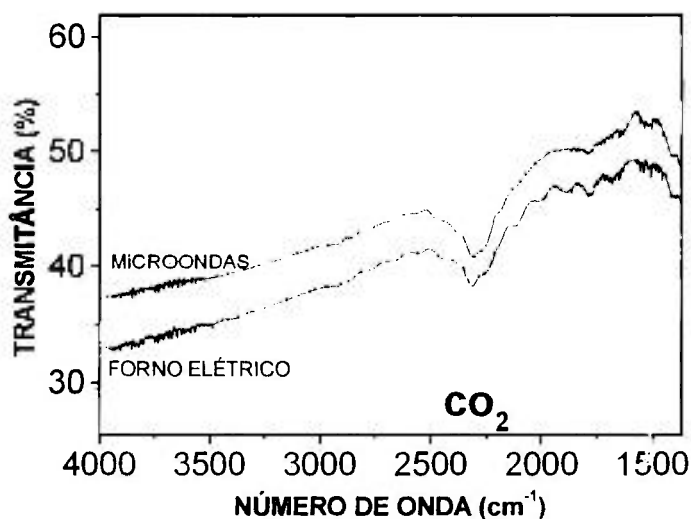


FIGURA 22 - Espectro de FTIR para pós de vidros Nb40 produzidos em fornos de microondas e elétrico dispersos em óleo mineral.

Os espectros não apresentaram bandas referentes à presença de hidroxilas que normalmente estão localizadas em 3250 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  [73]. No entanto, uma banda em 2320

$\text{cm}^{-1}$  foi observada e relacionada à presença de  $\text{CO}_2$  apresentando as mesmas intensidades para os vidros obtidos em fornos elétricos e de microondas. A presença de  $\text{CO}_2$  é atribuída à absorção deste composto presente na atmosfera ambiente.

A FIGURA 23 mostra o espectro de FTIR para os mesmos pós de vidro dispersos em KBr.

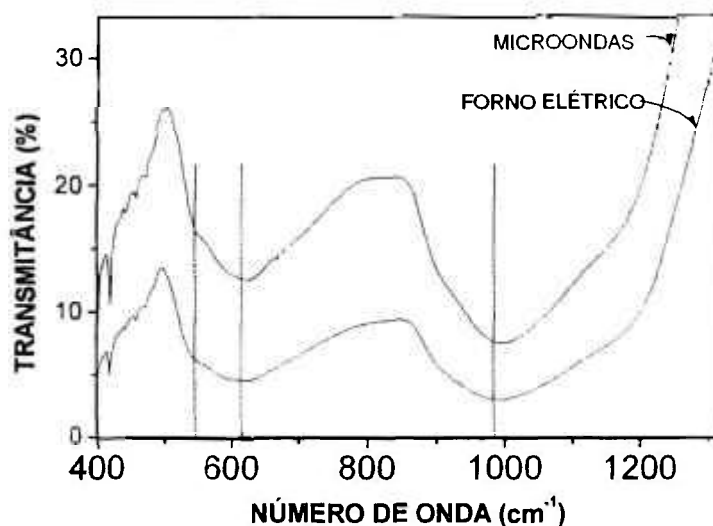


FIGURA 23 – Espectro de FTIR para pós de vidros Nb40 produzidos em fornos de microondas e elétrico dispersos em KBr.

As bandas presentes em  $994\text{ cm}^{-1}$  e  $625\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao grupo  $\text{Q}^0(\text{PO}_4)^{3-}$  e vibrações de Nb-O, respectivamente [25]. A banda presente em  $546\text{ cm}^{-1}$  está associada à ligação Nb-O. Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros de FTIR dos vidros obtidos pelos diferentes processos.

Algumas variações poderiam ocorrer como uma mudança na temperatura de transição vítrea se, por exemplo, as decomposições dos materiais precursores não fossem completadas. Outras mudanças também poderiam ser notadas nos espectros de FTIR, pois diferentes grupos estruturais levam a variações nas bandas de transmitância. A semelhança entre as características dos vidros obtidos pelos diferentes processos leva a crer que os processos sejam equivalentes.

### 3.1.2 Avaliação da contaminação com Al

Os vidros obtidos a partir de precursores expostos a microondas apresentam índices de contaminação do elemento Al, provenientes dos cadinhos de contenção, abaixo de  $0,04 \pm 0,01\%$  em peso, conforme determinado por EDS (análise por energia dispersiva).

Para a mesma composição produzida em forno elétrico, a contaminação de Al atingiu, em média,  $2,3 \pm 0,2\%$  em peso. O grau de contaminação no processo que utiliza microondas é inferior, pois o tempo de fusão é relativamente menor e as paredes dos cadinhos são aquecidas apenas pelo contato com o líquido, ocasionando uma menor solubilização.

A análise de EDS para o vidro Nb40 obtido em fornos elétricos é apresentada na TABELA 7 onde se observa que a variação na composição do vidro é pequena para os diferentes pontos medidos. Foram utilizadas 5 amostras, sendo analisados cinco pontos em cada amostra, como exemplifica a FIGURA 24.

TABELA 7 - Composição dos vidros após fusão determinada por EDS, para cinco diferentes amostras.

|             | mol %         |                |                |                |
|-------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| elemento    | Al            | P              | Nb             | K              |
| nominal     | 0,00          | 37,00          | 40,00          | 23,00          |
| amostra 1   | 2,08          | 38,47          | 40,93          | 18,52          |
| amostra 2   | 2,19          | 38,65          | 40,61          | 18,55          |
| amostra 3   | 2,41          | 38,29          | 40,72          | 18,58          |
| amostra 4   | 2,16          | 38,60          | 40,34          | 18,90          |
| amostra 5   | 2,69          | 38,46          | 40,2           | 18,65          |
| valor médio | $2,3 \pm 0,2$ | $38,5 \pm 0,1$ | $40,6 \pm 0,2$ | $18,6 \pm 0,2$ |



FIGURA 24 - Vidro Nb40 onde os pontos marcados com X são referentes aos locais onde foram realizadas análises de EDS.

O aumento na razão P/Nb observado experimentalmente significa que há um acréscimo relativo de átomos de P em relação ao Nb, ou seja, embora seja esperada uma

perda de P durante a fusão dos precursores do vidro, também pode haver uma perda de Nb. Considerando a razão entre átomos de Nb/K antes da fusão e a relação obtida após a fusão é possível verificar que a maior perda ocorreu para o K. Na TABELA 8 são apresentados os valores obtidos para o vidro, omitindo-se o Al. Nesta tabela torna-se mais fácil compreender qual a composição final do vidro em relação à estimada inicialmente.

TABELA 8 - Composição dos vidros após fusão determinada por EDS, onde exclui-se o teor de Al. Os valores apresentados estão em mol %.

| Composto →    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O |
|---------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| valor medido  | 39,4±0,2                      | 41,6±0,2                       | 19,0±0,2         |
| valor nominal | 37,0                          | 40,0                           | 23,0             |

3.2 Parâmetro de Hrubý e taxa crítica de resfriamento

Após a escolha de uma composição adequada considerando-se a durabilidade química dos vidros, foram realizados testes referentes à estabilidade térmica. A ATD foi realizada em ar estático, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, sendo repetida 3 vezes, para cálculo da incerteza referente às medidas de temperaturas. Segundo Hrubý [74], quanto maior o valor de  $K_H$  (ver equação 1) mais estável será o vidro, ou seja, menor tendência a se cristalizar durante o resfriamento. Na FIGURA 25 são mostradas as ATDs para os vidros Nb40 e Fe40.

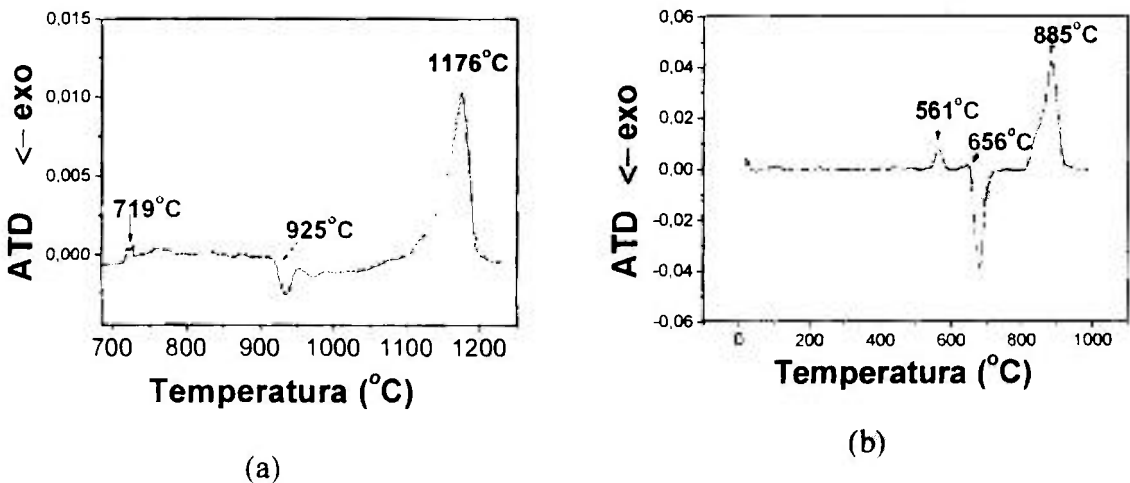


FIGURA 25: Curvas de ATD para os vidros (a) Nb40 monolítico e (b) Fe40 monolítico.

Na curva de ATD para o vidro Nb40, mostrada na FIGURA 25 (a), observa-se uma banda endotérmica referente à transição vítrea em  $719 \pm 3^\circ\text{C}$ . Um pico exotérmico com início em  $925 \pm 4^\circ\text{C}$ , máximo em  $936 \pm 3^\circ\text{C}$  e término em  $947 \pm 4^\circ\text{C}$  está relacionado à cristalização do vidro. O pico endotérmico em  $1176 \pm 2^\circ\text{C}$  está relacionado à fusão da fase cristalina. Para o vidro estudado, o valor de  $K_H$  calculado pela equação 1 é  $0,82 \pm 0,04$ . Este valor é relativamente alto comparado aos valores para silicatos reportados na literatura [75], cujos valores variam de  $0,14 \pm 0,03$  a  $0,68 \pm 0,05$ . Este resultado mostra que o vidro Nb40 tem uma boa estabilidade térmica quando comparado a alguns vidros silicatos. A análise térmica realizada para o vidro Fe40 (FIGURA 25b) apresenta  $T_g$  em  $561 \pm 3^\circ\text{C}$ , início de cristalização em  $656 \pm 2^\circ\text{C}$  e término em  $885 \pm 2^\circ\text{C}$ , sendo o valor de  $K_H$  calculado pela equação (1) igual a  $0,42 \pm 0,03$ . O vidro Fe40 apresenta uma estabilidade térmica determinada pelo parâmetro de Hrůby inferior ao vidro Nb40, sugerindo que ambos participam da rede vítrea como formador e modificador, o Nb tem uma tendência maior em atuar como um óxido formador enquanto o Fe como modificador, resultando na diferença de estabilidade. Diversos trabalhos em vidros fosfatos têm demonstrado a atuação do Fe como modificador mesmo quando tem coordenação octaédrica (número de coordenação 6) ou tetraédrica truncada (coordenação entre 4,5 e 5) [76].

A FIGURA 26 apresenta as curvas ATD com as diferentes taxas de resfriamento para o vidro Nb40. A partir destes resultados foi determinada a taxa crítica de resfriamento,  $q_{cr}$ .

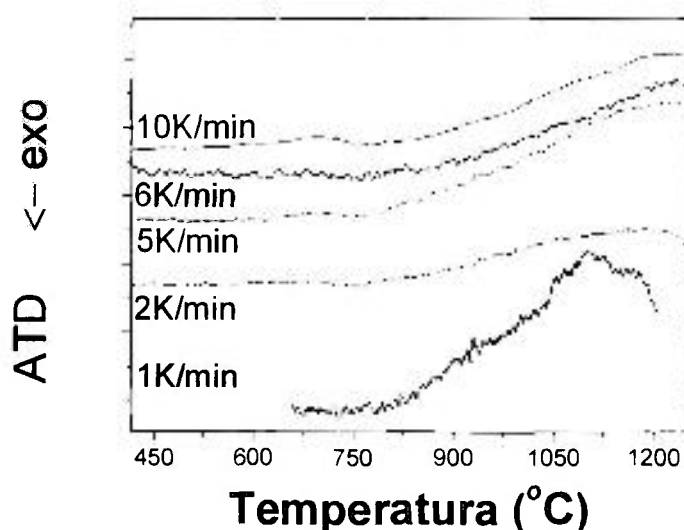


FIGURA 26 - Curvas ATD para o vidro Nb40 com diferentes taxas de resfriamento.

A FIGURA 27 mostra a ATD para o vidro Fe40 resfriado a 10°C/min.

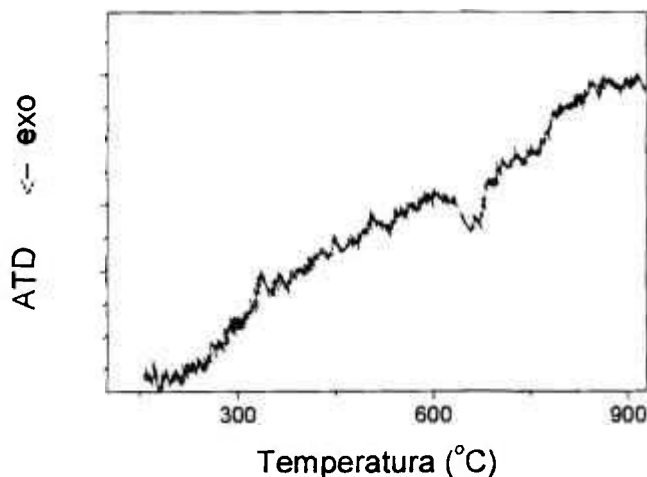


FIGURA 27 - Curva de ATD para o vidro Fe40 resfriado a 10°C/min.

O vidro Fe40 apresenta um pico exotérmico durante o resfriamento com início em 683°C, portanto a taxa de resfriamento para este vidro é superior a 10°C/min. Para taxas de 12°C/min não há presença de picos referentes a cristalização do vidro. Para o vidro Nb40, não se observam picos exotérmicos referentes à cristalização nas curvas ATD com velocidades de resfriamento superiores a 2°C/min. Após o resfriamento a 1°C/min, observou-se, no material presente no cadinho, alguns pontos brancos na superfície e o restante continuou transparente, indicando que houve um início de cristalização superficial. Assim, foi possível determinar que nessa taxa de resfriamento ocorre cristalização, mesmo que discretamente. Então, assumiu-se que a taxa de resfriamento crítica é de 1°C/min. A taxa de resfriamento crítica é relativamente baixa quando comparada ao menor valor encontrado por Cabral, Cardoso e Zanotto [75] para o vidro 40LiO<sub>2</sub>-60SiO<sub>2</sub> que foi de  $24 \pm 6$ °C/min. Isto mostra que o vidro com composição Nb40 pode ser obtido facilmente, se resfriado a taxas maiores que 1°C/min.

É importante ressaltar este resultado, pois durante o resfriamento de um bloco de vidro com grandes dimensões, ou seja, em escala industrial, a taxa de resfriamento do interior do bloco é lenta. A FIGURA 28 extraída da referência [4] mostra a curva de resfriamento de um bloco de vidro borossilicato com dimensões de 30 cm de diâmetro e 74 cm de altura, onde é possível observar que a temperatura do bloco leva em torno de 3 horas para resfriar de 1100 a 800°C. Isso equivale a uma taxa de resfriamento de

aproximadamente  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Essa taxa de resfriamento é superior à taxa de resfriamento crítica do vidro Nb40, para que a cristalização fosse evitada no resfriamento do bloco. Em trabalhos previamente realizados, observou-se que vidros fosfatos contendo ferro e chumbo apresentaram cristalização durante o resfriamento de blocos de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro, sendo este efeito evitado em vidros niobofosfatos com a composição Nb40.

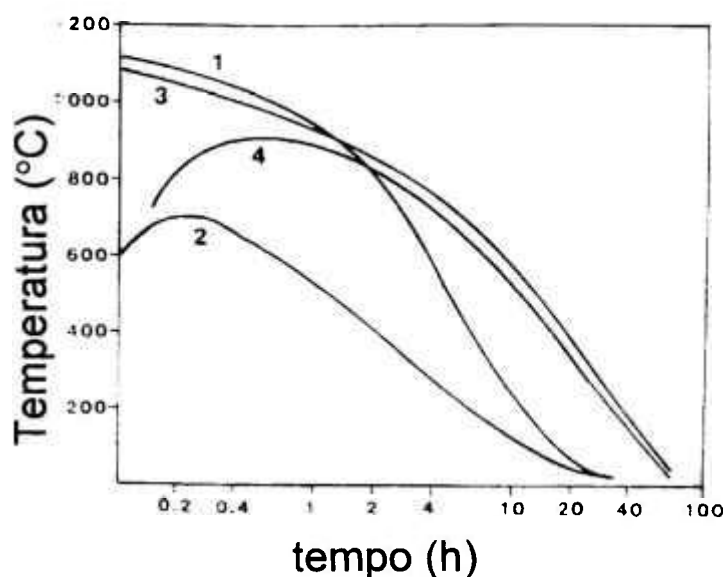


FIGURA 28 - Curva experimental de resfriamento de um vidro borossilicato, com dimensões de 30 cm de diâmetro e 74 cm de altura, onde (1) é a curva no centro do bloco e (2) na superfície a meia altura, para um recipiente não isolante térmico; (3) é a curva no centro do bloco e (4) na superfície a meia altura, de um recipiente recoberto com isolante térmico. Figura extraída da referência [4].

### 3.3 Nucleação e cristalização

Para o estudo da cristalização do vidro Nb40, foram realizados tratamentos térmicos a temperaturas entre  $800$  e  $980^{\circ}\text{C}$ , por tempos que variaram de 2 a 3600 minutos. Experimentos em outras faixas de temperatura tornaram-se inviáveis, pois para temperaturas superiores a  $972^{\circ}\text{C}$ , os tempos necessários para cristalizar a superfície seriam muito pequenos ( $< 2$  min) acarretando em erros muito grandes associados às medidas do tempo e conseqüentemente da taxa de crescimento dos cristais. Para temperaturas inferiores a  $806^{\circ}\text{C}$ , seriam necessários períodos de uso prolongados de forno ( $> 2,5$  dias). Para um teste a  $1,1T_g$ , ( $791^{\circ}\text{C}$ ), durante 72,5h não se observaram cristais na superfície do

vidro. A TABELA 9 apresenta as temperaturas e os respectivos intervalos de tempo utilizados para cada tratamento térmico.

TABELA 9 - Temperaturas e intervalos de tempo utilizados para induzir a cristalização superficial em vidros Nb40.

| Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|------------------|-------------|
| 806              | 900 – 3600  |
| 838              | 360 – 3120  |
| 871              | 125 - 215   |
| 905              | 7 – 102     |
| 937              | 5 – 25      |
| 972              | 2 - 7       |

Após serem tratadas termicamente, as amostras foram observadas em microscópios óptico e eletrônico de varredura, onde foi possível detectar duas fases cristalinas, denominadas neste trabalho de  $\alpha 1$  e  $\alpha 2$ , mostradas na FIGURA 29.

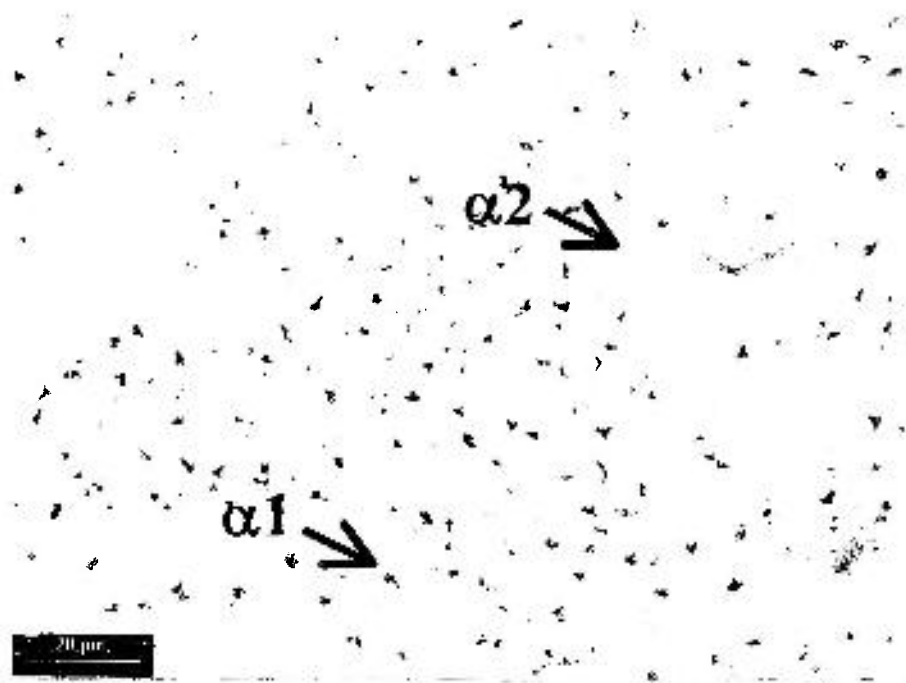


FIGURA 29 - Micrografia da superfície do vidro Nb40 após tratamento térmico a 838°C durante 17 h.

Os tamanhos e os números de núcleos na superfície foram medidos. Para realizar essas medidas foram obtidas imagens das superfícies das amostras, medido o comprimento dos cristais e determinado o número de cristais. Para diminuir a incerteza na medida da taxa de crescimento dos cristais, foram medidas as dimensões do maior cristal na superfície. Com esses dados determinou-se a taxa de crescimento de cristais e a densidade superficial de núcleos. Os valores referentes às velocidades de crescimentos de cristais e a densidade de núcleos para as duas fases presentes são apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 - Velocidades de crescimento ( $v$ ) e densidade superficial de núcleos ( $N_s$ ) para as fases  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  em diferentes temperaturas.

| T (°C) | $v\alpha_1$ ( $\mu\text{m/h}$ ) | $v\alpha_2$ ( $\mu\text{m/h}$ ) | $N_s\alpha_1$<br>(núcleos/ $\text{m}^2$ ) | $N_s\alpha_2$<br>(núcleos/ $\text{m}^2$ ) |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 806    | $0,171\pm0,001$                 | $0,035\pm0,002$                 | $8 \times 10^7$                           | $1 \times 10^{10}$                        |
| 838    | $0,949\pm0,003$                 | $0,205\pm0,003$                 | $2 \times 10^8$                           | $4 \times 10^{10}$                        |
| 871    | $4,56\pm0,13$                   | $0,95\pm0,08$                   | $3 \times 10^8$                           | $6 \times 10^{10}$                        |
| 905    | $16,6\pm0,9$                    | $3,8\pm0,3$                     | $7 \times 10^8$                           | $8 \times 10^{10}$                        |
| 937    | $73\pm2$                        | $18,4\pm0,9$                    | ND*                                       | ND*                                       |
| 972    | $236\pm25$                      | ND*                             | ND*                                       | ND*                                       |

ND\* valores não determinados.

