

PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS AVANÇADAS UTILIZANDO  
TRATAMENTOS TÉRMICOS POR MICROONDAS

C. Trench de FREITAS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

São apresentados desenvolvimentos experimentais realizados no IPEN, envolvendo processamento de cerâmicas avançadas por microondas. Operações de secagem, eliminação de aglomerante, calcinação e sinterização de óxidos e de outros compostos de alumínio, zircônio, urânio, berílio e terras raras foram efetuadas em escala de laboratório, na frequência de 2,45 GHz. São descritas modificações nos fornos comerciais utilizados, visando obter temperaturas superiores a 400 C. Temperaturas maiores que 800 C puderam ser alcançadas em câmaras de quartzo envolvidas por vermiculita, atingindo-se 1200 C mediante o emprego do refratário comercial "fiberfrax". Um forno de microondas foi colocado em caixa-de-luvas resfriada por corrente de gás, tendo sido os tratamentos térmicos realizados em nitrogênio, argônio e ao ar. Na frequência das microondas usadas, as experiências, embora em escala de laboratório, indicam que a secagem de concostos de urânio tem potencial competitivo com os procedimentos mais usuais. É discutida a possibilidade de utilização a curto prazo no país, do aquecimento por microondas na área de cerâmicas avançadas e tradicionais.

-----  
THE USE OF MICROWAVE HEATING IN  
ADVANCED CERAMICS PROCESSING

ABSTRACT

Experiments carried out at IPEN are presented, involving advanced ceramics microwave processing. Drying, binder removal, calcining and sintering of materials such as oxides and other compounds of aluminum, zirconium, uranium, beryllium and rare earths were developed in laboratory scale, at 2,45 GHz. Modifications of the available commercial furnaces are described; they permitted to obtain temperatures higher than 400 C. Temperatures over 800 C were reached in quartz chambers surrounded by vermiculite; 1200 C was attained with the utilization of the commercial refractory "fiberfrax". The microwave furnace was operated inside a gas cooled glove-box, with nitrogen, argon and air as heat treatment atmospheres. At the microwave frequency used the experiments, although in a laboratory scale, indicate that uranium compounds microwave drying has competitive potential in relation to other more usual procedures. It is discussed the possibility of using microwave heating in a near future in Brazil, for advanced and traditional ceramics processing.

-----

## 1. INTRODUÇÃO

Recentemente, com a divulgação pela Sociedade Americana de Cerâmica das excelentes características do aquecimento por microondas no referente ao processamento de materiais cerâmicos (1), confirmou-se a validade de esforços desenvolvidos em vários laboratórios brasileiros, no sentido de viabilizar sua aplicação face as peculiaridades do estágio presente de desenvolvimento do país.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares foram iniciados em 1984 trabalhos envolvendo processamento por microondas de compostos de urânio, com o intuito de procurar melhores condições, sobretudo no que se refere a minimização de tempos de residência nas zonas de maior temperatura dos fornos. Tornou-se a partir de então patente o grande potencial do aquecimento por microondas, não só na área de cerâmicas nucleares, mas também em todo o campo da cerâmica avançada (2,3,4,5).

O Professor José Thomas Senise e o Instituto Mauá de Tecnologia (SP) tem se destacado na utilização de microondas e rádio-frequências em eletrotermia industrial, apreciada na referência (6). Sob a direção do Professor Senise foi desenvolvido naquele Instituto um forno contínuo de microondas, o primeiro de que temos notícia a ser construído para aplicações de porte considerável, no Brasil.

Na Universidade Estadual de Campinas (SP) o Professor Evandro Conforti, juntamente com A. Marsaioli Jr. e T. Guenter Kieckbusch, desenvolveram em 1986-1987 um forno de microondas rotativo, para processamento de materiais granulados em operação contínua. Tal forno poderia ser aplicado na secagem, calcinação e mesmo sinterização de cerâmicas granuladas. O Professor Conforti também deu contribuição substancial no desenvolvimento de outros tipos de fornos de microondas (7).

No concernente aos materiais cerâmicos, uma revisão bastante abrangente de como a energia de microondas transfere-se parcialmente para sólidos, é apresentada por Chabinsky e Eves (8). Ressalte-se aqui que o aquecimento por microondas tem potencial para se realizar uniforme e rapidamente, pois a energia é absorvida diretamente no interior do objeto aquecido, em vez de ser conduzida do exterior para sua parte interna (9). Observe-se todavia que muitas aplicações industriais de aquecimento por microondas não se justificam exclusivamente com base em custos energéticos; isto se deve ao fato de que fornos de microondas são bastante caros se comparados com equipamentos convencionais, tomando-se como referência o preço da unidade de potência de saída. Em geral as vantagens econômicas resultam de redução das áreas de fabricação, diminuição do volume de peças auxiliares de suporte do forno

e dos produtos, menor tamanho do equipamento, bem como de melhoria na qualidade das peças obtidas (10).

Uma forma ainda que indireta de aquecimento de cerâmicas por microondas, mas que não pode deixar de ser mencionada por sua crescente utilização, é aquela que envolve plasmas. Estes podem ser obtidos de várias formas, mas uma das mais eficazes e simples consiste em aplicar campos magnéticos variáveis sobre gases fluindo em dutos refratários. O emprego de plasmas como fontes de aquecimento na sinterização de cerâmicas foi introduzido pela primeira vez por Bennett, McKinnon e Willians em 1968 (11); usaram um plasma induzido por microondas para sinterizar pastilhas e barras de alumina alfa, bem como outros óxidos. Com tal procedimento, Kemer e Johnson puderam sinterizar alumina com densidade maior que 99% do valor teórico em tempos inferiores a dois minutos (12). O fato de que cerâmicas sinterizadas em plasma podem ter tamanhos de grão até uma ordem de grandeza inferiores aqueles correspondentes aos mesmos materiais sinterizados de modo corrente, aliado as densidades próximas ao valor teórico, torna o processo particularmente atrativo no caso da produção de cerâmicas de alto desempenho mecânico (13).

No concernente a parte eletrônica dos fornos de microondas, uma introdução as válvulas eletrônicas mais empregadas, os magnetrons e gyrotrons, é apresentada em (14). Note-se que no Brasil estão disponíveis no mercado apenas magnetrons de baixa potência, para uso em fornos de cozimento doméstico; ainda assim é possível montar fornos com potências de 5-10 kW, empregando um conjunto desses magnetrons. Essa tem sido a solução para obter potências apreciáveis, como no caso de desenvolvimentos anteriormente citados, no Instituto Mauá de Tecnologia.

Nos Estados Unidos já está disponível comercialmente um gyrotron com 15 kW de potência de saída, funcionando na frequência de 28 GHz; com essa fonte de microondas é possível sinterizar alumina com densidade final de 98,2% do valor teórico; esse material atingia apenas 71,4%, quando sinterizado de forma convencional (15).

No concernente a cerâmicas de interesse para a área nuclear, grandes perspectivas se abriram em 1978-1979 com os trabalhos de Haas, que indicaram considerável e inesperada absorção de energia de microondas por óxidos de urânio  $UO_x$ , com  $x$  variando entre 2 e 3 (16). Holcombe, trabalhando no Laboratório Nacional de Oak Ridge (EUA), confirmou os resultados de Haas, analisando ainda a resposta de outros materiais cerâmicos sob a ação de microondas, na frequência de 2,45 GHz (17); foi empregado um forno de 1,6 kW. Para zircônia não

estabilizada. itria, alumina, sílica, nitreto de boro e grafita, não ocorreu aquecimento significativo: o contrário se deu para pós de boro amorfo, carbonetos e óxidos de boro, bem como de urânio. Para comparar taxas relativas de aquecimento esses materiais foram colocados em recipientes de 50 ml. cobertos com feltro isolante de alumina-sílica, sendo submetidos durante 30 segundos à ação do campo de microondas, na potência máxima do forno; as temperaturas foram medidas no fim de cada operação, inserindo um termopar tipo K nos materiais. Moveu-se o termopar no interior das massas de pó, com a finalidade de se determinar as maiores temperaturas; a variação máxima de temperatura para um mesmo material foi da ordem de 10%. Dadas as similaridades entre o equipamento usado por Holcombe e aqueles disponíveis no I-PEN, os procedimentos experimentais adotados nessa instituição foram basicamente os mesmos que os acima descritos.

Holcombe no trabalho citado determinou as energias absorvidas (em joules/mol) para vários materiais. O  $UO_2$  absorve duas vezes mais que  $B_4C$ ; este último é cerca de um terço mais eficiente que  $B_6O$  e quase quatro vezes mais eficiente que a água. Foi observado ainda que as energias absorvidas aumentam com o grau de distorção dos reticulados cristalinos dos materiais analisados.