A densidade de núcleos aumenta com o aumento da temperatura, sendo que para um acréscimo na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  há quase uma ordem de grandeza a mais no número de núcleos formados. Uma limitação para medida do número de núcleos na superfície das amostras foi a temperatura, pois para temperaturas superiores a  $905^\circ\text{C}$  ocorre um amolecimento da amostra, ocasionando uma deformação, tornando-a esférica, o que dificulta a medida da área que está sendo analisada devido a limitações relativas à profundidade de campo do microscópio óptico, gerando resultados não confiáveis com relação à densidade de sítios de nucleação. A

TABELA 11 apresenta alguns valores de densidade superficial de núcleos para vidros estudados por diferentes autores.

TABELA 11 - Valores de densidade de sítios de nucleação para diferentes fases e vidros.

| Sistema                                                         | $N_s$ (núcleos/m <sup>2</sup> ) | Referência |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------|
| Li <sub>2</sub> O.3SiO <sub>2</sub> (Dissilicato de Lítio)      | $6 \times 10^{21}$              | [77]       |
| CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> (Anortita) | $5 \times 10^{16}$              | [77]       |
| PbO.SiO <sub>2</sub>                                            | $2 \times 10^{13}$              | [77]       |
| Cristobalita (vidro plano)                                      | $2 \times 10^9$                 | [78]       |

A densidade superficial de sítios de nucleação para o vidro Nb40 é de  $8 \times 10^{10}$  núcleos/m<sup>2</sup>, para o maior valor encontrado, somando-se as duas fases presentes. O valor encontrado para o Nb40 é aproximadamente três vezes maior quando comparado ao vidro plano, no que se refere a uma única fase, e cerca de duas ordens de grandeza menor quando comparado ao silicato de chumbo.

A densidade de sítios de nucleação também foi medida no volume da amostra, sendo que realizou-se tratamentos térmicos a 806°C durante diferentes tempos, com a finalidade de induzir a formação de núcleos no volume. Posteriormente as amostras foram aquecidas a 838°C, permanecendo nessa temperatura por 24 horas, para que houvesse o crescimento dos núcleos possibilitando a contagem dos mesmos. Somente para tempos de indução de 120 h houve a presença de cristais no volume. Três amostras foram tratadas termicamente, cada uma com volume de 1,82 cm<sup>3</sup> e foram encontrados 33, 3 e 6 cristais, respectivamente. A densidade de sítios de nucleação foi calculada pela razão entre o número de cristais e o volume da amostra, resultando em uma densidade média de  $8 \times 10^6$  núcleos/m<sup>3</sup> de vidro.

Os valores da entalpia aparente para cristalização foram determinados a partir do gráfico da taxa de crescimento em função do inverso da temperatura como mostra a FIGURA 30. Para o vidro Nb40 as energias de ativação para cristalização foram  $496 \pm 7$  kJ/mol e  $513 \pm 14$  kJ/mol para as fases  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , respectivamente. Metcalfe e Donald [79] encontraram valores de entalpia aparente para cristalização de 363 e 385 kJ/mol para as duas fases cristalinas presentes nos vidros fósforos contendo alumínio, ferro e sódio. Os valores para vidros silicatos reportados na literatura [78] são 110 kJ/mol para cristobalita, 115 kJ/mol para  $\beta$ -wolastonita e 220 kJ/mol para devitrita. Os valores obtidos para o vidro Nb40 são superiores quando comparados aos valores de Metcalfe e Donald [79]. Isto

mostra que o vidro Nb40 apresenta uma resistência maior à devitrificação quando comparado a esses vidros ferrofosfatos.

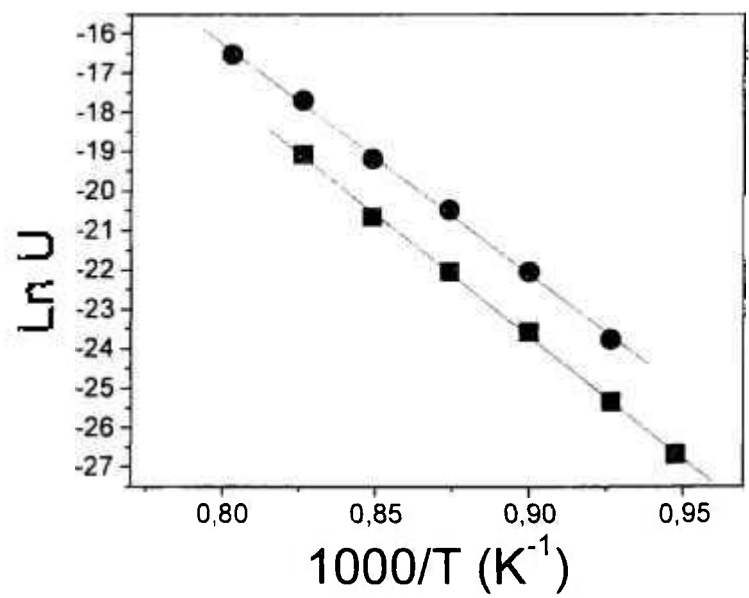


FIGURA 30 - Taxa de crescimento de cristais em função do inverso da temperatura para as fases (■) α1 e (●) α2.

A energia de ativação para cristalização foi calculada por meio da equação 11. A FIGURA 31 apresenta o gráfico  $\ln(\beta/T_p^2)$  em função de  $1/T_p$  e a partir da inclinação destas retas determinou-se as energias de ativação para cristalização ( $E_{ac}$ ).

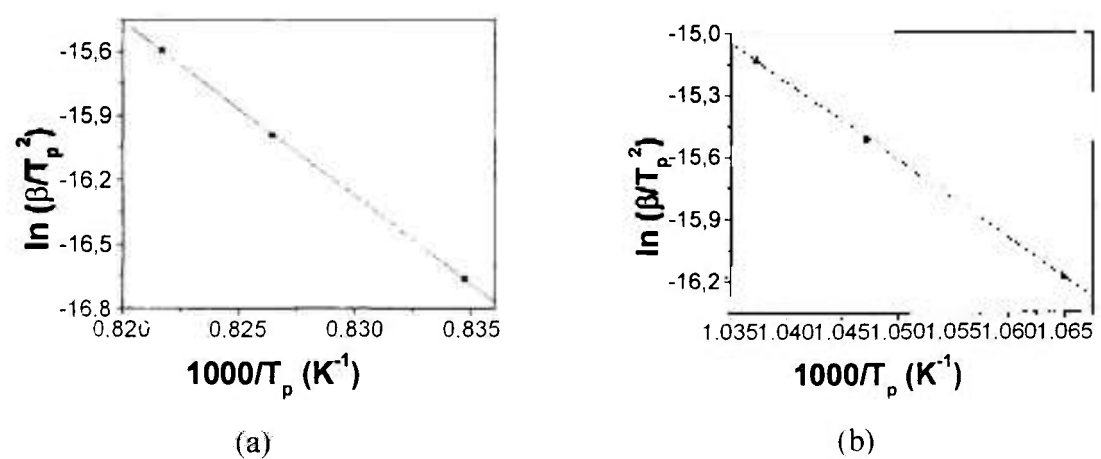


FIGURA 31 – Gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  em função de  $1/T_p$ , para os vidros (a) Nb40 e (b) Fe40.

Na TABELA 12 são mostrados valores de energia de ativação para cristalização dos vidros Nb40, Fe40 e para alguns vidros relatados na literatura.

TABELA 12: Valores de energia de ativação para cristalização  $E_{AC}$ .

| Sistema                                                    | $E_{AC}$ (kJ/mol) | Referência        |
|------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Nb40</b>                                                | $680 \pm 4$       | Presente trabalho |
| <b>Fe40</b>                                                | $314 \pm 5$       | Presente trabalho |
| <b>Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub></b>                    | $358 \pm 10$      | [80]              |
| <b>Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> *</b>                  | $394 \pm 5$       | [81]              |
| <b>CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub></b> | $649 \pm 5$       | [82]              |
| <b>CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>     | $739 \pm 4$       | [83]              |

\* Energia de ativação para cristalização em fibra medida abaixo da T<sub>g</sub>.

Os valores para energia de ativação para os vidros Nb40 e Fe40 mostrados na TABELA 12 confirmam os resultados obtidos com o parâmetro de Hruby indicando que o vidro Nb40 tem uma tendência muito menor a cristalizar quando comparado ao Fe40 e outros sistemas vítreos.

O difratograma de raios X mostrado na FIGURA 32 foi obtido para amostras de vidros tratadas termicamente a 972°C durante 4 h. As fases presentes são KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (JCPDS 28-0788) e K<sub>3</sub>NbP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (JCPDS 48-0863).

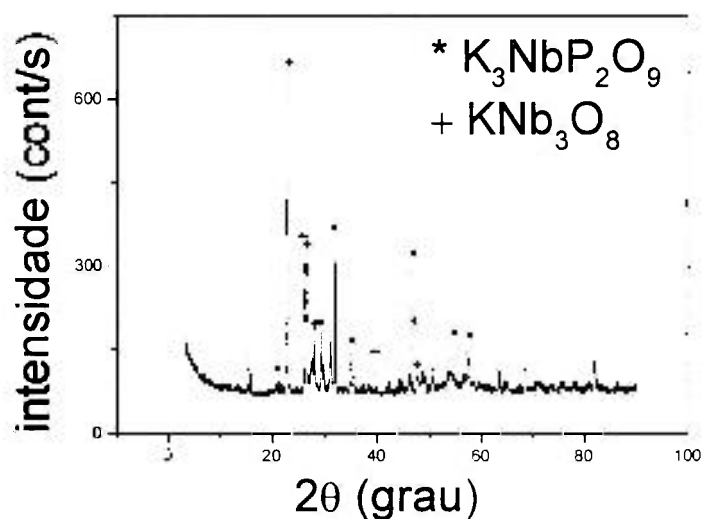


FIGURA 32 - Difratograma de raios X para amostras de vidros Nb40 após tratamento térmico a 972°C/4 h.

Com os dados referentes à cristalização do vidro Nb40 é possível concluir que essa composição apresenta alta estabilidade térmica e resistência à devitrificação.

### 3.4 Vidros contendo US

Na FIGURA 33 são mostrados os difratogramas de raios X para os vidros do grupo 3 Nb40+20US, Fe40 e Fe40+20US produzidos em forno elétrico.

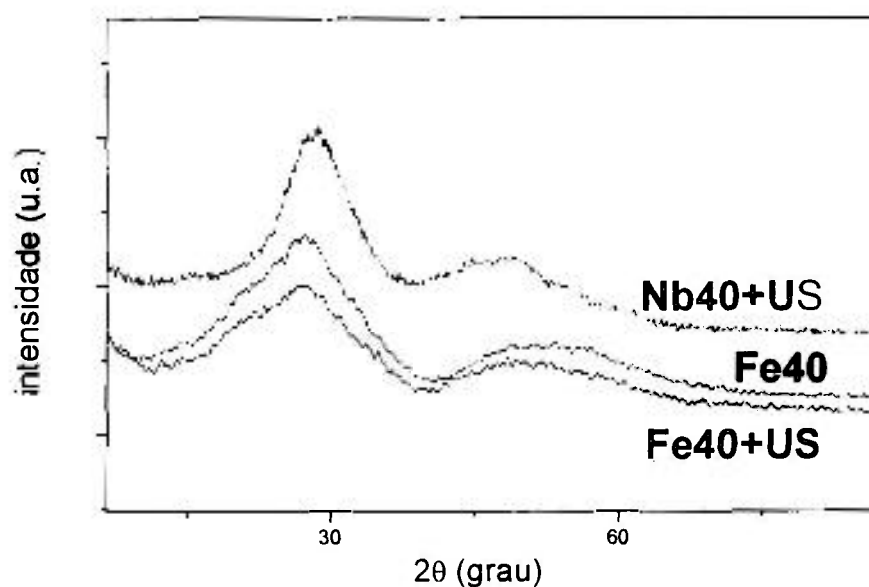


FIGURA 33 – Difractometria de raios X para vidros Nb40+20US e Fe40+20US.

As composições Nb40+20US, Fe40 e Fe40+20US não apresentaram picos característicos da presença de fases cristalinas.

As análises dilatométricas para os vidros Nb40 e vidros do grupo 3 são mostradas na FIGURA 34.

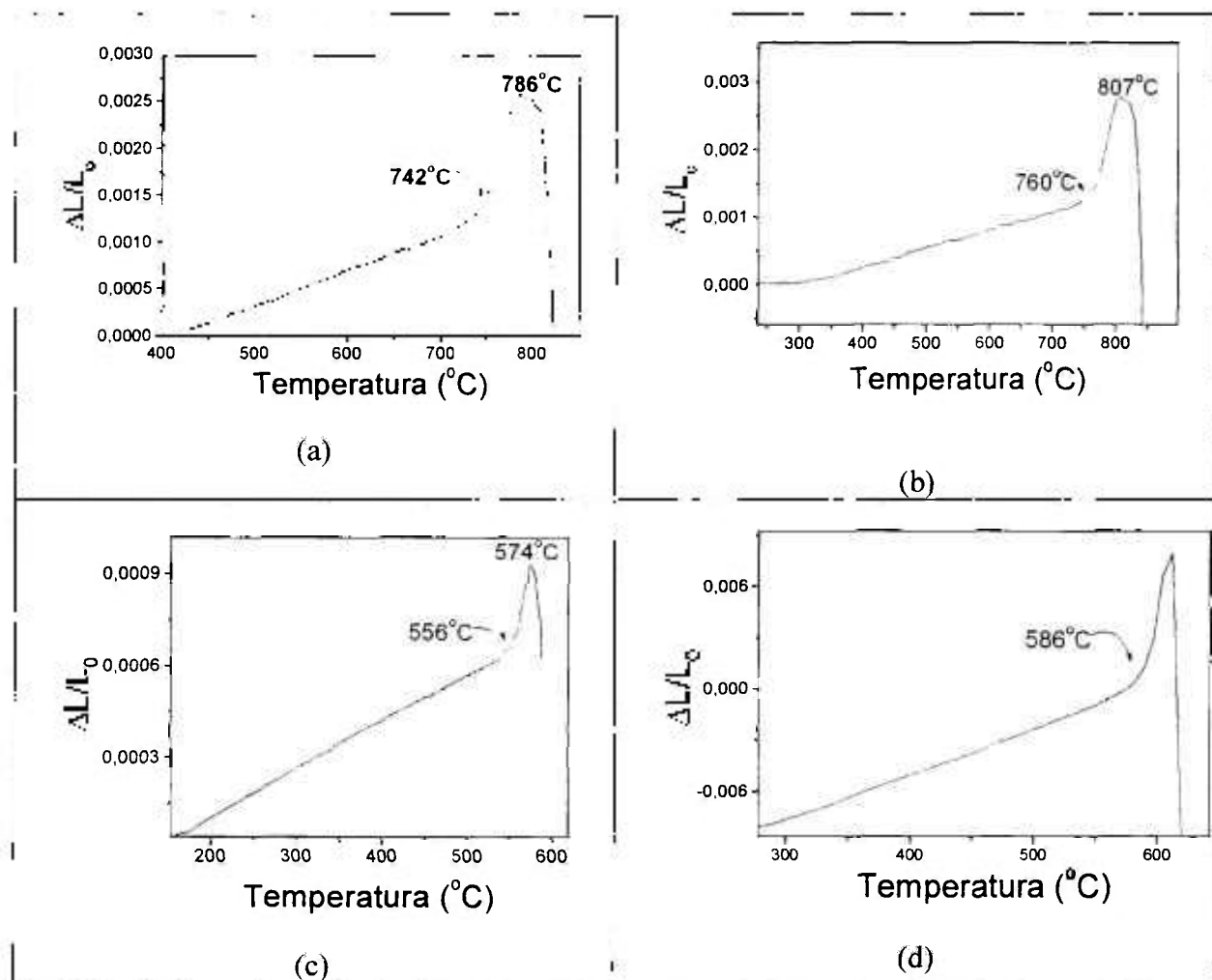


FIGURA 34 – Análises dilatométricas para os vidros (a) Nb40, (b) Nb40+20US, (c) Fe40 e (d) Fe40+20US.

Os valores para  $T_g$  dilatométrica foram de  $742^\circ\text{C}$  para Nb40,  $760^\circ\text{C}$  para Nb40+20US,  $556^\circ\text{C}$  para Fe40 e  $586^\circ\text{C}$  para Fe40+20US. A adição de US nos vidros aumentou a  $T_g$  para ambos os casos. O  $\text{U}_3\text{O}_8$  está entrando na rede vítrea como um intermediário, deixando a rede mais rígida, ou seja, diminuindo os oxigênios não pontes e, conseqüentemente, aumentando a  $T_g$ .

### 3.5 Sinterização

Vidros foram sinterizados variando-se o tempo de patamar, a temperatura e a distribuição do tamanho de partículas. Após estudos preliminares sobre as condições de sinterização, adotou-se como procedimento a permanência de 1 h como tempo de patamar. A densificação foi avaliada comparando as densidades das pastilhas sinterizadas e do vidro monolítico.

3.5.1 Sinterização do vidro Nb40

Vidro Nb40 com tamanhos médios de partículas de 7, 15, 26, 37 e 59  $\mu\text{m}$ , foram sinterizados entre 720 e 795°C.

Na TABELA 13 são mostrados os valores de densidades das pastilhas de vidro Nb40 sinterizadas a diferentes temperaturas para distribuições granulométricas com diferentes tamanhos médios de partículas. A densidade do vidro Nb40 na forma monolítica é 3,420g/cm<sup>3</sup>, determinada por picnometria com gás hélio.

TABELA 13 – Valores de densidades das pastilhas de vidros Nb40 sinterizadas a diferentes temperaturas para distribuições granulométricas com diferentes tamanhos médio de partículas.

| Tamanho médio de partículas ( $\mu\text{m}$ ) |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )            | 7     | 15    | 26    | 37    | 59    |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )                |       |       |       |       |       |
| 720                                           | 3,330 | 3,313 | 3,292 | 3,240 | 3,189 |
| 738                                           | 3,345 | 3,345 | 3,339 | 3,291 | 3,242 |
| 746                                           | 3,385 | 3,375 | 3,372 | 3,342 | 3,262 |
| 750                                           | 3,398 | 3,386 | 3,381 | 3,360 | 3,284 |
| 759                                           | 3,367 | 3,341 | 3,347 | 3,323 | 3,255 |
| 772                                           | 3,327 | 3,308 | 3,307 | 3,277 | 3,219 |
| 782                                           | 3,270 | 3,250 | 3,245 | 3,219 | 3,171 |
| 795                                           | 3,153 | 3,148 | 3,143 | 3,124 | 3,094 |

A FIGURA 35 mostra a razão entre as densidades das pastilhas sinterizadas e a densidade do vidro na forma monolítica ( $\rho_{\text{pastilha}}/\rho_{\text{vidro}}$ ), para pós de Nb40 sinterizados a diferentes temperaturas com tamanho médio de partículas de 7, 15, 26, 37 e 59  $\mu\text{m}$ .

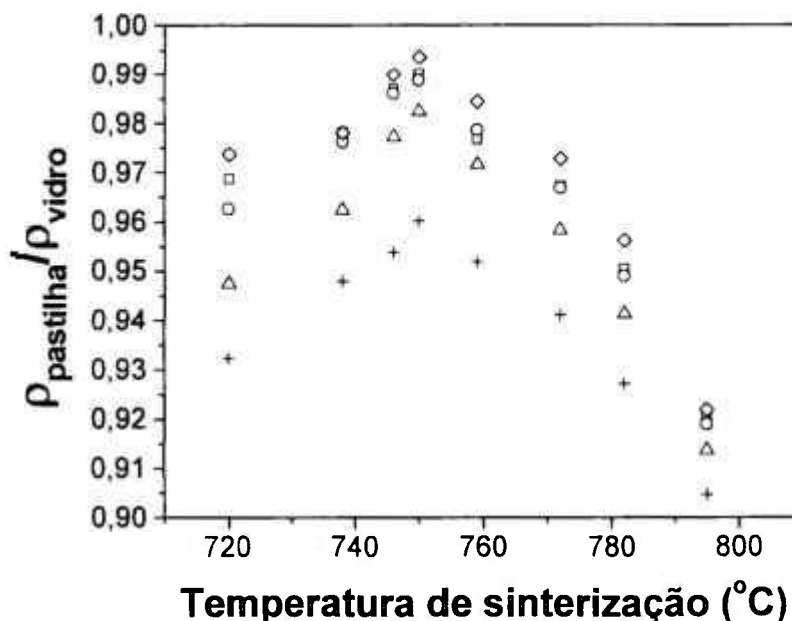


FIGURA 35 - Vidro Nb40 sinterizado a diferentes temperaturas, para distribuições granulométricas com tamanho médio de partícula de (◇) 7  $\mu\text{m}$ , (□) 15  $\mu\text{m}$ , (○) 26  $\mu\text{m}$ , (Δ) 37  $\mu\text{m}$  e (+) 59  $\mu\text{m}$ .

Os valores da razão da densidade das pastilhas e da densidade do vidro na forma monolítica são máximos para 750°C independentemente do tamanho médio de partículas.

Considerando os resultados referentes à sinterização para os diferentes tamanhos médios de partículas, observa-se que a maior densidade obtida foi para a distribuição com tamanho médio de partículas de 7  $\mu\text{m}$  quando sinterizada a 750°C, sendo 99,4% em relação à densidade do vidro monolítico. Para amostras sinterizadas com tamanho médio de partículas de 59 $\mu\text{m}$ , a densidade atingiu 96,0% da densidade do vidro monolítico, sendo 3,4% inferior ao maior valor obtido.

As micrografias da FIGURA 36 mostram cortes do interior das amostras sinterizadas a 750, 774 e 795°C, durante 1 h, para pós com tamanho de partículas de 15  $\mu\text{m}$ .

150  $\mu\text{m}$ 

(a) 750°C/1h

150  $\mu\text{m}$ 

(b) 774°C/1h

150  $\mu\text{m}$ 

(c) 795°C/1h

25  $\mu\text{m}$ 

(d) 795°C/1h

FIGURA 36 - Micrografias do vidro Nb40 sinterizados à (a) 750°C/1h, (b) 774°C/1h, (c) e (d) 795°C/1h.

Observa-se pelas micrografias que com o aumento da temperatura de sinterização, há um aumento no número e no tamanho dos poros. Isto possivelmente ocorre devido à saída de gases dissolvidos no vidro, que durante a sinterização são eliminados dos interstícios da estrutura do vidro. O aumento do tamanho dos poros também pode ser explicado pela dilatação resultante do gás presente no interior dos poros e pela coalescência de poros menores. Na micrografia (d) observa-se quatro poros pequenos se unindo a um poro maior. Esses resultados são condizentes com a diminuição dos valores de densidade obtidos para as pastilhas sinterizadas acima de 750°C. Quando pós com tamanho médio de partículas de 7  $\mu\text{m}$  são sinterizados a 795°C, a densidade atinge 92,2% da densidade do vidro, e a 750°C a densidade é de 99,3%. Com um aumento de 45°C há uma redução de 7,1% na densidade da pastilha.

A distribuição granulométrica do tamanho de partículas para o vidros Fe40 com tamanho médio de 15  $\mu\text{m}$  é mostrada na FIGURA 37.

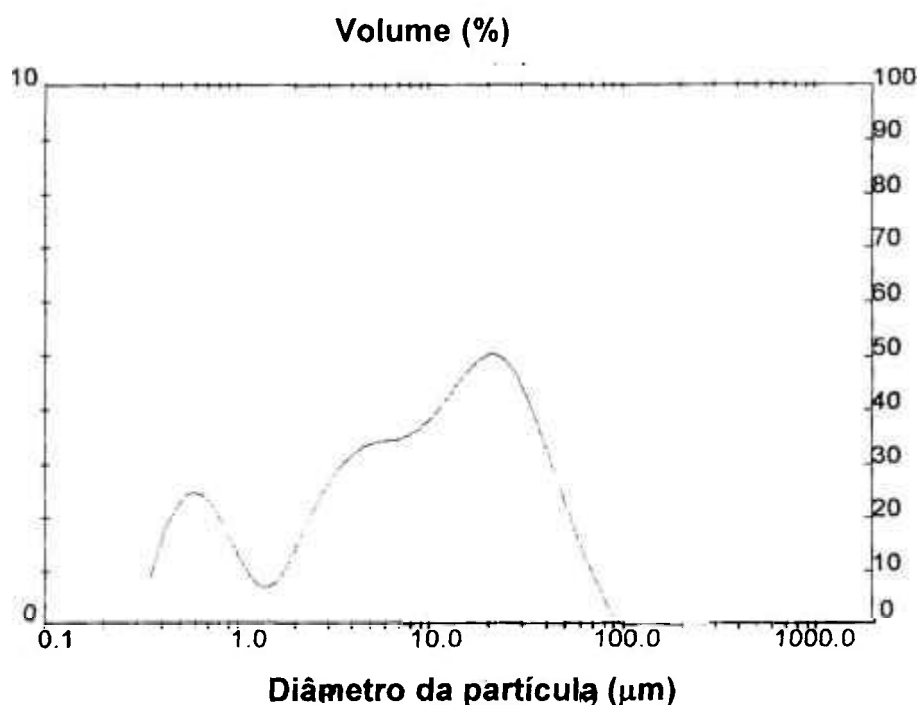


FIGURA 37 - Distribuição do tamanho de partículas com tamanho médio de 15  $\mu\text{m}$ .

Além de diferentes valores para o tamanho médio de partículas, as distribuições também apresentam características diferentes, mas para todas as amoagens, as distribuições foram bimodais ou trimodais, apresentando sempre uma fração de partículas com tamanho médio inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

Mesmo com a variação na distribuição do tamanho de partículas, a temperatura de máxima densificação foi a mesma e o comportamento da densificação em função da temperatura de sinterização se manteve (ver FIGURA 35).

As variações no formato de uma amostra de vidro Nb40, com dimensões de 7 mm de diâmetro e 8 mm de altura em função da temperatura foram monitoradas com o auxílio de uma lupa. As imagens da pastilha foram coletadas e são mostradas na FIGURA 38. Determinou-se a variação da área em função da temperatura.

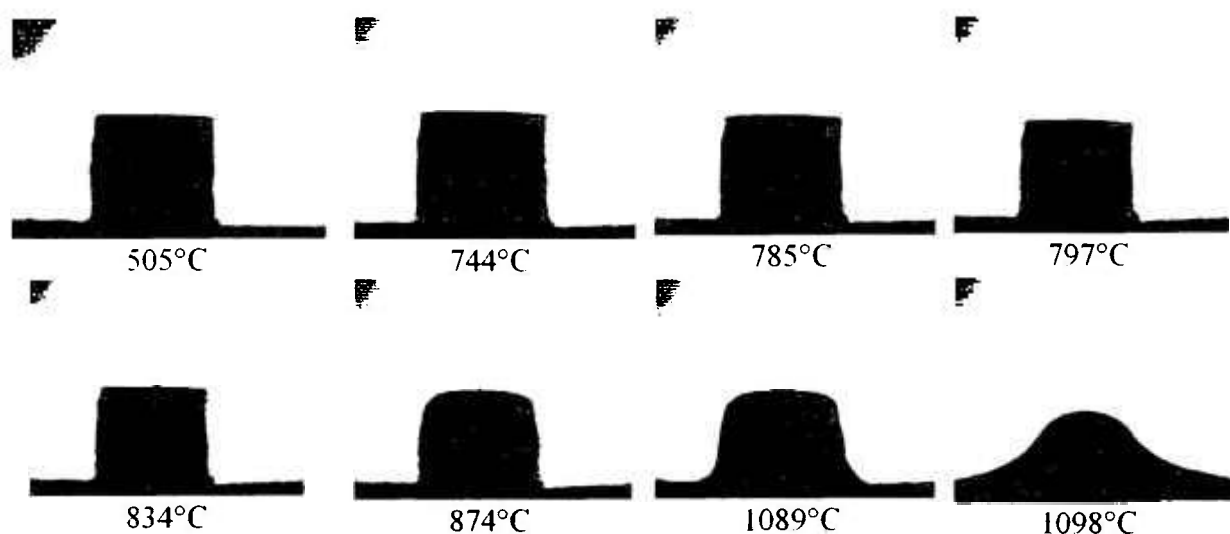


FIGURA 38 – Imagens da pastilha de vidro Nb40 durante aquecimento em forno elétrico em diferentes temperaturas.

Na FIGURA 39 é mostrada a variação da área superficial em função da temperatura, para a pastilha de vidro Nb40. A área diminui com o aumento a temperatura a partir de 747°C, atingindo o mínimo em 796°C. Aumentando a temperatura acima deste valor é possível notar um pequeno aumento da área. Esse aumento é consequência do aumento do volume dos poros, que resulta em um aumento no volume da pastilha. Neste experimento esse efeito não é tão pronunciado como ocorre quando as pastilhas são sinterizadas durante 1 h, provavelmente porque não há tempo suficiente para ocorrer a dilatação e a eliminação de gases dissolvidos no vidro.

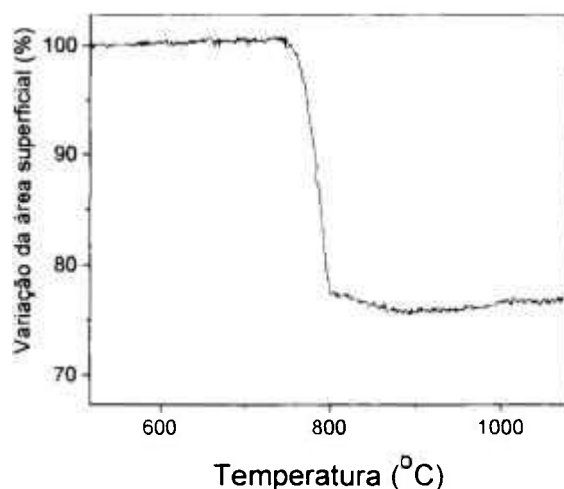


FIGURA 39 - Variação da área superficial em função da temperatura para o vidro Nb40.

Uma pastilha de vidro Nb40 sinterizada a 795°C durante 12 horas foi analisada por difratometria de raios X e não foram observados indícios de cristalização (FIGURA 40), o que é desejável, pois o vidro sinteriza, chegando a uma densidade de 99,3% sem se cristalizar. A temperatura de amolecimento do vidro Nb40 é de 782°C, determinada por dilatometria, sendo que houve deformação da forma da amostra tratada por 12 horas.

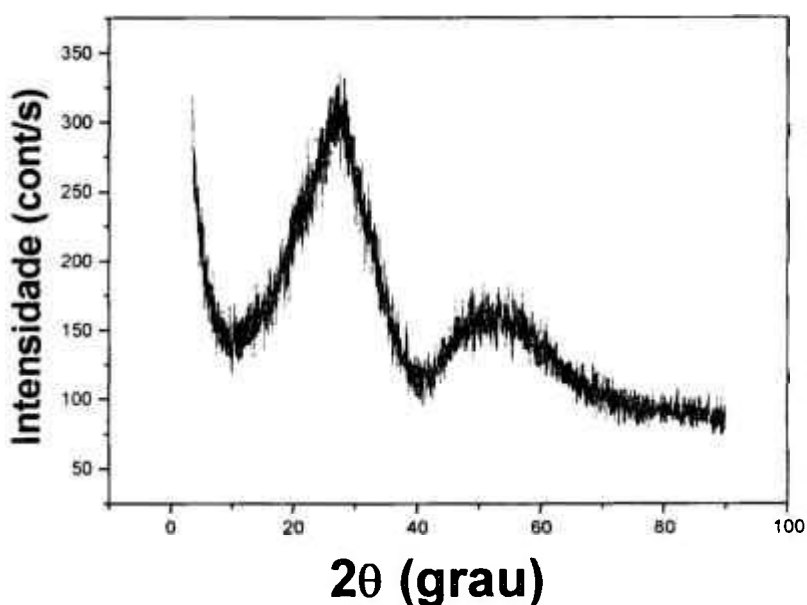


FIGURA 40: Difratograma de raios X para um vidro Nb40 sinterizado a 795 °C/12 h.

### 3.5.2 Sinterização de vidro Fe40

Vidros Fe40 foram sinterizados a diferentes temperaturas, utilizando pós com tamanhos médios de partículas de 7 e 32  $\mu\text{m}$ . Na FIGURA 41 é mostrada a distribuição granulométrica para o vidro com tamanho médio de partículas de 32  $\mu\text{m}$ .

Os valores de densidades das pastilhas de vidro Fe40 sinterizadas a diferentes temperaturas para distribuições granulométricas com diferentes tamanhos médios de partículas são mostrados na TABELA 14. A densidade do vidro Fe40 na forma monolítica é 4,21 g/cm<sup>3</sup>, determinada por picnometria com gás hélio.

TABELA 14 - Valores de densidades das pastilhas de vidros Fe40 sinterizadas a diferentes temperaturas para distribuições granulométricas com diferentes tamanhos médio de partículas.

| Temperatura (°C) | Tamanho médio de partículas (µm) |       |
|------------------|----------------------------------|-------|
|                  | 7                                | 32    |
|                  | Densidade (g/cm <sup>3</sup> )   |       |
| 536              | 3,054                            | 2,971 |
| 546              | 3,507                            | 3,491 |
| 558              | 3,621                            | 3,607 |
| 567              | 3,540                            | 3,519 |
| 581              | 3,452                            | 3,442 |
| 605              | 3,350                            | 3,305 |
| 627              | 3,301                            | 3,282 |
| 676              | 3,278                            | 3,241 |

A razão entre as densidades das pastilhas sinterizadas e a densidade do vidro monolítico são mostradas na FIGURA 42.

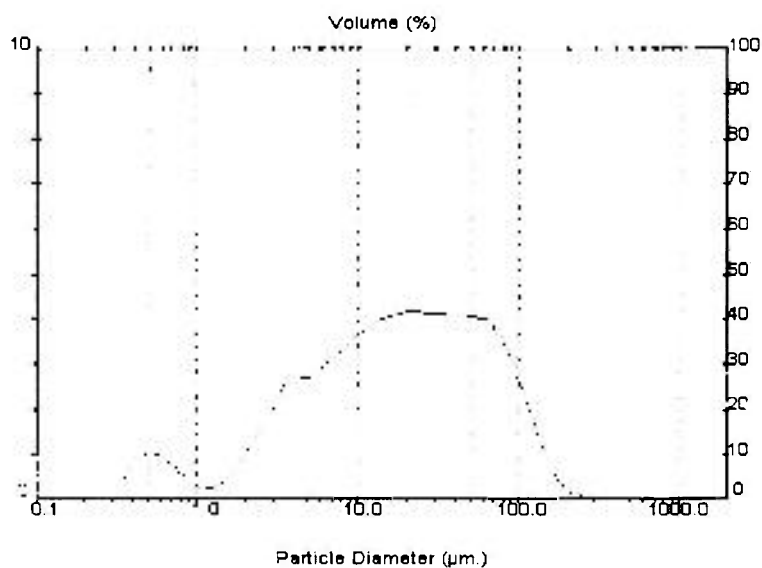


FIGURA 41 - Distribuição do tamanho de partículas para vidros Fe40 com tamanho médio de partículas de 32 µm.

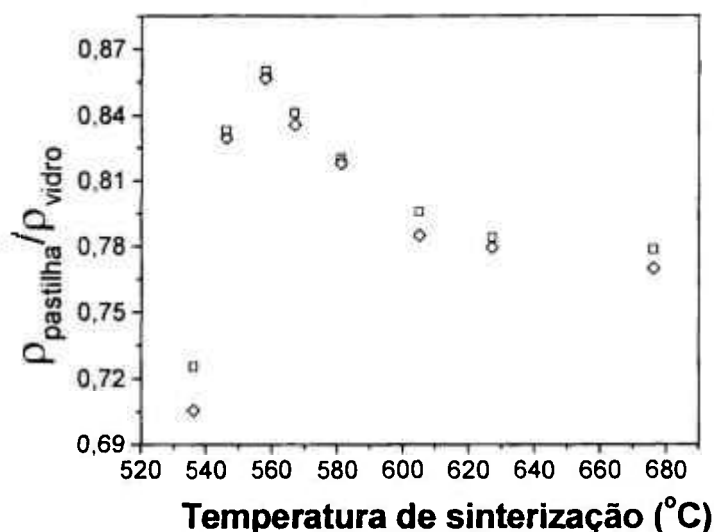


FIGURA 42 - Densidade relativa de vidros Fe40 sinterizados a diferentes temperaturas, com tamanho médio de partícula de (□) 7  $\mu\text{m}$  e (◇) 32  $\mu\text{m}$ .

As variações no formato de uma amostra de vidro Nb40, com dimensões de 7 mm de diâmetro e 8 mm de altura em função da temperatura foram monitoradas com o auxílio de uma lupa. As imagens da pastilha foram coletadas e são mostradas na FIGURA 43. Determinou-se a variação da área em função da temperatura (FIGURA 44).

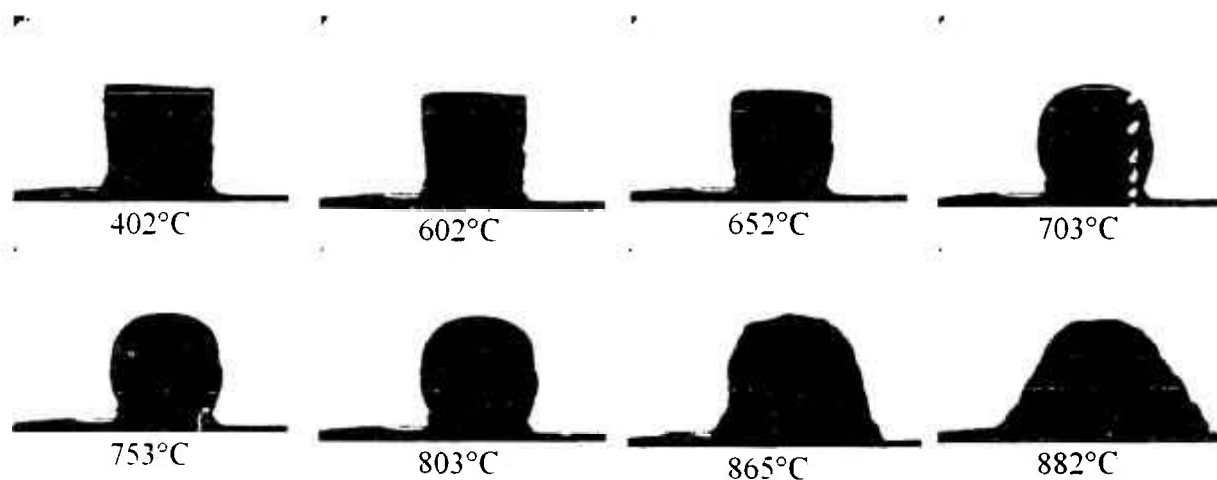


FIGURA 43 - Imagens da pastilha de vidro Fe40 durante aquecimento em forno elétrico em diferentes temperaturas.

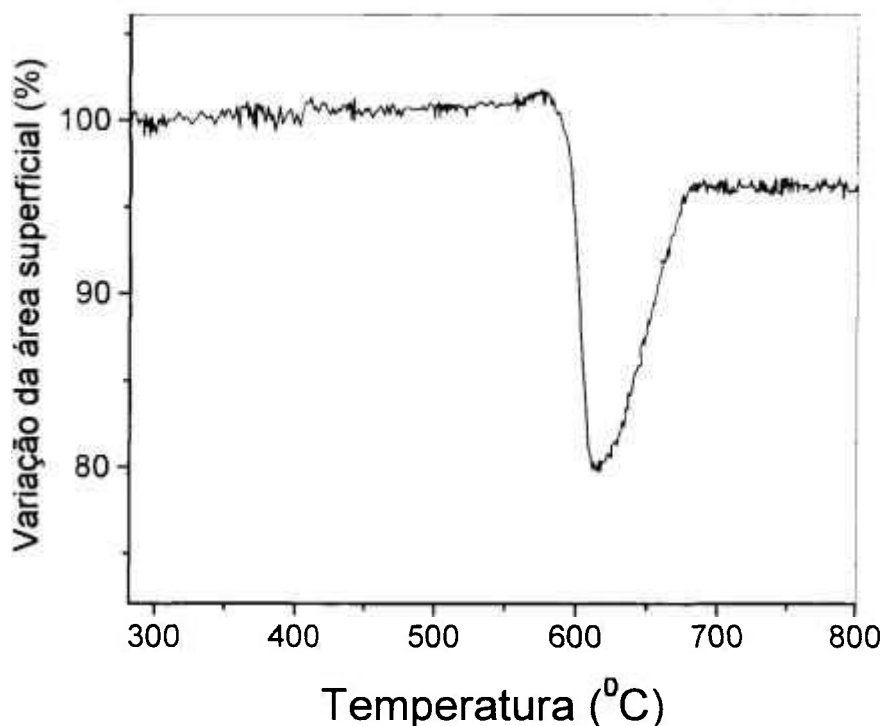


FIGURA 44 - Variação da área superficial da amostra em função da temperatura para o vidro Fe40.

Na pastilha de vidro Fe40 a área começa a diminuir a partir de 579°C, atingindo o menor valor em 612°C. A partir desta temperatura nota-se que há um aumento da área até a temperatura de 681°C, possivelmente causado pela eliminação de gases.

A variação da área superficial do vidro Nb40 é superior à variação do vidro Fe40, resultando numa maior densificação da pastilha. A principal diferença entre a deformação das duas pastilhas é referente a molhabilidade. A pastilha de vidro Nb40 molha a superfície, enquanto que a pastilha de vidro Fe40 não molha até a temperatura de aproximadamente 860°C. Elevando-se ainda mais a temperatura a pastilha passa a molhar a superfície.

O difratograma de raios X para o vidro Fe40 sinterizado a 676°C/1h apresentou picos cristalinos referentes a fase  $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS: 35-0391) (FIGURA 45).

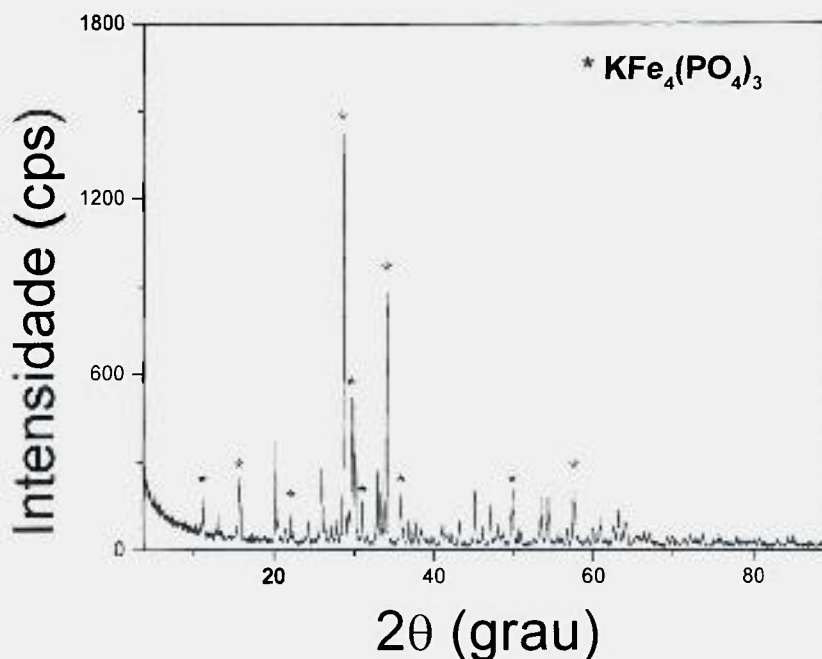


FIGURA 45 - Difratoograma de raios X para Fe40 sinterizado a 676 °C/1 h.

A densidade máxima atingida para o vidro sinterizado Fe40 foi 86% em relação ao vidro monolítico, para pós com tamanho médio de partículas de 7  $\mu\text{m}$ , quando sinterizados a 558 °C/1 h. Como no caso dos pós Nb40, a distribuição do tamanho de partículas foi bimodal ou trimodal, tendo sempre uma fração de partículas com tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$ . A FIGURA 46 mostra micrografias do vidro Fe40 sinterizado a 676°C/1h, onde é possível observar a presença de poros.