Na indústria cerâmica a secagem de matérias primas tais como argilas e pigmentos, entre outras, bem como de peças sanitárias e moldes, está tendo aceitação crescente (18,19). Para isso a principal motivação é que taxas de remoção de água de 1,1 kg/kWh são possíveis (para um valor máximo teórico de 1,5 kg/kWh, correspondendo a uma eficiência da ordem de 74%); os sistemas convencionais de transferência de calor requerem o aquecimento dos materiais e dos fornos por períodos de tempo prolongados, com eficiências da ordem de 10 a 20% (8).

De acordo com (1), antecipa-se no Canadá que a tecnologia de aquecimento por microondas permitirá economias de 50 e 90 % respectivamente nos consumos de energia correspondentes à secagem e sinterização de materiais cerâmicos. Nessa mesma referência há uma análise abrangente de outras áreas de aplicação de microondas em Cerâmica; destacamos: 1) na moagem de minérios, os quais previamente aquecidos por microondas, implicam em substancial redução da energia requerida, a qual presentemente corresponde de 50 a 70% do total necessário à extração; 2) nos processos sol-gel, simplificando-os; 3) na síntese de cerâmicas supercondutoras, com características microestruturais superiores e porosidades menores relativamente àquelas obtidas por meios convencionais.

O campo da tecnologia de microondas está sendo fortemente influenciado pelas novas cerâmicas supercondutoras. Elas certamente resultarão em dispositivos de microondas

mais eficientes (20.21).

## 2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS

Realizaram-se duas séries de experiências. Visou a série A comparar temperaturas menores que 800 C, correspondentes a vários materiais de interesse em cerâmica avançada, tratados em fornos disponíveis comercialmente no Brasil. Esses equipamentos necessitaram apenas de pequenas alterações, para operar nessas temperaturas por períodos de dois minutos. A série B procurou verificar a possibilidade de se alcançar temperaturas substancialmente superiores a 800 C, com os mesmos fornos, mas mediante modificações consideráveis.

Para a série A, conforme referiu-se anteriormente no item 1, os procedimentos adotados nos trabalhos foram basicamente aqueles apresentados por Holcombe (8), devido sobretudo às similaridades de portes, frequências e potências dos fornos, mas também para comparação adequada com seus resultados. Assim colocou-se 20 g dos materiais utilizados em recipientes cilíndricos de 50 ml, de pyrex ou de alumina, dependendo das temperaturas máximas atingidas; constatou-se que esses recipientes vazios tem aquecimento negligenciável a 2,45 GHz. As temperaturas foram medidas inserindo-se um par termoeletrico tipo K nos materiais, após desligamento dos fornos, operados durante 90 segundos na potência máxima. As maiores temperaturas registradas correspondem a óxido de urânio (790 C).

Os dois fornos usados, designados pelos números 1 e 2, de frequência constante igual a 2,45 GHz, têm câmaras de aquecimento paralelepípedicas, revestidas por chapas lisas de aço inoxidável, com exceção das portas; estas foram tiradas dos equipamentos originais e substituídas por painéis destacáveis de aço inoxidável, com entradas para injeção de atmosferas controladas, inserção de pares termoeletricos ou determinação de temperaturas por pirometria ótica. Para proteção adicional aos operadores, colocaram-se blindagens de chapas de aço envolvendo os fornos. Para trabalhos à temperaturas superiores a 790 C, realizados em tempos superiores a 30 segundos, outras configurações descritas a diante tiveram de ser adotadas, face ao aquecimento substancial das paredes dos fornos. Outras características desses equipamentos são apresentadas a seguir.

Forno 1 - Fabricante: Pereira Lopes Ibesa Aparelhos e Componentes eletrônicos S.A..

Potência máxima de alimentação: 1,35 kW.

Câmara: 376(larg.)x263(alt.)x410(prof.)mm.

Circuitos elétricos: Ver figs. 1 e 2.

Magnetron: Potência útil máx. = 0,65 kW, operando também em 0,49 e 0,35 kW; modelo 2M172J(sd), resfriado a ar.