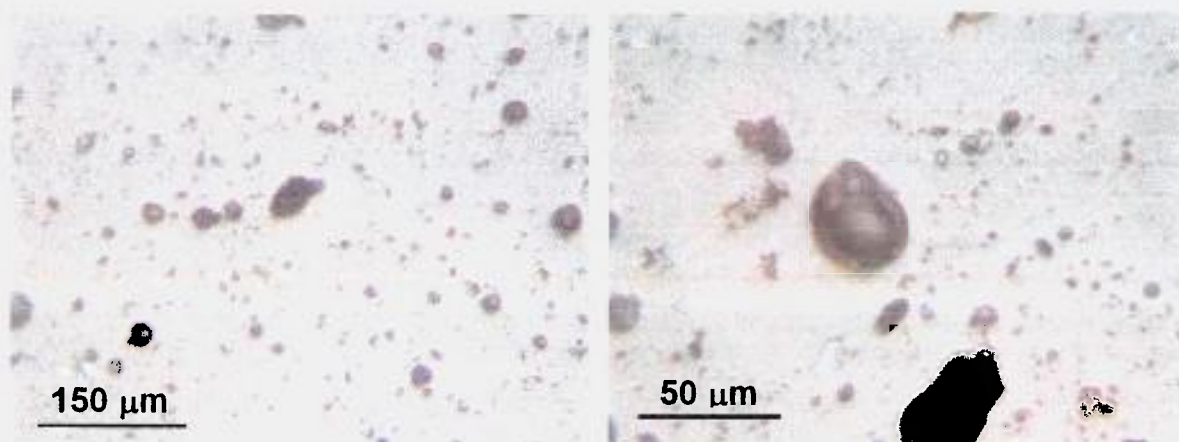


FIGURA 46 - Micrografias para o vidro Fe40 sinterizado a 676°C/1h.

A cristalização durante a sinterização não é desejada, pois as propriedades do cristal e da matriz podem ser diferentes, como, por exemplo, a taxa de lixiviação e o coeficiente de expansão térmico. Outro inconveniente é o processo em que ocorre a sinterização quando há a presença de cristais. No vidro, a sinterização ocorre por fluxo viscoso e no cristal ocorre por fase líquida ou difusão, exigindo temperaturas mais elevadas e tempos mais longos. Esse pode ser o motivo pelo qual não foi atingido um alto valor de densidade para o vidro Fe40. Ao se aproximar da temperatura ótima de sinterização, ocorre a cristalização, dificultando a densificação.

Com os dados da durabilidade química, resistência à cristalização e sinterabilidade, conclui-se que os vidros com composição Nb40 apresentam as características desejáveis para a imobilização de rejeitos radioativos. Na próxima seção serão apresentados resultados referentes à adição de  $U_3O_8$  aos vidros.

### 3.5.3 Sinterização de vidros Nb40 e Fe40 com adição de $U_3O_8+SiO_2$

Em reatores nucleares de pesquisas do tipo piscina, como é o caso do IPEN, são normalmente usados  $U_3Si_2$  como combustíveis nucleares. O  $U_3Si_2$ , quando calcinado, decompõe-se em  $SiO_2$  e  $U_3O_8$ .

Foi realizada uma análise térmica diferencial e uma termogravimetria para o pó de  $U_3Si_2$ , aquecendo-se até  $1020^\circ C$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , como mostra a FIGURA 47. Nas curvas de ATD e TG ocorreram mudanças principalmente entre  $300$  e  $800^\circ C$ . A curva de ATD apresenta uma reação exotérmica que se inicia em torno de  $300^\circ C$  e que se estende até  $800^\circ C$ . Na mesma faixa de temperatura ocorre um ganho de massa, que pode ser observado pela curva de TG. Esses eventos estão relacionados à reação de oxidação dada pela oxidação do  $U_3Si_2$  [84].

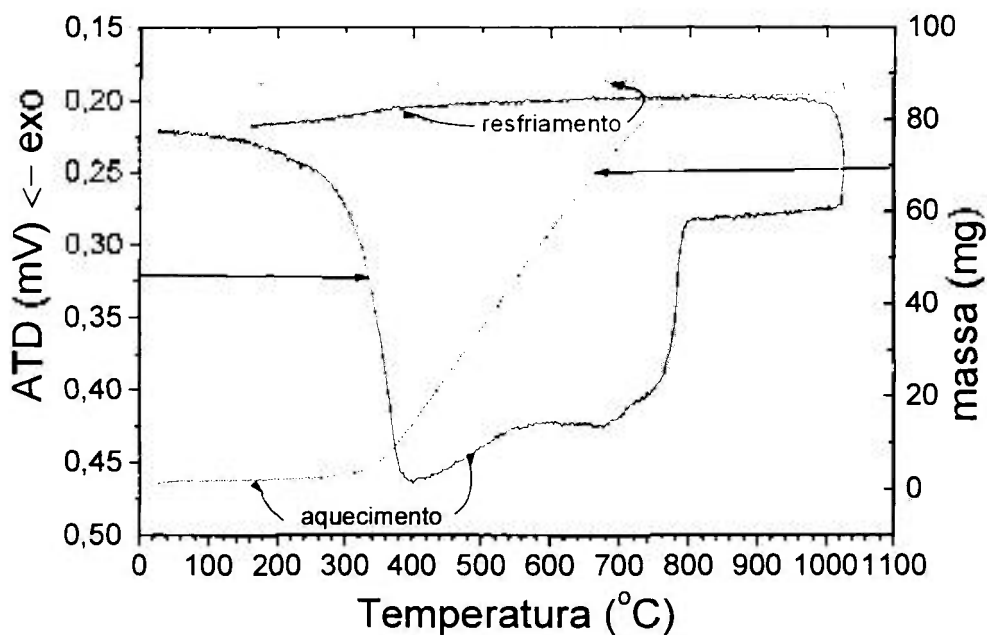


FIGURA 47 - ATD e TG para  $U_3Si_2$  aquecido a  $10^\circ C/min$ , até  $1020^\circ C$ .

As distribuições do tamanho de partículas para o siliceto de urânio sem calcinar e calcinado são mostradas na FIGURA 48, sendo que os tamanhos médios de partículas são de  $63,05$  e  $60,52 \mu m$ , respectivamente. A variação do tamanho médio de partículas é muito pequena após a oxidação.

A partir da micrografia da FIGURA 48(b) nota-se o aparecimento de trincas nas partículas, que são causadas pelo aumento de volume resultante da oxidação do  $U_3Si_2$ . No entanto, a distribuição se mantém monomodal.

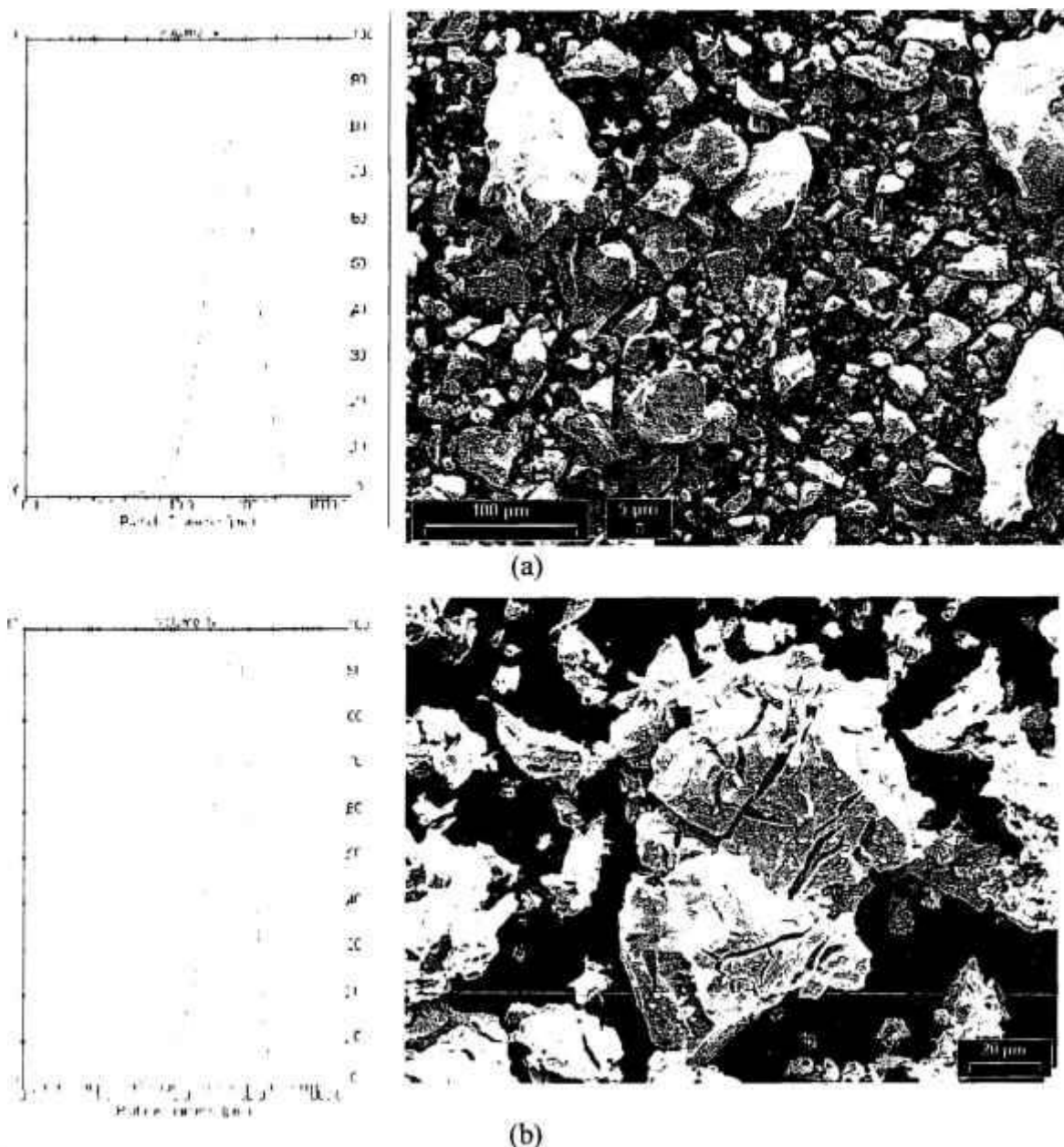


FIGURA 48 - Distribuição do tamanho de partículas e micrografias para o siliceto de urânio (a) sem calcinar e (b) calcinado a 1020 °C/2 h.

Após a calcinação do  $U_3Si_2$  foi realizada uma moagem do pó em moínho de discos durante 10 minutos, para a redução do tamanho médio de partículas para 34,28 µm. Não foi possível reduzir o tamanho de partículas aumentando-se o tempo de moagem, pois há uma dificuldade em moer  $U_3O_8$  devido à sua alta dureza, mas a distribuição passa a ser bimodal [84]. As partículas mais finas correspondem em sua grande maioria a partículas de  $SiO_2$ , que por apresentar menor dureza, podem ser moídas com maior facilidade, o que leva a crer que a contribuição mais fina evidenciada no gráfico da distribuição do tamanho de partículas da FIGURA 49 é  $SiO_2$ .

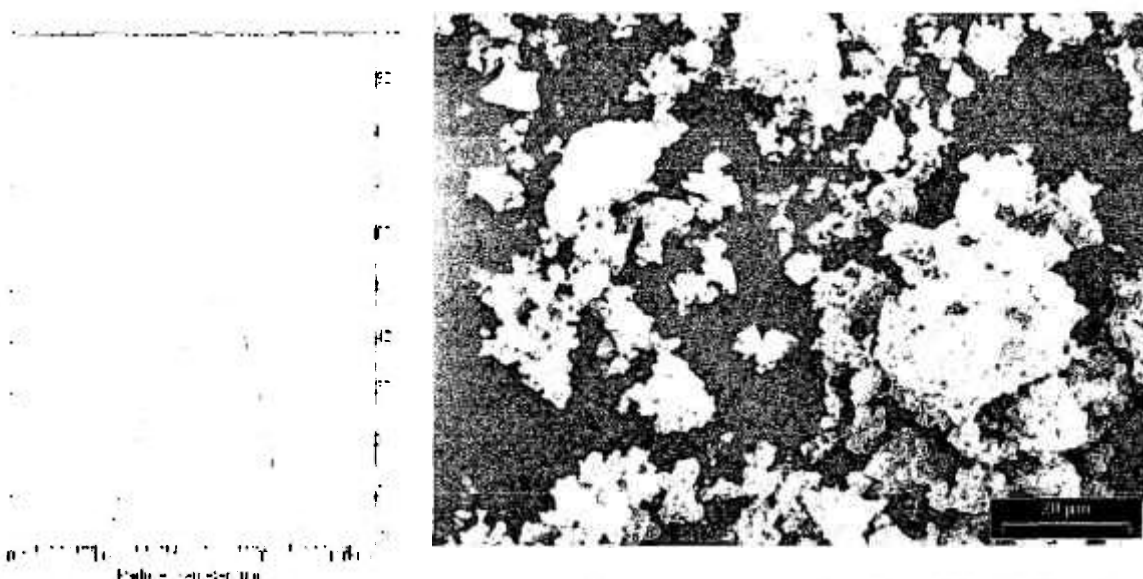


FIGURA 49 - Distribuição do tamanho de partícula e micrografia de  $U_3Si_2$  calcinado e moído.

O pó obtido após calcinação de  $U_3Si_2$  (denominado US) foi adicionado a pós de vidros Nb40 e Fe40, conformados em pastilhas por prensagem uniaxial a frio e sinterizadas. Por uma questão de simplificação na nomenclatura, será utilizada a partir de agora, (Fe40, Nb40)+XUS onde  $X$  representa o teor em peso do componente US. Adicionou-se 10, 15 e 20% em peso de US aos pós de vidros e estimou-se a densidade pela regra das misturas. Os valores são mostrados na TABELA 15.

TABELA 15 - Valores de densidade calculados pela regra das misturas, para mescla de pós de vidros com US.

| Mistura   | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------|-----------------------------|
| Nb40+10US | 3,635                       |
| Nb40+15US | 3,753                       |
| Nb40+20US | 3,879                       |
| Fe40+10US | 4,430                       |
| Fe40+15US | 4,550                       |
| Fe40+20US | 4,675                       |

Pastilhas de Nb40+US foram sinterizadas em temperaturas entre 752 e 835°C, durante 1 h, com pós de vidros de Nb40 (tamanho médio de partículas de 7 e 37  $\mu$ m). As

densidades foram medidas pelo método de Arquimedes utilizando água como meio de imersão. Os valores de densidade para as pastilhas Nb40+US sinterizadas são apresentados na TABELA 16.

TABELA 16 - Densidades das pastilhas Nb40+US sinterizadas a diferentes temperaturas para pós com tamanho médio de partículas de 7 e 37  $\mu\text{m}$ .

| Amostra →                     | Nb40+10US         | Nb40+15US | Nb40+20US | Nb40+10US | Nb40+15US | Nb40+20US |
|-------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Tamanho médio de partículas → | 7 μm              |           |           | 37 μm     |           |           |
| T(°C)                         | Densidade (g/cm³) |           |           |           |           |           |
| 752                           | 3,455             | 3,562     | 3,616     | 3,334     | 3,359     | 3,319     |
| 755                           | 3,506             | 3,602     | ND*       | 3,382     | 3,369     | ND*       |
| 762                           | 3,549             | 3,613     | 3,684     | 3,518     | 3,442     | 3,411     |
| 770                           | 3,507             | 3,597     | 3,719     | 3,400     | 3,355     | 3,487     |
| 782                           | 3,403             | 3,482     | 3,561     | 3,367     | 3,352     | 3,228     |
| 819                           | ND*               | ND*       | 3,515     | ND*       | ND*       | 3,186     |
| 835                           | ND*               | ND*       | 3,484     | ND*       | ND*       | 3,157     |

ND\* não determinada.

Os valores de densidade das pastilhas em relação à densidade estimada pela regra das misturas para o Nb40+US com tamanho médio de partículas de 7  $\mu\text{m}$  são mostrados na FIGURA 50. A temperatura ótima de sinterização aumentou em relação ao vidro Nb40 sem adição de US. Para pastilhas de Nb40+10US e Nb40+15US a máxima densidade foi 97,6% e 96,3%, respectivamente, quando sinterizadas a 762°C e para Nb40+20US a densidade foi de 95,9% sinterizado a 770°C.

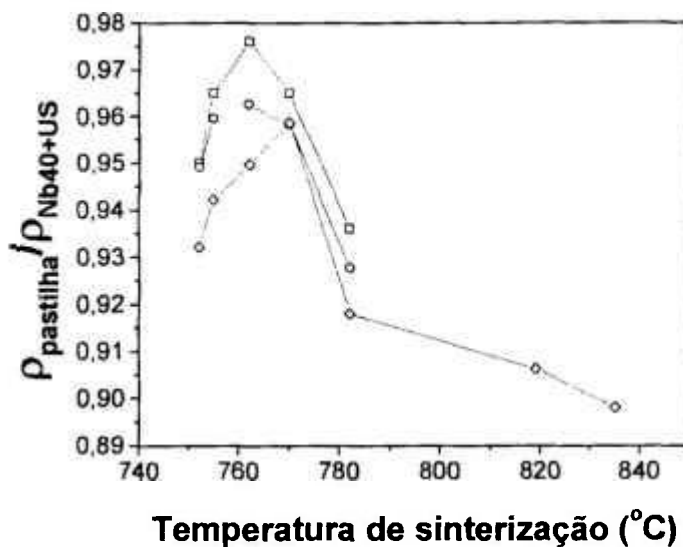


FIGURA 50 - Densidade relativa de (□) Nb40+10US, (○) Nb40+15US e (◇) Nb40+20US para pós com tamanho médio de partículas de 7 µm.

Pós de vidro Nb40 com tamanho médio de partículas de 37 µm foram sinterizados e a temperatura ótima de sinterização para Nb40+10US e Nb40+15US foi de 762°C e para Nb40+20U foi de 770°C, sendo que as densidades foram de 96,8, 91,7 e 86,9% em relação à densidade estimada pela regra das misturas. A razão entre as densidades das pastilhas sinterizadas e a densidade estimada em função da temperatura é mostrada na FIGURA 51.

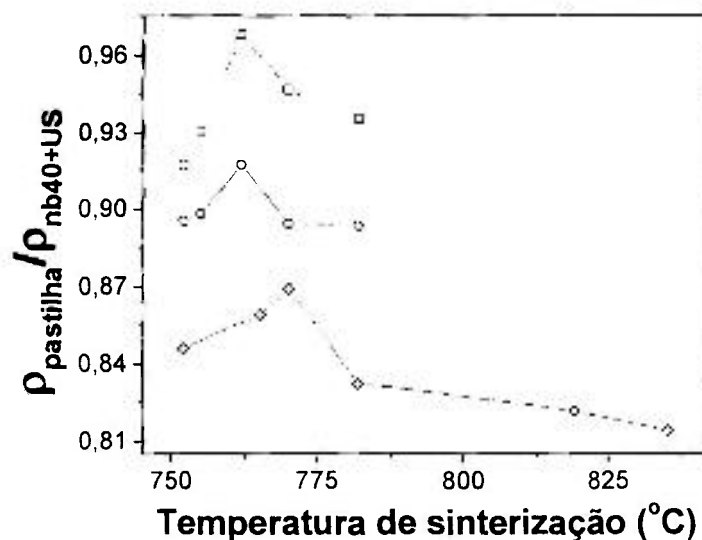


FIGURA 51 - Densidade relativa de (□) Nb40+10US, (○) Nb40+15US e (◇) Nb40+20US para pós com tamanho médio de partículas de 37 µm.

As densidades relativas atingidas pelas pastilhas de Nb40+US foram menores comparadas ao vidro sem a adição de US. Uma possível explicação é a pouca molhabilidade do vidro na superfície da partícula de US, ou seja, o vidro não molha a superfície da partícula de  $U_3O_8$ . As micrografias apresentadas na FIGURA 52 mostram a interface entre o vidro e as partículas de US e nota-se que não há adesão. Os vazios presentes são, possivelmente, um dos responsáveis pela menor densificação. Essa baixa aderência também foi previamente observada para o vidro VSG8 e VSR [84] (ver FIGURA 53).

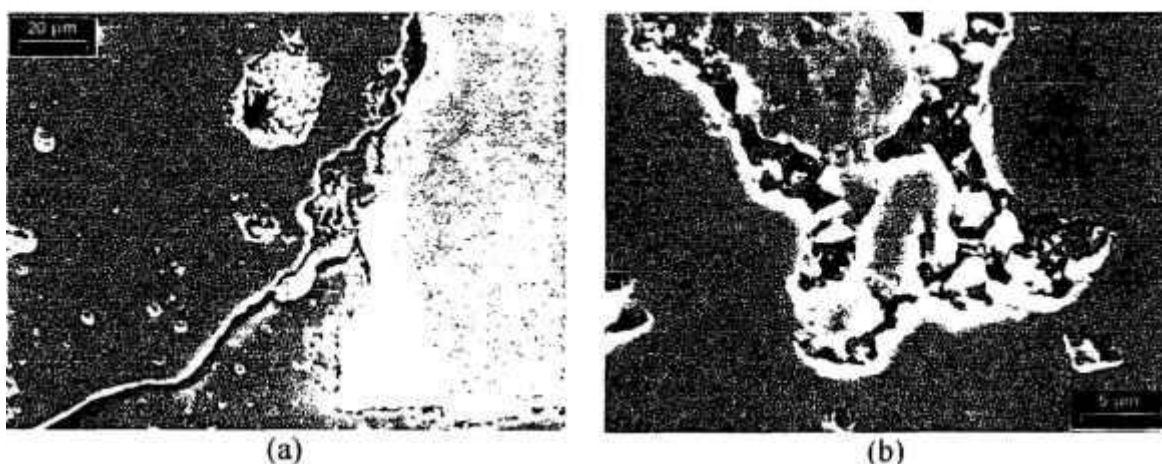


FIGURA 52 – Micrografias do vidro Nb40+20US sinterizado a 770 °C/1 h.

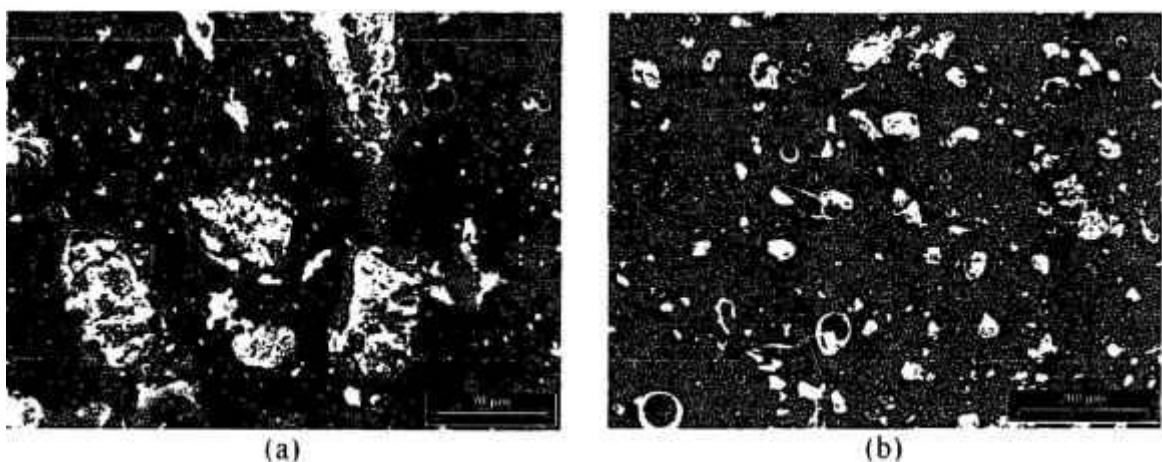


FIGURA 53 – Micrografias para os vidros (a) VSG8 e (b) VSR sinterizados com adição de US [84].

Observa-se também que há aglomerados de partículas de US, provenientes do processo de moagem que não se dispersaram durante a mistura com o pó de vidro e não

sinterizam adequadamente, pois a temperatura não é suficientemente alta para promover a sinterização do  $U_3O_8$ . Esse é outro fator que interfere na densificação.

Pós de US foram misturados a pós de vidro Fe40 (com tamanho médio de partículas de 7  $\mu m$ ), compactados na forma de pastilhas e sinterizados em diferentes temperaturas. A densificação para essas amostras foi pequena, e a TABELA 17 apresenta os resultados. A FIGURA 54 mostra a densidade relativa das pastilhas em função da temperatura de sinterização.

TABELA 17 – Densidade das pastilhas FE40+US sinterizadas em diferentes temperaturas.

| T (°C) | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) |           |           |
|--------|--------------------------------|-----------|-----------|
|        | Fe40+10US                      | Fe40+15US | Fe40+20US |
| 548    | 2,981                          | 3,054     | 3,130     |
| 563    | 3,004                          | 3,078     | 3,155     |
| 578    | 3,026                          | 3,098     | 3,173     |
| 591    | 3,032                          | 3,105     | 3,179     |
| 610    | 3,022                          | 3,093     | 3,165     |
| 630    | 3,009                          | 3,082     | 3,150     |
| 683    | 2,984                          | 3,049     | 3,120     |
| 720    | 2,975                          | 3,045     | 3,115     |
| 729    | 2,973                          | 3,030     | ND*       |

\* não determinado

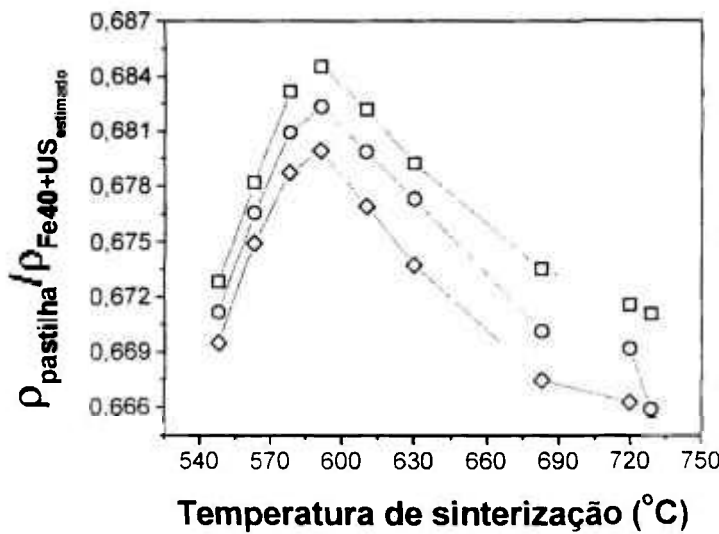


FIGURA 54 – Densidades relativas das pastilhas sinterizadas em função da temperatura

de sinterização para ( $\square$ ) Fe40+10US, ( $\circ$ ) Fe40+15US e ( $\diamond$ ) Fe40+20US.

A temperatura de densificação máxima é 591°C para as três misturas. As densidades relativas atingidas foram de 68,4, 68,2 e 62,0 % para Fe40+10US, Fe40+15US e Fe40+20US, respectivamente. Esses valores de densidade são baixos, pois para que um material seja utilizado para imobilização, a quantidade de poros deve ser pequena, o que não é observado neste caso, ou seja, do volume total armazenado, mais de 30% serão poros. A composição Fe40 não se mostrou adequada para realizar a imobilização de rejeitos.

Entre os vidros estudados e os vidros reportados na literatura, o Nb40 foi o que apresentou a maior densificação quando US é adicionado.

### 3.6 Durabilidade química

A durabilidade química dos vidros foi determinada com a finalidade de verificar se os vidros apresentam resistência química suficientemente alta para serem utilizados como meio imobilizador de rejeitos radioativos. O Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) adota um limite máximo de taxas de dissolução de 0,3 g.m<sup>2</sup>.dia<sup>-1</sup>, para pH 7, em testes realizados a 90°C. Neste trabalho foi utilizado esse valor como parâmetro comparativo para classificação dos vidros como sendo apropriados ou não para uso como meio imobilizador de rejeitos radioativos. As amostras sinterizadas utilizadas para estes testes foram as que apresentaram a maior densificação.

#### 3.6.1 Durabilidade química de vidros Nb40 e Fe40

A durabilidade química dos vidros Nb40+US e Fe40+US foi avaliada de acordo com os procedimentos descritos na referência [68] em meios aquosos com diferentes valores de pH. A TABELA 18 apresenta esses resultados. Os erros associados às medidas são inferiores a 10%.

As taxas de dissolução para o vidro Nb40 monolíticos foram as mais baixas para todos os pH's. As taxas de dissolução para os vidros sinterizados ficaram muito próximas dos valores dos vidros monolíticos para o vidro Nb40 para pH 2 e 7, mas para pH 10 e 12 os valores do vidro monolítico foram menores quando comparados aos sinterizados.

TABELA 18 – Taxa de dissolução em diferentes pHs para vidros monolíticos e sinterizados, após imersão em soluções à 90 °C, durante 14 dias.

| pH | Taxa de dissolução (g.cm <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> ) |                        |                        |                        |
|----|-------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|    | Nb40<br>(monolítico)                                        | Nb40<br>(sinterizado)  | Fe40<br>(monolítico)   | Fe40<br>(sinterizado)  |
| 2  | 1,6 x 10 <sup>-6</sup>                                      | 1,7 x 10 <sup>-6</sup> | 6,6 x 10 <sup>-6</sup> | 5,8 x 10 <sup>-5</sup> |
| 7  | 1,0 x 10 <sup>-6</sup>                                      | 1,4 x 10 <sup>-6</sup> | 1,2 x 10 <sup>-6</sup> | 4,2 x 10 <sup>-5</sup> |
| 10 | 8,3 x 10 <sup>-5</sup>                                      | 1,1 x 10 <sup>-4</sup> | 2,6 x 10 <sup>-4</sup> | 8,0 x 10 <sup>-4</sup> |
| 12 | 1,3 x 10 <sup>-3</sup>                                      | 2,4 x 10 <sup>-3</sup> | 6,4 x 10 <sup>-3</sup> | 1,1 x 10 <sup>-2</sup> |

Para explicar essas diferenças foram levantadas algumas hipóteses: propôs-se a possibilidade de vidros sinterizados apresentarem uma área superficial maior em relação aos vidros monolíticos, mesmo após o processo de lixamento realizado para normalizar as superfícies que foram expostas ao meio líquido. O lixamento poderia revelar poros fechados e aumentar a área superficial das amostras sinterizadas. No entanto, como a porosidade dos vidros sinterizados neste caso é muito baixa (0,06%) esta hipótese foi descartada, pois este valor não é suficiente para explicar a diferença observada. A segunda hipótese considerou as diferenças entre as superfícies dos vidros monolíticos e sinterizados causadas pelos tratamentos de recozimento. Como a temperatura de sinterização é superior em relação à de recozimento, as partículas que compõem os vidros sinterizados devem estar completamente livres de tensões mecânicas causadas por gradientes térmicos provocados pelo processo de síntese. Portanto, estima-se que as tensões mecânicas das partículas que compõem o vidro sinterizado e o vidro monolítico sejam, na pior das hipóteses, as mesmas. O processo de sinterização envolve o fluxo viscoso e, portanto, a formação de novas superfícies com o desaparecimento das superfícies originais das partículas vítreas. Após a sinterização, o vidro é resfriado até atingir a temperatura ambiente sem que haja um processo de recozimento intermediário. Atribui-se, portanto, as diferenças entre as taxas de dissolução de ambos os materiais, às características destas superfícies.

O comportamento da taxa de dissolução em função do pH observada neste trabalho (taxa de dissolução aumenta em função do pH), difere do comportamento observado para a maioria dos vidros fosfatos (a taxa de dissolução diminui de pH variando

de 2 a 7 e aumenta de pHs variando de 7 a 12) [86]. No entanto, este mesmo comportamento foi observado para vidros fosfatos com estrutura protonada e que apresentavam ligações de H e vidros fosfatos contendo Cu no estado de valência +1 [85]. Observou-se que para vidros fosfatos contendo Cu no estado de valência +2 o comportamento para a taxa de dissolução apresentou um mínimo para soluções neutras.

Para a composição Fe40 a taxa de dissolução para os vidros sinterizados foi maior comparada ao vidro monolítico. Possivelmente isso ocorre porque a lixiviação é uma função da área superficial e vidros sinterizados Fe40 apresentaram baixa densificação, com a presença de porosidade aberta. A porosidade aberta aumenta a área superficial, aumentando a área de contato com o meio e, conseqüentemente causando maior perda de massa. Este acréscimo da área superficial não foi incluído no cálculo da taxa de dissolução e a perda de massa foi atribuída à área medida geometricamente, excluindo a área superficial relativa aos poros abertos. Mesmo considerando que a taxa de dissolução real para os vidros sinterizados Fe40 é inferior á dos valores determinados, não se pode deixar de considerar que a baixa densificação atingida é um fator limitante para a utilização desse material como meio para imobilização de rejeitos radioativos. O armazenamento de um material com alta porosidade significa o armazenamento de um volume vazio, o que não é conveniente, devido ao seu alto custo e também à maior área superficial exposta.

Em soluções alcalinas, as taxas de dissolução dos vidros apresentaram valores relativamente altos, superando três ordens de magnitude em relação a outras soluções. A durabilidade química do vidro diminui em meio alcalinos. Taxas de dissolução altas para pH alcalino também foram reportadas na literatura [86].

As superfícies das amostras foram polidas com lixa de grão 240 mesh e observadas em microscópio óptico antes e após os testes de lixiviação. Esse procedimento foi adotado para observar as alterações superficiais causadas pelo teste. Após permanecerem em soluções ácida e neutra, as superfícies não apresentaram diferenças notáveis quando comparadas às superfícies das amostras antes do teste, mas as amostras imersas em solução alcalina apresentaram superfícies com evidências de ataque químico. A FIGURA 55 mostra as micrografias para as superfícies de vidros Nb40 após permanecerem em soluções com diferentes pHs.

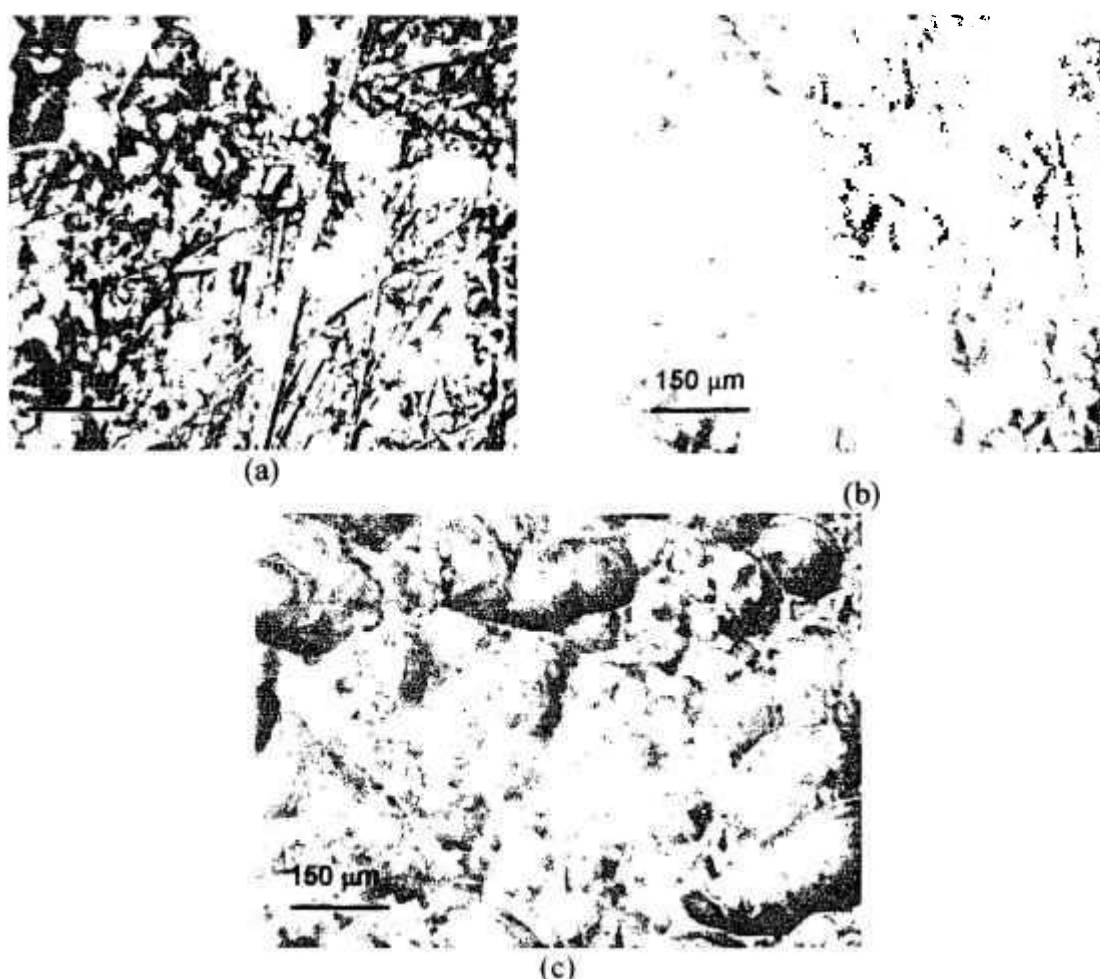


FIGURA 55 - Vidro Nb40 após teste de lixiviação em soluções a 90°C, durante 7 dias com diferentes pH. (a) pH 2, (b) pH 7, (c) pH 12.

A superfície da amostra exposta em meio com pH igual a 12 é diferente das demais amostras e isso pode estar relacionado a uma seletividade de ataque, ou seja, em meio básico, alguns elementos foram lixiviados com mais rapidez que outros, criando uma microestrutura peculiar e a forma seletiva do ataque também pode estar relacionada à distribuição de tensões. Diferentes tensões representam também diferentes forças de ligação e, portanto, maior ou menor facilidade de lixiviação.

Uma amostra de vidro foi cortada e polida com pasta de diamante de 6µm e colocada em solução alcalina, com pH igual a 12 a 90°C. A amostra foi observada em microscópio óptico com um aumento de 400X, como mostra a FIGURA 56(a) e não apresentou características microestruturais de destaque ou imperfeições. Após permanecer 7 dias (FIGURA 56(b)(c)) nesta solução foi feita uma nova observação, onde é possível

notar que a superfície passa a apresentar uma textura mais irregular. Depois de 28 dias a superfície apresenta-se muito atacada, como é mostrado na FIGURA 56(e) e (f).

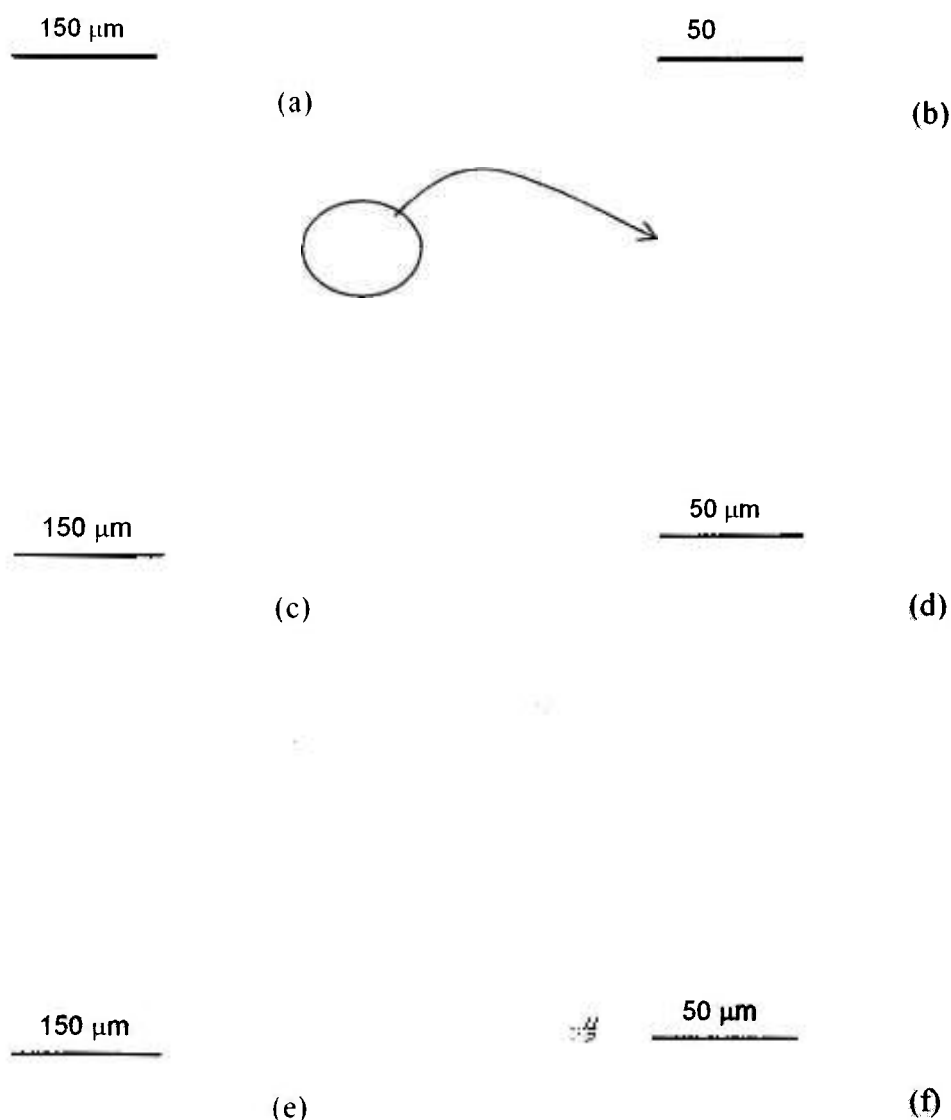


FIGURA 56 - Amostra de vidro Nb40 polida com pasta de diamante de 6 μm. (a) vidro polido, sem ataque; (b) após 7 dias de imersão em solução, a 90°C, com pH12, (c) e (d) após 14 dias de imersão em solução, a 90°C, com pH 12; (e) e (f) após 28 dias de imersão em solução, a 90°C, com pH 12.

A FIGURA 57 apresenta o valor de pH das alíquotas das soluções aquosas mantidas a 90°C. recolhidas durante a imersão de vidros niobofosfatos com teores diversos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Durante os 10 primeiros dias de imersão o pH atinge valores máximos e depois decai até estabilizar-se. Este comportamento pode ser explicado considerando-se que inicialmente ocorre a extração de íons metálicos, parte constituinte dos vidros e formação de hidróxidos, elevando o pH da solução aquosa. Numa segunda etapa, ocorre a quebra das ligações P-O-P da estrutura vítrea, formando grupos  $\text{P}(\text{OH})_4$  na solução e grupos P-O-H na superfície do vidro. Nesta etapa o pH continua aumentando.

Num terceiro estágio, aproximadamente após 10 dias, o pH é reduzido através da condensação e repolimerização dos grupos P-O-H da superfície, formando uma camada passivadora. A partir desta etapa o pH é estabilizado, dando indícios de que este vidro apresenta uma resistência química.

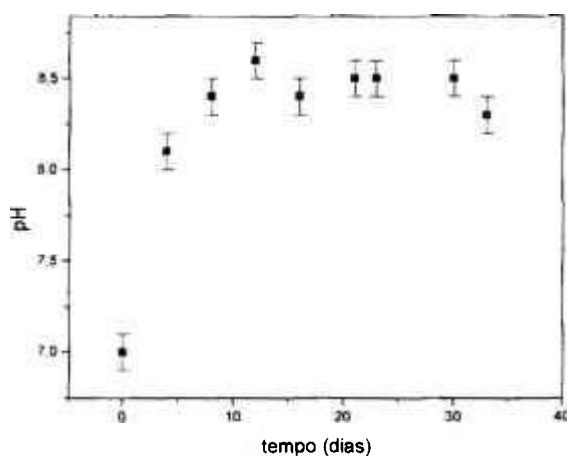


FIGURA 57 - Variação do pH da solução aquosa durante o teste de lixiviação para a amostra Nb40 produzida em forno elétrico.

Testes VHT (teste de hidratação a vapor) seguindo a norma descrita na referência [69] foram realizados para os vidros Nb40 monolíticos e sinterizados a temperaturas de 130 e 200°C.

Amostras com  $10 \times 10 \times 1,4\text{mm}^3$  foram cortadas e as superfícies observadas em microscópio óptico antes e após os testes VHT e as fotografias são apresentadas na FIGURA 58.

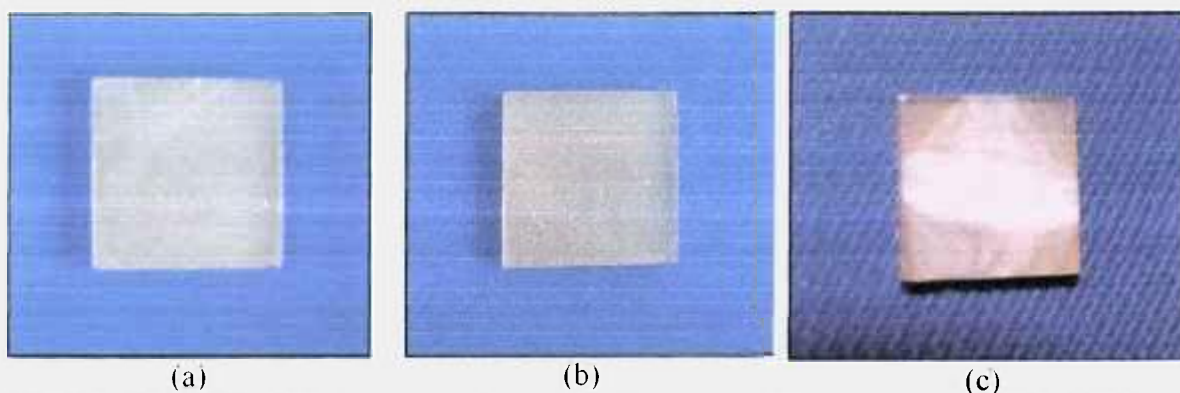


FIGURA 58 – Vidro Nb40 (a) antes do teste de lixiviação, (b) após o teste VHT a 130°C e (c) após o teste VHT a 200°C.

Após o teste VHT a 130°C, a superfície da amostra não apresentou diferenças em relação à amostra inicial. A amostra foi pesada antes e depois do teste de lixiviação e não foi observada perda de massa na precisão da balança utilizada (0,1 mg). Difratomia de raios X também foi feita para a amostra após o teste e não foi observada a presença de picos referentes à fases cristalinas.

Para o teste realizado a 200°C foi observada perda de massa de 0,1 mg, resultando em uma taxa de dissolução de  $5,6 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ . A difratometria de raios X apresentou picos referentes à presença de fase cristalina (FIGURA 59)..

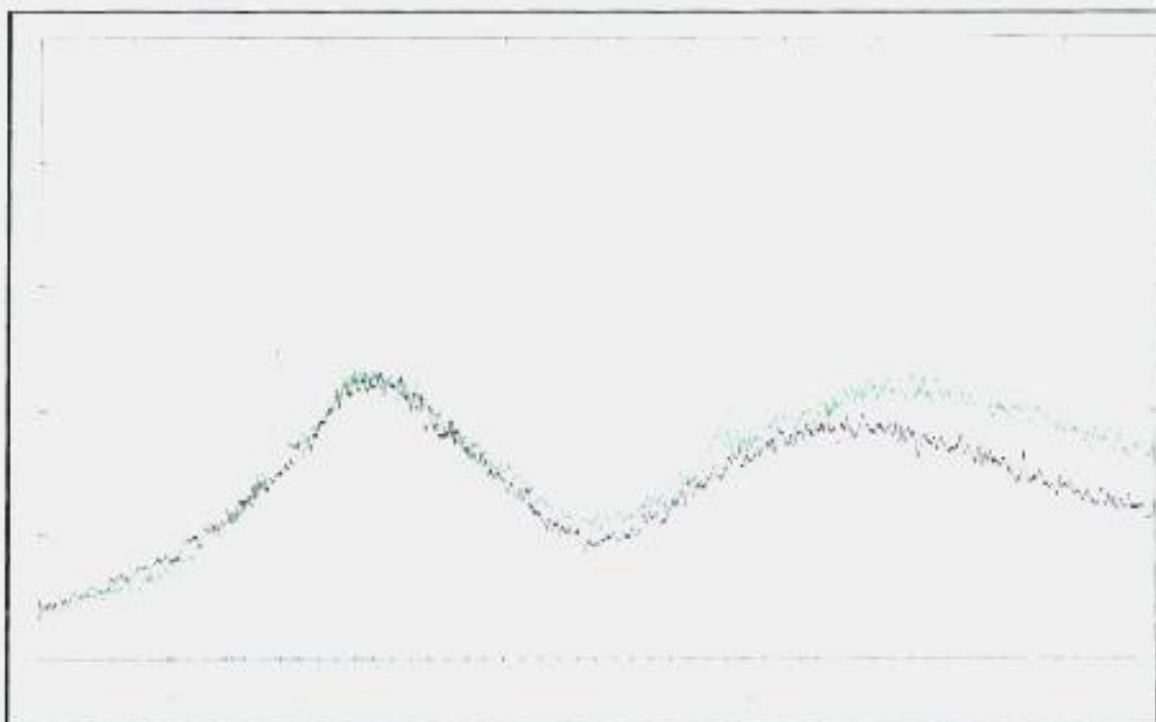


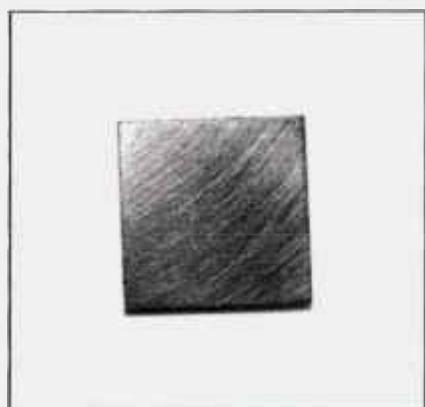
FIGURA 59 – Difratomia de raios X para amostra Nb40 após teste VHT à 200°C. Linha preta, antes do teste e linha verde após o teste VHT.

Os picos estão localizados em  $2\theta$  igual a  $22,9^\circ$  e  $46,5^\circ$ . Esses picos podem estar relacionados à fase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ . Possivelmente o teste leva à cristalização da amostra devido às condições de pressão e temperatura em que foi realizado. A intensidade dos picos também é baixa, indicando que a cristalização é superficial.

A cristalização também foi observada em vidros ferrofosfatos em testes realizados a  $130^\circ\text{C}$ . Para o vidro  $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Fe}_2\text{O}_3$  houve a formação de fases cristalinas identificadas como sendo  $\text{FeP}_4$  (JCPDS: 40-1003),  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 33-667) e  $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 41-1489).

A amostra apresentou ganho de massa após o teste e teve suas dimensões alteradas, como mostra a FIGURA 60.

As dimensões iniciais da amostra eram de  $10,1 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$  (FIGURA 60(a)) passando a  $10,6 \times 10,7 \times 2,2 \text{ mm}^3$  (FIGURA 60(b)) após o teste. O aumento na dimensão da amostra é resultado da hidratação que ocorreu durante a cristalização. Esta hidratação pode ser confirmada pelas fases cristalinas presentes após o teste.



(a)



(b)

FIGURA 60 – Amostras de vidro ferrofosfato  $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) antes e (b) após o ensaio VHT a  $130^\circ\text{C}$  durante 7 dias.

### 3.6.2 Durabilidade química de vidros com adição de US

As taxas de dissolução dos vidros contendo US determinadas pelo teste MCC-1P, seguindo a norma descrita na referência [68]. Os resultados são mostrados na TABELA 19 e TABELA 20 para os vidros Nb40+US e Fe40+US, respectivamente.

TABELA 19 – Taxa de dissolução para vidros Nb40+US em soluções com diferentes pH, após imersão durante 14 dias, a 90°C.

| pH        | Taxa de dissolução (g.cm <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> ) |                            |                            |                            |
|-----------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|           | Nb40+20US<br>(monolítico)                                   | Nb40+10US<br>(sinterizado) | Nb40+15US<br>(sinterizado) | Nb40+20US<br>(sinterizado) |
| <b>2</b>  | 5,1 x 10 <sup>-7</sup>                                      | 9,3 x 10 <sup>-7</sup>     | 9,8 x 10 <sup>-7</sup>     | 3,2 x 10 <sup>-6</sup>     |
| <b>7</b>  | 1,6 x 10 <sup>-6</sup>                                      | 6,2 x 10 <sup>-6</sup>     | 9,4 x 10 <sup>-6</sup>     | 8,9 x 10 <sup>-6</sup>     |
| <b>10</b> | 1,3 x 10 <sup>-5</sup>                                      | 8,1 x 10 <sup>-5</sup>     | 8,7 x 10 <sup>-5</sup>     | 6,5 x 10 <sup>-4</sup>     |
| <b>12</b> | 8,4 x 10 <sup>-5</sup>                                      | 6,7 x 10 <sup>-4</sup>     | 4,2 x 10 <sup>-4</sup>     | 1,6 x 10 <sup>-4</sup>     |

TABELA 20 - Taxa de dissolução para os vidros Fe40+US em soluções com diferentes pH, após imersão durante 14 dia, a 90°C.

| pH        | Taxa de dissolução (g.cm <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> ) |                            |                            |                            |
|-----------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|           | Fe40+20US<br>(monolítico)                                   | Fe40+10US<br>(sinterizado) | Fe40+15US<br>(sinterizado) | Fe40+20US<br>(sinterizado) |
| <b>2</b>  | 9,1 x 10 <sup>-7</sup>                                      | 3,7 x 10 <sup>-6</sup>     | 5,7 x 10 <sup>-6</sup>     | 6,5 x 10 <sup>-6</sup>     |
| <b>7</b>  | 6,2 x 10 <sup>-7</sup>                                      | 4,4 x 10 <sup>-6</sup>     | 8,5 x 10 <sup>-6</sup>     | 1,2 x 10 <sup>-5</sup>     |
| <b>10</b> | 1,3 x 10 <sup>-5</sup>                                      | 2,4 x 10 <sup>-4</sup>     | 6,5 x 10 <sup>-4</sup>     | 7,4 x 10 <sup>-4</sup>     |
| <b>12</b> | 7,8 x 10 <sup>-4</sup>                                      | 8,1 x 10 <sup>-4</sup>     | 1,5 x 10 <sup>-3</sup>     | 8,4 x 10 <sup>-3</sup>     |

Aumentando-se o teor de US nas amostras sinterizadas, aumenta-se a taxa de dissolução em todas as soluções testadas. Este resultado mostra um comportamento contrário ao comportamento observado no vidro fundido com adição de US. A explicação para este fato está relacionada ao grau de densificação das amostras sinterizadas. A adição de US nos vidros Fe40 sinterizados prejudicou a densificação, consequentemente, mais poros estavam presentes, resultando em maior área e aumentando a taxa de dissolução.

Os vidros fundidos com 20% em peso de US apresentaram uma velocidade de dissolução menor em soluções com pH igual a 10 e 12, quando comparados aos vidros Nb40 e Fe40 sem US.

Os valores de taxa de dissolução para Nb40+20%US sinterizados foram menores para os materiais à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando comparados aos vidros Fe40.

O mesmo procedimento foi adotado para vidros Fe40, mas as amostras apresentaram valores de densidades relativas bastante baixas. Amostras de Fe40 contendo 10% em peso de US tiveram a maior densidade quando sinterizadas a 548°C e amostras contendo 15 e 20% em peso de US atingiram densidade máxima quando sinterizadas a

576°C, sendo que as densidades relativas máximas obtidas foram 84%; 83% e 82%, respectivamente. O problema apresentado pelas amostras sinterizadas foi a formação de uma nítida interface entre o vidro e as partículas de US, além de apresentar uma fase cristalina identificada como  $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$ . Para evitar a formação dessa fase cristalina, a temperatura de sinterização foi reduzida, o que comprometeu a densificação final do material. Para o vidro Fe40, os valores de densidade obtidos foram excessivamente baixos. As taxas de lixiviação para essas amostras sinterizadas também foram menores quando comparadas às do vidro Nb40 com adição de US.

Apesar das amostras de Nb40+US apresentarem valores mais altos de densidade relativa quando comparados aos de Fe40+US, esses valores ainda são inferiores aos dos vidros sem a adição de US. Uma grande vantagem que poderia justificar a utilização da matriz de vidros Nb40 como meio imobilizador de rejeitos nucleares em comparação com vidros Fe40 foi o fato que a durabilidade química não é influenciada significativamente com a adição de US.

Análises de ICP realizadas em amostras de vidros monolíticos Nb40, Fe40, Nb40+20US, Fe40+20US e em vidros sinterizados Nb40+20US e Fe40+20US mostraram somente a presença dos elementos K e P, originados dos vidros, na solução de lixiviação. Os teores dos elementos Nb, Fe e U na solução de lixiviação foram inferiores a 0,010, 0,015 e 0,20  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente (limite de detecção do equipamento). As massas de cada elemento presentes na solução são mostradas na TABELA 21.

TABELA 21 – Massa (M) presente nas soluções de lixiviação (50 mL) determinadas por ICP e taxa de dissolução para os elementos P ( $\text{TD}_\text{P}$ ) e K ( $\text{TD}_\text{K}$ ).

| Código do vidro  | $M_\text{P}$<br>( $\mu\text{g}$ ) | $M_\text{K}$<br>( $\mu\text{g}$ ) | $\text{TD}_\text{P}$<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ ) | $\text{TD}_\text{K}$<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ ) | $\Delta m_{(\text{P}+\text{K})}$<br>(mg) | TD total<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ ) |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Nb40 (mono)      | 13,9                              | 12,85                             | $3,1 \times 10^{-7}$                                                          | $2,9 \times 10^{-7}$                                                          | 0,027                                    | $6,0 \times 10^{-7}$                                              |
| Nb40+20US (mono) | 7,5                               | 3,835                             | $1,7 \times 10^{-7}$                                                          | $8,6 \times 10^{-8}$                                                          | 0,011                                    | $2,6 \times 10^{-7}$                                              |
| Nb40+20US sinter | 57                                | 19,45                             | $1,3 \times 10^{-6}$                                                          | $4,3 \times 10^{-7}$                                                          | 0,076                                    | $1,7 \times 10^{-6}$                                              |
| Fe40 (mono)      | 41,8                              | 13,2                              | $9,3 \times 10^{-7}$                                                          | $2,9 \times 10^{-7}$                                                          | 0,055                                    | $1,2 \times 10^{-6}$                                              |
| Fe40+20US (mono) | 37,2                              | 28,45                             | $8,3 \times 10^{-7}$                                                          | $6,4 \times 10^{-7}$                                                          | 0,066                                    | $1,5 \times 10^{-6}$                                              |
| Fe40+20US sinter | 1270                              | 555                               | $2,8 \times 10^{-5}$                                                          | $1,2 \times 10^{-5}$                                                          | 1,825                                    | $4,1 \times 10^{-5}$                                              |

Os menores teores dos elementos P e K encontrados nas soluções foram para os vidros fundidos contendo 20% em peso de US, seguidos pelos vidros sem adição de US. Os vidros sinterizados apresentaram o maior teor de elementos lixiviados. A diferença da taxa de dissolução dos vidros determinada por ICP e da taxa de lixiviação determinada por meio da medida de perda de massa, deve-se ao fato que as análises de ICP determinam somente os teores de P e K, enquanto que a perda de massa incluiu os demais elementos, principalmente o oxigênio.

### 3.6.3 Durabilidade química para vidros sinterizados

Para a determinação das taxas de dissolução em vidros sinterizados não foi considerada inicialmente a contribuição da área superficial dos poros abertos. Para ajustar os valores de dissolução em meios aquosos em função da presença de porosidade aberta, é proposto um modelo onde os poros abertos são considerados esféricos e localizados na superfície (FIGURA 61); desta forma, adiciona-se ao termo da superfície na equação 12 (taxa de dissolução), a soma das superfícies de meias esferas relacionadas à porosidade aberta.

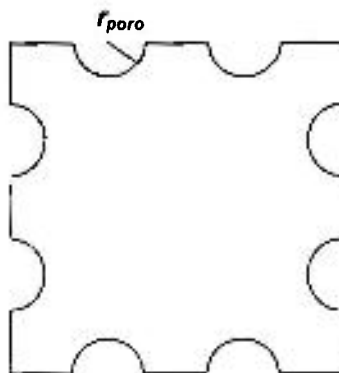


FIGURA 61 – Representação dos poros presentes na superfície de pastilhas de vidros sinterizados.

Para estimar a área dos poros abertos, considerou-se que os poros abertos foram penetrados por água, e que o volume total dos poros abertos corresponde ao volume de água penetrado, o qual é determinado pela massa de água. Desta forma, foi adotado o seguinte procedimento:

- Secagem da amostra em estufa a 110°C por 24 h,
- Pesagem da amostra, massa seca,
- Imersão em água a 100°C por 2 h, e posterior permanência por 22 h,
- Secagem da superfície da amostra com papel absorvente.
- Pesagem da amostra, massa úmida.

A diferença de massa entre a pesagem da amostra seca (massa seca) e após imersão (massa úmida) foi atribuída à água presente nos poros aberto. O volume ( $v$ ) ocupado pela água foi determinado pela equação 13 :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad 13$$

onde  $\rho$  é a densidade da água a temperatura em que foi realizada a medida e  $m$  é a massa da água. .

Por meio de análises microscópicas, estimou-se um tamanho médio para o raio dos poros reais ( $r_{poro}$ ) presentes na amostra. A área superficial de cada poro ( $S_{poro}$ ) é metade da área de uma esfera e é dada por:

$$S_{poro} = 2\pi r_{poro}^2 \quad 14$$

O volume de cada poro ( $V_{poro}$ ) é metade do volume de uma esfera e é dado por:

$$V_{poro} = \frac{2}{3}\pi r^3 \quad 15$$

que é o volume da metade de uma esfera.

Assim, é possível obter o número de poros ( $n_p$ ) por:

$$n_{poro} = \frac{V_{\text{água}}}{V_{poro}} \quad 16$$

e multiplicando o número de poros pela área de cada poro obtêm-se a área superficial associada a presença de poros abertos.

Substituindo estes valores na equação 12, página 41, obtêm-se:

$$TD = \frac{m^f - m_i}{t(S + S_{poro} \cdot n_{poro})}$$

17

Ou

$$TD = \frac{m_i - m_f}{t \left( S + \frac{3 \cdot m_{\text{água}} \cdot \rho_{\text{água}}}{r_{\text{poro}}} \right)}$$

18

A partir da equação (18) foi possível estimar as taxas de dissolução para vidros sinterizados considerando a presença de porosidade aberta.

Como exemplo, o modelo foi aplicado para amostras de vidro Fe40 sinterizadas a diferentes temperaturas. Sinterizações a diferentes temperaturas levam a diferentes porosidades, sendo possível inclusive verificar a influência da porosidade na dissolução de vidros sinterizados. A FIGURA 62 mostra os valores das taxas de dissolução para vidros Fe40 sinterizados a diferentes temperaturas.

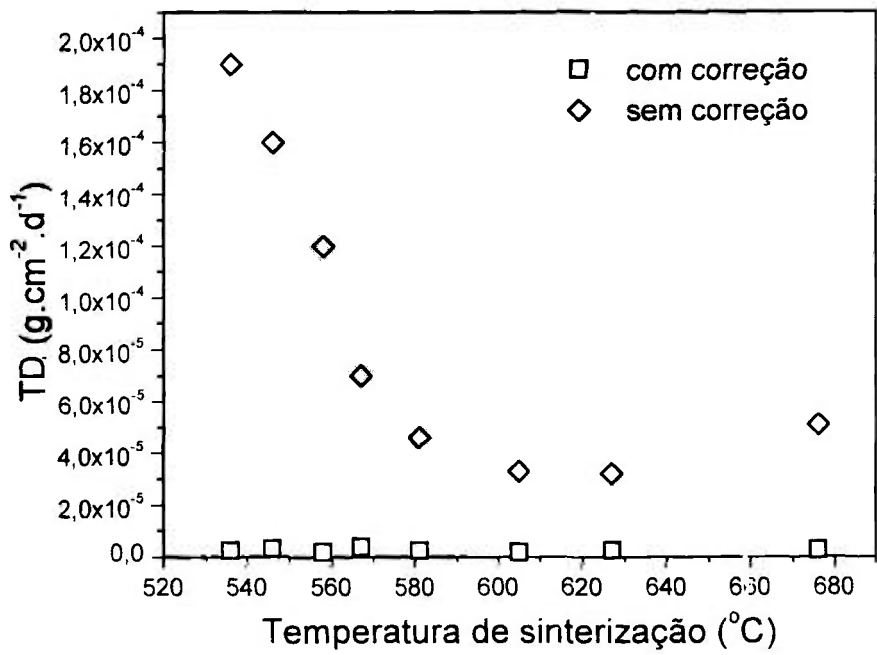


FIGURA 62 – Valores de taxas de dissolução para vidros Fe40 sinterizados a diferentes temperaturas (□) sem correção e (◇) com correção.

O número de poros abertos é máximo antes do início do processo de sinterização. Aumentando-se a temperatura e tendo iniciado o processo de sinterização, o

número de poros abertos diminui e o número de poros fechados aumenta, já que a formação de pescoços provoca a restrição da comunicação entre os poros abertos. O tamanho dos poros fechados passa então a aumentar devido à coalescência dos poros pequenos e, principalmente, com os poros grandes. O aumento do volume dos poros deve-se à migração dos gases, inicialmente dissolvidos nos interstícios da estrutura vítrea, para os poros. Como consequência da redução de poros abertos, a área superficial exposta diminui.

Como esperado, os valores das taxas de lixiviação corrigidos para vidros Fe40 sinterizados a diferentes temperaturas são próximos, apresentando o valor médio de  $2,7 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ . Este valor é o dobro do valor determinado para o vidro Fe40 monolítico, mas o fato desses valores serem similares confirma a validade do modelo proposto para a inclusão da área superficial dos poros abertos na determinação das taxas de lixiviação dos vidros sinterizados. A consideração fundamental para isso é que se deve considerar a perda de massa referente à exposição dos poros abertos no cálculo da perda de massa total da amostra. Uma possível explicação para a diferença encontrada entre as taxas de lixiviação dos vidros sinterizados e dos vidros monolíticos é que a água dentro dos poros é praticamente estática, conduzindo a um processo já conhecido de corrosão causado pelo aumento do pH local desta solução; há um acréscimo local do pH causado pela diminuição de íons  $\text{H}^+$  na solução, provocado pela troca iônica com o  $\text{K}^+$  presente na estrutura vítrea. Como já vimos neste trabalho, o aumento do pH aumenta também a taxa de lixiviação.

## 4 CONCLUSÕES

Para a obtenção dos vidros niobofosfatos foram utilizadas duas metodologias distintas, sendo uma delas inovadora, pois utiliza a radiação de microondas para a fusão dos precursores inorgânicos. O uso desta metodologia permitiu a obtenção de vidros com menor grau de contaminação, sendo o processo mais rápido e fácil.

Nem todas as composições testadas são capazes de responder à exposição de microondas e atingirem temperaturas para se liquefazerem. A presença de KOH como precursor é indispensável para o sucesso deste processo de fusão, sendo que a temperatura máxima atingida pelo fundido aumenta com o aumento do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Foram produzidos vidros com composição à base de fosfato contendo nióbio e potássio que possuem como característica fundamental uma taxa de dissolução de  $10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ , de acordo com o procedimento descrito pela norma MCC-1P. Esta é uma das características fundamentais que permite considerar este material como meio imobilizador de rejeitos radioativos.

Estes vidros também têm como característica uma estabilidade térmica com parâmetro de Hruby de 0,82 superando vidros silicatos conhecidos. Esta é também uma característica importante para considerar esses vidros como meios imobilizadores de rejeitos.

A taxa de resfriamento crítica foi de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  sendo que o vidro pode ser resfriado sem apresentar indícios de cristalização que comprometam as propriedades do material.

Estes vidros se cristalizam durante o aquecimento a temperaturas acima de  $792^\circ\text{C}$  formando duas fases identificadas como  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  e  $\text{K}_3\text{NbP}_2\text{O}_9$ . As entalpias aparentes de cristalização são de  $496 \pm 7$  e  $513 \pm 14 \text{ kJ/mol}$ .

Finalmente, compostos de urânio originados da queima de combustíveis nucleares foram imobilizados utilizando-se esses vidros como matrizes por meio de dois processos distintos: sinterização e vitrificação.

A sinterização mostrou-se adequada, pois se obteve vidros com 99% da densidade relativa, sem apresentar fases cristalinas e mantendo as principais características como meio imobilizador. A densificação dos vidros niobofosfatos mostrou-se superior em relação aos vidros ferrofosfatos, além de serem termicamente mais estáveis.

A taxa de lixiviação dos vidros ferrofosfatos sinterizados que apresentam porosidade aberta é superior à dos vidros monolíticos, devido ao aumento da área superficial associada aos poros abertos. Os valores da taxa de lixiviação dos vidros sinterizados, mesmo após a correção proposta, são maiores que dos vidros monolíticos.

Vidros  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{K}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  contendo 20% em peso de  $\text{U}_3\text{O}_8$  foram sinterizados a  $770^\circ\text{C}$  e atingiram densidades de 97 % em relação à densidade teórica.

Dentre as expectativas iniciais do trabalho, o vidro  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{K}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  atingiu o objetivo proposto, pois apresenta excelente durabilidade química, tendo também boa estabilidade térmica e alta energia de ativação para cristalização. Comparado com o vidro ferrofosfato também avaliado neste trabalho, o vidro  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{K}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  é o mais adequado para a imobilização de rejeitos nucleares.

### **Trabalhos futuros**

- Avaliar os efeitos da radiação nos vidros.
- Realizar moagem de alta energia do vidro com adição de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , utilizando moinho do tipo spex, buscando diminuir a incompatibilidade do vidro com o  $\text{U}_3\text{O}_8$ .
- Adicionar aos vidros misturas que simulem a composição dos rejeitos produzidos pelo reator do IPEN.

## 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Energia nuclear: custos de uma alternativa. Disponível em:  
<<http://www.comciencia.br/reportagens/nuclear/nuclear01.htm>>. Acesso em: 3 de julho. 2005.
- 2 Eletronuclear Eletrobrás termonuclear S.A. Energia Nuclear no Mundo. Disponível em:  
<[http://www.eletronuclear.gov.br/novo/sys/interna.asp?IdSecao=7&secao\\_mae=2](http://www.eletronuclear.gov.br/novo/sys/interna.asp?IdSecao=7&secao_mae=2)>  
Acesso em: 3 de julho. 2005.
- 3 Industrias Nucleares do Brasil. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/enuclear.asp>>  
Acesso em: 3 de julho. 2005.
- 4 LUTZE, W.; EWING, R.C. *Radioactive Waste Forms for the Future*, Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1988.
- 5 REIS, S. T.; MARTINELLI, J. R. Cs immobilization by sintered lead iron phosphate glasses *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 247, p. 241-247, 1999.
- 6 GRAMBOW, B. Vitrified Waste: State of the art, needs and priorities of research. In: ADVANCES FOR FUTURE NUCLEAR FUEL CYCLES. Jun. 21-24, 2004, Nimes (France).
- 7 KENNEDY, D. What don't we know? *Science*. v. 309, p. 83, 2005.
- 8 GONZALEZ-OLIVER, C J R; JAMES, P F. Crystal nucleation and growth in an  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 38-39, p. 699-704, 1980
- 9 PAUL, A. *Chemistry of glasses*. 1. ed. New York, N.Y.: Chapman and Hall, 1982.
- 10 NAVARRO, J.M.F. *El vidrio*. 2.ed. Madrid, Espanha: C.S.I.C., 1991.
- 11 GOLDSCHMIDT, V.M., Crystal structure and chemical constitution. *Trans. Faraday Soc.* v.25, p. 253-283, 1929.
- 12 PLUMAT, E. La formation de systèmes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins. *Silic. Industr.* v. 32, 5-13, 1967.
- 13 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.* v. 54, p. 3841-3851. 1932.
- 14 HAGG, G. The vitreous state. *J Chem. Phys.*, v. 3, p. 42-49, 1935.
- 15 SUN, K.H. Fundamental condition of glass formation. *J.Am.Ceram. Soc.* v. 30, p. 277-281, 1947.
- 16 COOPER, A.R. Zachariasen's rules, Madelung constant, and network topology. *Phys. Chem Glasses*. v. 19, p. 60-68, 1978.
- 17 RAWSON, H. *Properties and Applications of Glass*, New York, N. Y.: Elsevier Sc. Public. Comp., 1980.
- 18 STEVELS, J.M. Glass considered as a polymer. *Glass Ind.* v. 35, p. 69-72, 1954.
- 19 SENE, F.F. *Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras raras*. 2002. Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 20 WAZER, JRV; CAMPANELLA, D.A. Structure and properties of the condensed phosphates. I. Some general considerations about phosphoric acids. *J. Am. Chem. Soc.* v. 2, p. 639-644, 1950.

- 21 MULLER, K.P. Struktur und Eigenschaften von Glasern und glasbilden Schmelzen. *Teil III. Glastechn. Ber.* v. 42, p. 83- 1969.
- 22 BROW, R.K.; ALAM, T.M.; TALLANT, D.R.; KIRKPATRICK, R.J. Spectroscopic studies on the structures of phosphate sealing glasses. *M.R.S Bulletin.* v. 23, p. 63-67, 1998.
- 23 BROW, R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 263&264, p. 1-28, 2000.
- 24 ENGEL, K.; HELLBRUGGE, H. The Effect of Ionic Radius and Cation. Valence upon the fluidity of Silicate Melts. *Angew Chem.* v. 53, p. 271-273, 1940.
- 25 DAYANAND, C.; BHAKSHAMIAH, G.; TYAGARAJU V.J.; SALAGRAM M.; MURTHY, A.S.R. Structural investigations of phosphate glasses: a detailed infrared study of  $x(\text{PbO})-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  vitreous system. *J. Mater. Sci.* v. 31, p.1945-1967, 1996.
- 26 VAN WAZER, J.R. *Phosphorus and its compounds.* v. 1, New York, Interscience, 1958.
- 27 PENG, Y.B.; DAY, D.E. High thermal expansion phosphate glasses. *Glass Technology.* v. 32, p. 166-173, 1991.
- 28 EL-ATI, M.I.; HIGAZY, A.A. Electrical conductivity and optical properties of gamma-irradiated niobium phosphate glasses. *J. Mat. Sci.*, v. 35, p. 6175 – 6180, 2000.
- 29 SALES, B.C., BOATNER, L.A. Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste. *Science*, v. 226, p. 45-48, 1984.
- 30 DONALD, I.W. Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. *J. Mat. Sci.* v. 28, p 2841-2286, 1993.
- 31 ANVARI, S.F.; HOGARTH, C.A.; MORIDI, G.R. Electrical Conductivity of Zinc-Barium Phosphate Glasses. *J. Mat. Sci.* v. 26, p. 3639-3642, 1991.
- 32 PYARE, R. Leachability of zinc ions from ternary phosphate glasses. *J. Mat. Sci.*, v. 38, p 2079-2086, 2003.
- 33 REIS, S.T. *Durabilidade química de vidros sinterizados à base de fosfato de ferro e chumbo.* 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 34 EL JAZOULI, A.; VIALA, J.C.; PARENT, C.; LE FLEM, G.; GENMULLER, P.H. Structural investigation of glasses belonging to the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  system. *J.Sol. State Chem.*, v. 73, p. 433-439 1988.
- 35 REISFELD, R. Chalcogenide glasses doped by rare earths: structure and optical properties. *Ann. Chim. Fr.*, v. 7, p. 147-160, 1982.
- 36 THOSTENSON, E.T.; CHOU-T, W.; Microwave processing: fundamentals and applications; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing).* v. 30, p. 1055-1071, 1999.
- 37 KNOX, M.P.; COPLEY, G.J. Use of microwave radiation for the processing of glass. *Glass Technology*, v. 38, p. 91-96, 1997.
- 38 SUTTON, W.H. Microwave processing of ceramics materials. *Ceram. Bulletin*, v. 68, p. 376-386, 1989.
- 39 WILSON, J.; KUNZ, S.M. Microwave sintering of partially stabilized zirconia *J. Am. Ceram. Soc.* v. 71, p. 40-41, 1988.
- 40 KATZ, J.D.; BLAKE, R.D. Microwave sintering of multiple alumina and composite components. *Am. Cer. Soc. Bull.* v. 70, p. 1304-1308, 1991.
- 41 BOEY, F.Y.C.; LEE, W.L. Microwave radiation curing of a thermosetting composite. *J. Mat. Sci. Lett.* v. 9, p. 1172-1173, 1990.

- 42 BLAKE, R.D.; MEEK, T.T. Ceramic-ceramic seals by microwave heating. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 5, p 270-274, 1986.
- 43 FANG, Y.; AGARWAL, D.K.; ROY, D.M.; ROY R. Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics. *J. Mat. Res.* v. 9, p. 180-187, 1994.
- 44 KIM, H.E.; KIMREY, H.D.; KIM, D.J. Microwave sintering of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  superconductors. *J. Mat. Sci. Lett.* v. 10, p. 742-744, 1991.
- 45 KIMINAMI, R.H.G.A.; MORELLI, M.R.; FOLZ, D.C.; CLARK, D.E. Microwave synthesis of alumina powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 79, p. 63-67, 2000.
- 46 COHEN, M.H.; TURNBULL, D. Metastability of amorphous structures. *Nature*. v.203, 964-965, 1964.
- 47 MICHAEL, D.; MINGOS, P. Microwave syntheses of inorganic materials *Adv. Mater.* v. 5, p 857-859, 1993.
- 48 SWAIN, B. Microwave sintering of ceramics. *Adv. Mat. & Proc. – Metal Progress*. v. 9, p. 76-82, 1988.
- 49 Knox, M.P.; Copley, G.J. Use of microwave radiation for the processing of glass. *Glass Techn.* v. 38, p 91-96, 1997.
- 50 VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAO, K.J. A Novel Method of Preparation of Inorganic Glasses by Microwave Irradiation. *J. Sol. Sta. Chem.* v. 113, p. 448-450, 1994.
- 51 HÖLAND, W; BEAL, G. *Glass-Ceramics Thechnology*. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2002.
- 52 Comissão Nacional de Energia Atômica. Disponível em:  
<[http://www.cnem.gov.br/seguranca/normas/nn\\_609.doc](http://www.cnem.gov.br/seguranca/normas/nn_609.doc)>. Acesso em: 22 de maio de 2005.
- 53 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Disponível em:  
<<http://www.ipen.br/crpq/cro.htm>>. Acesso em: 23 maio 2005.
- 54 GROVER, J.R. Radioactive Waste Management I. v. 1, p. 1-12, 1980.
- 55 JANTZEN, C.M. Advances in Ceramics (special issue): Nuclear Waste Management II. *Amer. Cer. Soc.* v. 20, p. 157, 1986.
- 56 JANTZEN, C.M. Systems approach to nuclear waste glass development. *J. Non-cryst. Sol.* v. 88, p 215-225, 1986.
- 57 SALES, B.C.; BOATNER, L.A. Lead-iron phosphate glass: a stable storage medium for high-level nuclear waste. *Science*, v. 226, p 45-48, 1984.
- 58 MESKO, M.G.; DAY, D.E. Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass. *J. Nuc. Mat.* v. 273, p. 27-36, 1999.
- 59 CAO, H.; ADAMS, J.W.; KALB, P.D. *Phosphate glasses for radioactive, hazardous and mixed waste immobilization*, US Patent 5,880,045, 9, mar.1999.
- 60 ARANHA, N. *Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades*. 1994. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 61 GHUSSN, L.; MARTINELLI, J.R. A novel method to produce niobium phosphate glasses by microwave heating. *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 1371 – 1376, 2004.
- 62 BEVILACQUA, A.M.; MESSI DE BERNASCONI, N.B.; AUDERO, M.A. *Inmovilización de residuos de alta actividad en vidrios sinterizados: residuos simulados de HWR en vidriode nueva formulación*. Apresentado em: XV Reunión Científica. IV Encuentro Latinoamericano y I Jornadas sobre Centrls nucleares. San Carlo de Bariloche, 2-6 nov. 1987.
- 63 CHIANG, Y.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W D. *Physical Ceramics*. John Willey & Sons, N. Y.1997.

- 64 GERMAM, R.M. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons. N. Y. 1996.
- 65 ZANOTTO, E.D.; PRADO, M.O. Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles. Part 1. *Phys. Chem. Glasses*; v. 42, p. 191-198, 2001.
- 66 FRENKEL J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension *J. Phys.* v. 9, p 385-391, 1945.
- 67 MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study of non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis. *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ. v. 59, p. 159-171, 1981.
- 68 MCC-1P Static Leach Test Method, Nuclear Waste Materials Handbook, Waste Form Test Methods (1981).
- 69 GDL-VHT, Rev. 1, PNNL, Richland, WA, 2000.
- 70 HUANG, W.; DAY, D.E.; RAY, C.S.; KIM, C.W.; REIS, S.T. Properties and solubility of chrome in iron alumina phosphate glasses containing HLW. *Glass Sci. Tec.* v. 77, p. 203-210, 2004.
- 71 PONTUSCHKA, W. M. ; SANTOS, J. G. ; KANASHIRO, L. S. ; DANTAS, N. O. ; SEN, M. . Magneto-Optical Tb<sup>3+</sup> Glass Optical and TL Characterization. In: XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 1995, Caxambu - MG.
- 72 BEVILACQUA, A.M.; BERNASCONI, N.B.M.; RUSSO, D.O.; AUDERO, M.A.; STERBA, M.E.; HEREDIA, A.D. Immobilization of simulated high-level liquid wastes in sintered borosilicate, aluminosilicate and aluminoborosilicate glasses. *J. Nuc. Mat.* v. 229, p. 187-193, 1996.
- 73 ABE, Y.; CLARK, D.E.C. Determination of combined water in glasses by infrared spectroscopy. *J. Mat. Sci. Lett*, v. 9, p 244, 1990.
- 74 HRUBÝ, A; HOUSEROVA, J. Glass-forming region in the CD-GE-AS ternary system. *Czech J. Phys.* v. 22, p. 1187-1192, 1972.
- 75 CABRAL, A.A.; CARDOSO, A.A.D; ZANOTTO, E.D. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 320, p. 1-8, 2003.
- 76 REIS, S. T.; KARABULUT, M.; DAY, D. E. Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 292, p. 150-157, 2001.
- 77 NASCIMENTO, M.L.F. *Problemas correntes sobre crescimento de cristais e difusão em vidros*. 2004. Tese (doutorado) - Universidade de São Carlos. São Carlos.
- 78 DEUBENER, J; BRUCKNER, R; HESSENKEMPER, H. Nucleation and crystallisation kinetics on float glass surfaces. *Glastech. Ber.* v. 65, p. 256-266, 1992.
- 79 METCALFE, B.L.; DONALD, I.W. Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass. Apresentado no "Annual Meeting of the International Commission on Glass / VI Brazilian Symposium on Glass and Related Materials / II International Symposium on Non-Crystalline Solids / V Latin American Technical Symposium on Glass", 15-19 de set. Campos do Jordão, 2003.
- 80 FUSS. T.; RAY, C.S.; KITAMURA, N.; MAKIHARA, M.; DAY, D. E. Pressure induced nucleation in a Li<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub> glass. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 318, p. 157-167, 2003.
- 81 REIS, S.T.; CHEOL-WOON, K.; BROW, R.K.; RAY, C.S. Deformation, stress relaxation, and crystallization of lithium silicate glass fibers below the glass transition temperature *J. Mat. Sci.*, v. 39, p. 6539-6549, 2004.
- 82 REZVANI, M.; EFTEKHARI YEKTA, B.; MARGHUSSIAN V. K. Nucleation and crystallization in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -MgO-SiO<sub>2</sub>. *J. Europ. Cer. Soc.* v. 25, p. 1525-1530, 2005.
- 83 LI, W.; MITCHELL, B. S. Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 255, p 199-207, 1999.

- 
- 84 MATEOS, P.; RUSSO, D.O.; RODRIGUEZ, D.; HEREDIA, A.D.; SANFILIPPO, M.; STERBA, M. Inmovilización de siliciuro de uranio en vidrio sinterizado. Em: CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA, Buenos Aires. 2002.
- 85 BAE, B.S.; WEINBERG, M.C. Chemical durability of copper phosphate glasses. *Glass Tech.* v. 35, 83-88, 1994.
- 86 SALES, B.; BOATNER, B.C. Lead phosphate glasses as a stable medium for the immobilization and disposal of high-level nuclear waste. *Mat. Let.* v. 2, pg 221-227, 1994.

# A novel method to produce niobium phosphate glasses by microwave heating

L. GHUSSN, J. R. MARTINELLI

Brazilian Nuclear Energy Commission, Energy and Nuclear Research Institute,  
C.P. 11049 Pinheiros, 05422-970 Sao Paulo, SP, Brazil  
E-mail: jroberto@net.ipen.br

Niobium phosphate glasses were produced by microwave heating mixtures of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , KOH, PbO, and  $\text{BaCO}_3$ . Not all tried compositions were melted during the microwave irradiation. Absorption of microwaves was checked for individual compounds to determine the best chemical form to be used. The presence of KOH is indispensable in the mixture to allow microwave coupling. Glasses were also prepared by melting the same mixtures in an electric furnace. Glasses produced by microwave heating shows concentration of Al lower than the ones for glasses melted in electrical furnaces because only the precursors are directly heated by the microwave energy, reducing the diffusion of elements from the crucible to the liquid. Glasses with dissolution rates in aqueous solution at  $90^\circ\text{C}$  of  $8.6 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  were produced. The chemical durability of glasses increases as a function of the amount of PbO. The amount of water molecules,  $\text{OH}^-$  radicals, and  $\text{CO}_2$  bonded to the glass structure decreases as the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  increases. © 2004 Kluwer Academic Publishers

## 1. Introduction

Besides the fact that natural glasses can be found in the nature, such as the obsidians, glasses can also be artificially produced by melting raw materials using different heating sources such as electrical heating, gas burning, and induction furnaces. The dielectric heating of glasses has been reported, considering that the material had to be previously heated to transform itself into a sufficiently good conductor to accept power from the electromagnetic induction field. New designs and electronic systems have been introduced to allow the melting of glasses in an electromagnetic induction field by using an inductively heated metallic cylinder [1].

Microwaves are electromagnetic radiation in the frequency range of 300 MHz to 300 GHz. For heating purpose, microwaves of 0.915 and 2.45 GHz are preferable [2]. However, microwaves of 28 GHz are also used for sintering ceramic materials [3].

Microwaves are used mainly for radar, satellite communication, and cellular telephone transmission, but also in the processing of ceramic materials (drying, calcination, sintering, joining) [2, 4–6], curing of composite and polymers [2, 6–8], sintering of hydroxyapatite [9], processing of ceramic superconductors [10], mineral treatments [11], and synthesis of ceramic powder by combustion [12]. Microwaves turn the processing of materials faster and economic because this radiation is transferred directly to the material through the interaction of the electromagnetic field with the molecules, transforming it to kinetic energy [13]. In liquid solutions, the microwave energy is transformed to kinetic

energy through the interaction of an oscillating electromagnetic field with dipolar molecules. In solid-state materials the heating is originated from the interaction of the electromagnetic field with conducting ionic or electronic species. In certain materials, heating occurs through the vibration of alkaline ions with positive charge trapped in an interstitial site surrounded by negative charges that acts as an oscillating dipole; in this case this is the main mechanism for microwave absorption [14].

The main obstacle for microwave heating is the response of different materials to the microwave exposure, since a large number of materials are transparent to microwave at room temperature. Commercial silicate glasses are generally transparent to microwave radiation at room temperature. However, at higher temperatures there is a structural relaxation that allows the absorption of microwave energy leading to an additional heating [14].

The use of microwave for processing alkaline silicate glasses has been previously reported. Since commercial silicate glasses are transparent to microwave radiation at room temperature, those materials had to be heated at  $500^\circ\text{C}$  to allow the coupling with the electromagnetic field. It was also noticed that the amount of alkaline elements affects the absorption of microwaves, and glasses with a combination of alkaline elements show less absorption of microwaves compared with glasses that contain just a single specie of these elements [14]. Microwave has also been used to vitrify radioactive wastes originated from a surrogate filtercake sludge [15].

Phosphate glasses can be used, among other applications, in hermetic sealing of metallic and ceramic materials [16], nuclear waste immobilization [17], and optical applications [18, 19]. However, phosphate glasses are known to be low resistant to humid environment. To prepare phosphate glasses, raw materials, that also absorb humidity, are usually melted. Phosphate glasses can be prepared from ammonium phosphate dibasic  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ , phosphate acid  $(\text{H}_3\text{PO}_4)$  and phosphate oxide  $(\text{P}_2\text{O}_5)$ . Niobium oxide is added to improve the chemical durability. Typical features of the phosphate glasses preparation process are relatively high volatility of elements, low viscosity at the melting temperature, high tendency towards devitrification, and difficult removal of water from melt. To avoid the presence of water molecules in the glass structure and their influence in the final properties of glasses, novel preparation processes are investigated. Since the loss factor of phosphate glasses at room temperature is relatively low ( $\tan \delta = 0.0046$  at 3 GHz) compared to materials that are recognized good microwave absorbers (for water,  $\tan \delta = 0.1570$ ) [20], the coupling of microwave radiation with glasses at room temperature is unlikely. In the present work niobium phosphate glasses are obtained by melting suitable inorganic compounds in a microwave oven. A mixture of alkaline hydroxides, oxides, and ammonium phosphate is heated from room temperature to melting temperature, and fast cooled to produce durable phosphate glasses. This process is faster and more economical than conventional processing methods, and can reduce the amount of water molecules in the glass structure.

## 2. Experimental procedure

Phosphate glasses were produced by microwave heating mixtures of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ceramic grade CBMM),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , KOH, PbO, and  $\text{BaCO}_3$ , in batches of 15–30 g, manually homogenized, in an adapted domestic microwave oven (Panasonic) with nominal power of 1,100 W during 30 to 50 min, 2.45 GHz. Alumina and silica crucibles wrapped by ceramic blanket (Fiberfax) were used to hold the liquid during the melting. A ceramic plate was used as support and it was allowed to rotate inside the oven to homogenize the radiation exposure. An alumina cover was placed over the crucible to reduce thermal losses. To avoid very fast heating rates, microwave absorbers were placed inside the oven, and removed gradually during the heating ramp. Not all the chemical compounds used in the mixture absorb microwave energy when exposed individually at room temperature. PbO,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{BaCO}_3$  are not good microwave absorbers, and consequently, do not self-heat at room temperature, as it was determined experimentally following the conditions of the present work. On the other hand, KOH and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , precursors of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , respectively, are good microwave absorbers. When KOH is exposed to microwave for times  $> 1$  min, it is noticed that the compound melts itself, there is self-ignition, and electrical discharges inside the resonant cavity.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  also is a good microwave absorber, and it decomposes itself during the heating.

Absorption of microwaves was also checked for NaOH,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and LiOH, to compare the response of different chemical forms of alkaline (Li, Na, and K) and alkaline earth elements (Mg). When NaOH is exposed to microwaves, it heats itself up to the melting point, as it was previously observed for KOH.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , LiOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were also exposed to microwaves during 10 min., but no heating above 80°C was detected.

Mixtures of  $\text{KOH} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{BaCO}_3 + \text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$  exposed to microwaves at room temperature, can reach temperatures in the range of 1000 to 1400°C, depending on the concentration of each compound in the mixture.

To check if glasses produced by microwave heating are homogeneous, chromium oxide powder was used as a dye, and a layer of this material was placed on the bottom of the crucible before melting. Two-third of the volume of the crucible was then filled up with the glass precursor compounds and melted inside a microwave oven. Care was taken to avoid mixtures of the chromium oxide with the glass components during the loading process. The final appearance of the glass does not show any visible feature that could be due to compositional variation. A green color was observed in the entire glass piece. Also, the chromium concentration was determined in different regions of the glass by EDAX, and no significant differences were observed. Therefore the microwave processing leads to homogeneous glasses.

Mixtures with the same compositions were also melted in an electric furnace, at 10°C/min. The liquid was kept at the maximum temperature during 1 h; then, poured in graphite or stainless steel molds at room temperature. Some glasses were also prepared by pouring the liquid in pre-heated graphite molds, followed by an annealing in the temperature range of 400–500°C during 1 to 2 h.

An optical pyrometer (Minolta) was used to monitor the liquid temperature inside the microwave oven. A hole 1 cm in diameter was drilled on the top of the cavity to allow this measurement.

The nominal compositions of the materials are  $0.30\text{P}_2\text{O}_5 - 0.25\text{K}_2\text{O} - 0.15\text{Nb}_2\text{O}_5 - x\text{BaO} - (0.30 - x)\text{PbO}$ , where  $x$  is the mole fraction and takes the values of 0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24, and 0.30. Samples were named BP X-Y, where X represents the concentration of BaO (mol%), and Y, the concentration of PbO (mol%).

Glasses with ternary composition  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  were also prepared by microwave melting, keeping the molar ratio  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$  equal to 6:5, and varying the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The nominal composition can be expressed as  $(1 - x) [6\text{P}_2\text{O}_5 - 5\text{K}_2\text{O}] \cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$ , where  $x$  is the mole fraction and takes the values of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5. Samples were named as Nb Z, where Z is the mol% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

These compositions are the starting composition. A loss of phosphorous and oxygen is usually expected during the melting process. To check this loss, elemental analyses were performed for two glasses. These analyses were performed by X-ray fluorescence spectroscopy.

For further analyses the sample Nb10 was discarded because it shows relatively low chemical durability in humid environments (dissolution rate  $> 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). The sample Nb60 also was discarded because it did not completely melt itself due to the limited response to microwave irradiation.

All materials were analyzed by X-ray diffraction (Bruker—AXS model D 8—Advance) using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation in the range of  $10\text{--}80^\circ$ , step size  $0.05^\circ$ , time/step = 2 s. The chemical durability was evaluated from dissolution rate in deionized water at  $90^\circ\text{C}$  after 14 days. Soxhlets were used for this purpose. Bulk samples with surface area of  $2.4 \text{ cm}^2$  were ground with 240 grit SiC paper, washed in acetone with ultrasound, dried at  $110^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ , cooled inside a desiccator, and then weighed to  $\pm 0.01 \text{ mg}$ . The dissolution rate (DR) was calculated from the measured weight loss,  $(\Delta m)$  (g), total sample surface area,  $S$  ( $\text{cm}^2$ ), and the immersion time,  $t$  (min), using the following equation:

$$\text{DR} = \frac{\Delta m}{St}$$

Density was determined by the Archimed's method.

Compositional analyses were performed on polished cross section at randomly selected locations by energy dispersive X-ray analysis (EDAX).

The glass transition temperature of the glass Nb40 was measured by DTA (Perkins Elmer) at heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in a flowing synthetic air.

The Infrared Spectroscopy was performed using glass powder dispersed in dehydrated KBr pellets. Samples were also analyzed in a mineral oil (fluorolub), to avoid the interference of water from the atmosphere.

A comparison between the chemical durability of niobium phosphate glasses produced by microwave heating and iron phosphate glasses reported in the literature is done [17].

### 3. Results

Glasses produced by microwave heating show a relatively lower concentration of Al ( $< 0.004 \text{ wt}\%$ ), compared with glasses melted in electrical furnaces ( $6.1 \text{ wt}\%$ ) using alumina crucibles. The diffusion of elements from the crucible is minimized because the time needed to heat the material to the melting temperature in microwave heating is shorter, and the temperature of the alumina crucibles is lower, since only the precursors are directly heated by the microwave energy.

Fig. 1 shows the density of glasses as a function of BaO concentration for glasses prepared in the microwave oven and in the electrical furnace. By decreasing the amount of BaO, and consequently, increasing PbO, the density increases. This fact is related to the higher molecular weight of PbO, compared to BaO, and possibly, denser amorphous structures are achieved due to stronger cross linking between phosphate chains.

No differences among density values of glasses produced by both methods that could indicate non-thermal effects caused by the interaction of the electromagnetic field with the material were observed.

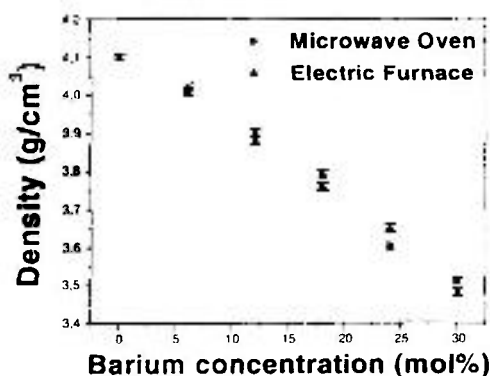


Figure 1 Density for barium niobium phosphate glasses.

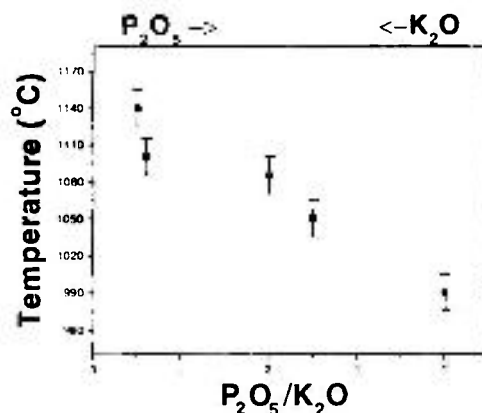


Figure 2 Maximum temperature measured during microwave heating of  $\text{P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5$  (30 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) as a function of the molar ratio  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$ .

Glasses with ternary compositions  $\text{P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5$  were also prepared by microwave heating. Fig. 2 shows the maximum temperature reached by the liquid during microwave heating as a function of the molar ratio  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$ . It is noticed that the maximum temperature decreases as the molar ratio  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$  increases. For larger amounts of KOH (precursor of  $\text{K}_2\text{O}$ ), the response of the mixtures to the microwave is better, and the chances to have thermal runaway also is higher, so the mixture is easily heated. The molecule KOH shows polar features, and therefore vibrates when exposed to microwave of  $2.45 \text{ GHz}$ . That is not the case for oxide molecules in the mixture.

Fig. 3 shows the DTA curve for the Nb40 glass (a) and BP 12-18 glass (b). Both glasses were produced by microwave heating and in an electric furnace. The glass transition depends on the production process because cooling rate is different. The glass transition temperature determined by DTA curves for the Nb40 is  $694 \pm 5^\circ\text{C}$  and  $715 \pm 5^\circ\text{C}$ , for the glasses produced in the microwave oven and in the electric furnace, respectively; a crystallization peak is also noticed at  $853 \pm 5^\circ\text{C}$ , and  $944 \pm 5^\circ\text{C}$ , respectively. The glass transition temperature determined for the BP 12-18 is  $542 \pm 5^\circ\text{C}$  and  $545 \pm 5^\circ\text{C}$ , for the glass produced in the microwave and electric furnace, respectively. In this case, two crystallization peaks are noticed for each sample at  $636 \pm 5^\circ\text{C}$  and  $731 \pm 5^\circ\text{C}$ , for the "microwaved" sample, and

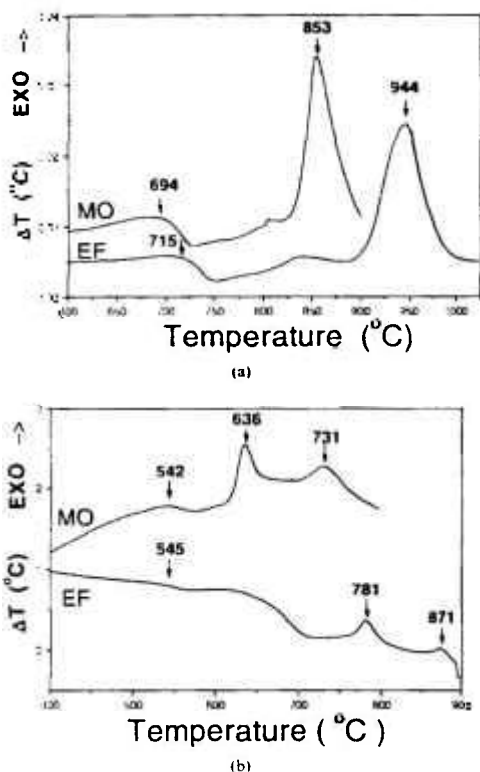


Figure 3. DTA curves for: (a) Nb40 glasses, (b) BP 12-18, produced by microwave heating (MO) or in an electrical furnace (EF).

781 ± 5°C, and 871 ± 5°C, for the glass produced in the electrical furnace.

Not all compositions produced amorphous materials after cooling. Fig. 4 shows a compositional diagram and the types of phases determined by XRD for materials produced by microwave heating and fast cooled to room temperature.

Table I shows the concentration determined by X-ray fluorescence spectroscopy for the Nb40 and BP 12-18 glasses prepared by microwave heating and in an electric furnace, compared to the nominal composition.

For the BP 12-18 glasses the phosphorous loss is approximately the same for both experimental processes,

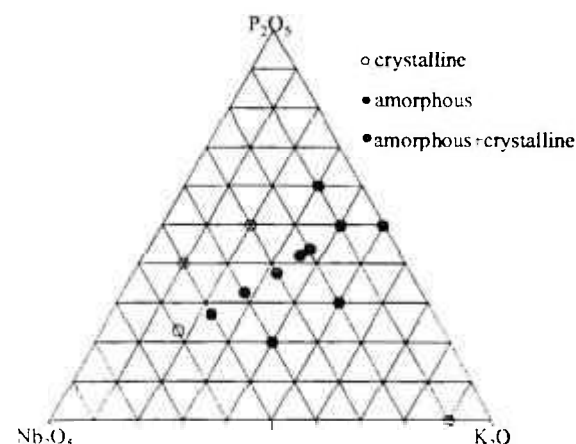


Figure 4. Compositional diagram for materials produced by microwave heating, and fast cooled to room temperature.

TABLE I. Comparison of glass composition produced by microwave heating and in an electric furnace

| Element         | Glass composition |                   |                       |                       |
|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
|                 | Nb40 <sup>a</sup> | Nb40 <sup>b</sup> | BP 12-18 <sup>d</sup> | BP 12-18 <sup>b</sup> |
| P <sup>c</sup>  | 20.61             | 17.82             | 25.04                 | 24.38                 |
| P <sup>d</sup>  | <b>33.00</b>      | 33.00             | 30.00                 | 30.00                 |
| K <sup>c</sup>  | 32.51             | 30.82             | 29.83                 | 31.29                 |
| K <sup>d</sup>  | 27.00             | 27.00             | 25.00                 | 25.00                 |
| Nb <sup>c</sup> | <b>46.88</b>      | 51.36             | 26.27                 | 24.82                 |
| Nb <sup>d</sup> | 40.00             | 40.00             | 15.00                 | 15.00                 |
| Ba <sup>c</sup> | —                 | —                 | 7.69                  | 8.83                  |
| Ba <sup>d</sup> | —                 | —                 | 12.00                 | 12.00                 |
| Pb <sup>c</sup> | —                 | —                 | 11.17                 | 10.69                 |
| Pb <sup>d</sup> | —                 | —                 | <b>18.00</b>          | <b>18.00</b>          |

<sup>a</sup>Produced by microwave heating.

<sup>b</sup>Produced in an electric furnace.

<sup>c</sup>Determined by X-ray fluorescence spectroscopy.

<sup>d</sup>Nominal composition.

microwave heating and electrical furnace. For the Nb40 glasses, it is noticed that the phosphorous loss is larger for the electrical heating than in the microwave oven.

Among all compositions tried in the present work, the presence of KOH was indispensable to melt the mixture during microwave heating. The maximum temperature of the liquid during the microwave exposure depends on the amount of KOH, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, keeping the ratio P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O constant. From Fig. 4, it is noticed that only certain compositions produce glasses. No effects that could be attributed to non-thermal effects caused by the interaction of the electromagnetic field with the material were observed. For glasses in the system K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaO-PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> the maximum temperature reached by the liquid during the microwave heating does not depend on the amount of BaO and PbO.

Table II presents the dissolution rates for glasses produced by microwave heating and glasses produced in an electric furnace. The maximum temperature reached by the liquid during the microwave heating is also indicated.

The dissolution rate is reduced as the amount of PbO increases. This result is in agreement with the behavior of density: denser phosphate glasses are more chemical resistant.

From this table it is noticed that dissolution rate (DR) decreases as the amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> increases, for

TABLE II. Dissolution rate (DR) for glasses produced by microwave heating and in an electric furnace. Maximum temperatures reached during microwave heating are indicated

| Sample code | DR (g · cm <sup>-2</sup> · min <sup>-1</sup> ) (Microwave heating) | DR (g · cm <sup>-2</sup> · min <sup>-1</sup> ) (Electrical furnace) | Temperature (°C) |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------|
| BP 0-30     | 6.6 × 10 <sup>-8</sup>                                             | 1.1 × 10 <sup>-7</sup>                                              | 1206             |
| BP 6-24     | 7.1 × 10 <sup>-8</sup>                                             | 3.7 × 10 <sup>-8</sup>                                              | 1200             |
| BP 12-18    | 4.4 × 10 <sup>-8</sup>                                             | 2.6 × 10 <sup>-8</sup>                                              | 1212             |
| BP 18-12    | 6.3 × 10 <sup>-7</sup>                                             | —                                                                   | 1217             |
| BP 24-6     | 7.8 × 10 <sup>-7</sup>                                             | 1.4 × 10 <sup>-7</sup>                                              | 1200             |
| BP 30-0     | 2.1 × 10 <sup>-6</sup>                                             | —                                                                   | 1198             |
| Nb20        | 1.0 × 10 <sup>-6</sup>                                             | —                                                                   | 1150             |
| Nb30        | 9.3 × 10 <sup>-9</sup>                                             | —                                                                   | 1158             |
| Nb40        | 8.6 × 10 <sup>-10</sup>                                            | —                                                                   | 1165             |
| Nb50        | 1.2 × 10 <sup>-9</sup>                                             | —                                                                   | 1187             |

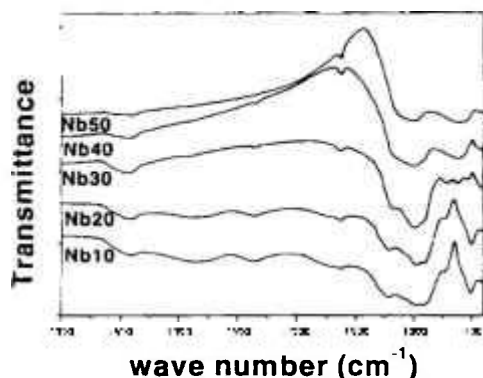


Figure 5. Infrared spectra of the glasses prepared in a microwave oven containing different amounts of niobium oxide (KBr pellets).

concentrations up to 40 mol%. The most chemical resistant glass is the Nb40, that shows DR comparable with the one for the phosphate glass with composition  $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{DR} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [17].

Fig. 5 shows the infrared spectra of pellets of KBr containing phosphate glasses produced in a microwave oven with different amounts of niobium oxide.

Most of the IR bands have been previously identified, but some specific features can be inferred from Fig. 5. The bands located at  $3430$  and  $1630 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to normal vibration modes (bond stretching) for either free water molecules or  $\text{OH}^-$  ions, and bond bending, respectively [21]. The band at  $2850 \text{ cm}^{-1}$  has been previously observed in phosphate glasses, and although attributed to  $\text{OH}^-$ , is not completely understood [21, 22]. A band located at  $2360 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to  $\text{CO}_2$  supposedly originated from the atmosphere. It is noticed that the intensity of these bands decreases as the amount of niobium oxide increases. Therefore, the amount of water molecules,  $\text{OH}^-$  radicals, and  $\text{CO}_2$  decreases as the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  increases. When niobium gets into the phosphate network, atomic bonds get stronger and the glasses become more stable concerning to the water attack and inclusion of  $\text{OH}^-$  radicals and  $\text{CO}_2$  molecules. IR bands located at  $1228$ ,  $990$ , and  $910 \text{ cm}^{-1}$  have been assigned to  $\text{P}=\text{O}$  stretching,  $(\text{PO}_4)^{3-}$  ionic group,  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$  bending, respectively [21]. The intensity of the band at  $910 \text{ cm}^{-1}$  also decreases as the amount of niobium oxide increases, and it does not even appear for glasses containing 50 mol% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A weak band located at  $742 \text{ cm}^{-1}$  for glasses containing 10 and 20 mol% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  is not clear for glasses containing higher amounts of niobium. For glasses containing 30 mol% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a band located at  $714 \text{ cm}^{-1}$  is observed. Bands located at  $740$ – $714 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  stretching vibration. Bands located at  $584$ – $630 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to  $\text{O}-\text{Nb}$  vibration; their intensity increases as the amount of niobium oxide increases. Bands located at  $530$ – $510 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  stretching vibrations, or harmonics of bending  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  and  $\text{O}=\text{P}-\text{O}$  bonding [21].

The IR spectra were obtained also for niobium phosphate glasses in a mineral oil. The spectra are similar to the ones for the KBr pellets, except that bands due to

the mineral oil are present. For phosphate glasses with lower amounts of niobium ( $\leq 30 \text{ mol}\%$ ) broad bands located at  $2550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3750$ – $3500 \text{ cm}^{-1}$  and  $1625$ – $1400 \text{ cm}^{-1}$  are present. For higher amounts of niobium these bands are less perceptible.

#### 4. Conclusions

Niobium phosphate glasses have been produced by microwave heating a mixture of inorganic precursors in alumina crucibles. Glasses with lower concentration of Al, compared with glasses melted in electrical furnaces were produced, since only the precursors are directly heated by the microwave energy, reducing the diffusion of elements from the crucible to the liquid.

Glasses with dissolution rates of  $8.6 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  in aqueous solution at  $90^\circ\text{C}$  were obtained. Not all compositions were able to couple with the microwave energy, and melt themselves, as well, not all compositions produce glasses after cooling. KOH is indispensable in the mixture to allow the coupling with microwave energy. The chemical durability of glasses that contain BaO and PbO is better for materials with increased amounts of PbO.

The amount of molecules of water, OH ions and  $\text{CO}_2$  bonded to the glass structure decreases for glasses with higher amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

#### Acknowledgements

The authors acknowledge The Brazilian National Research Council (CNPq) for a scholarship, and CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) for providing the niobium oxide. This research was sponsored by Fapesp (Project #99/08281-0). The following Fapesp Project is acknowledged: 2000/02483-9 (IR analyses). The authors thank Dr. Dalva L.A. Faria and Dr. Eliana Aricó for helpful discussions. The authors thank Dr. Sonia Baldechi (IPEN) for helping us with the DTA analyses.

#### References

1. J. O. PACHECO-SOTELO, E. GUTIÉRRES-OCAMPO, J. S. BENITEZ-READ, J. MARTÍNEZ-VALENCIA and R. LOPEZ-CALLEJAS, *Glass Technology* **41**(2) (2000) 59.
2. E. T. THOSTENSON and T.-W. CHOI, *Composites Part A* **30** (1999) 1055.
3. B. SWAIN, *Adv. Mater. Proc.—Metal Prog.* (9) (1988) 76.
4. W. H. SUTTON, *Ceram. Bull.* **68**(2) (1989) 376.
5. J. WILSON and S. M. KUNZ, *J. Amer. Ceram. Soc.* **71**(1) (1988) C-40.
6. J. D. KATZ and R. D. BLAKE, *Ceram. Bull.* **70**(8) (1991) 1304.
7. F. Y. C. BOEY and W. L. LEE, *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990) 1172.
8. R. D. BLAKE and T. T. MEEK, *ibid.* **5** (1986) 1097.
9. Y. FANG, D. K. AGRAWAL, D. M. ROY and R. ROY, *J. Mater. Res.* **9**(1) (1994) 180.
10. H. E. KIM, H. D. KIMREY and D. J. KIM, *J. Mater. Sci. Lett.* **10** (1991) 742.
11. K. E. HAQUE, *Int. J. Miner. Process.* **57** (1999) 1.
12. R. H. G. A. KIMINAMI, M. R. MORETTI, D. C. FOLZ and D. F. CLARK, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **79**(3) (2000) 63.
13. D. MICHAEL and P. MINGOS, *Adv. Mater.* **5**(11) (1993) 857.
14. M. P. KNOX and G. J. COPELEY, *Glass Technology*, **38**(3) (1997) 91.

15. R. K. BROW, L. KOVACIC and R. E. LOEHMAN, *Ceram. Trans.* **70** (1996) 177.
16. T. L. WHITE, W. D. BOSTICK, C. T. LSON and C. R. SCHAICH, "Workshop on Vitrification of Low Level Waste: the Process and Potencial" (San Antonio, TX, USA, 5-6 Nov. 1995).
17. D. E. DAY, Z. WU, C. S. RAY and P. HRMA, *J. Non-Cryst. Solids* **241** (1998) 1.
18. W. S. KEY and J. C. MILLER, *ORNL. Ver.* **27**(3) (1994) 4.
19. B. C. SALES and L. A. BOATNER *J. Amer. Ceram. Soc.* **70** (9) (1987).
20. A. R. VON HIPPEL, "Dielectric Materials and Applications" (Chapman & Hall, Ltd., 1954) p. 301.
21. C. DAYANAND, G. BHIKSHAMALAH, V. JAYATYAGARAJU, M. SALAGRAM and A. S. R. KRISHNA MURTHY, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 1945.
22. W. M. PONTUSCHKA, J. G. DOS SANTOS, L. S. KANASHIRO, N. O. DANTAS and M. SEN, *Ciencia e Engenharia*, ano 4 **20** (1995) 49.

*Received 6 September 2002  
and accepted 17 October 2003*