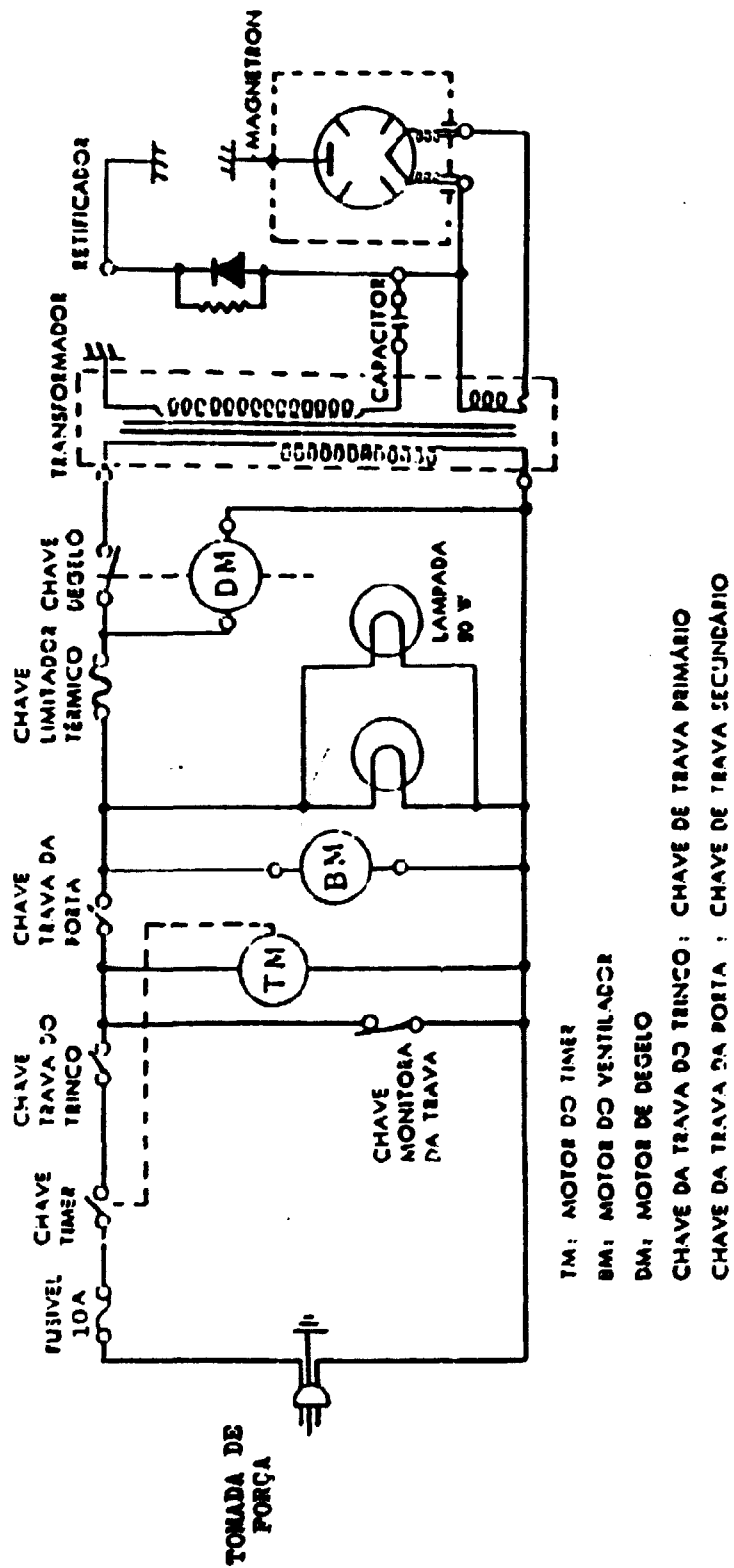


Fig. 1 - Diagrama de circuitos elétricos do forno nº 1, com 1,35 kVA.

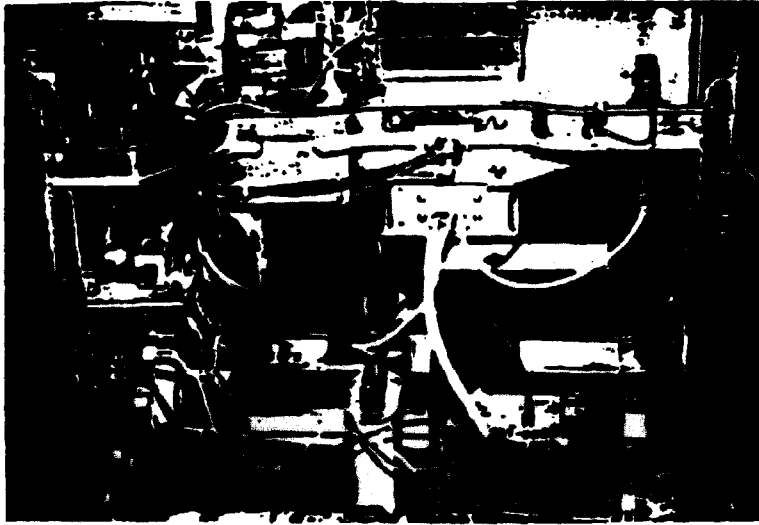


Fig. 2 - Vista parcial das ligações elétricas do forno nº 1 (diagrama na fig. 1), com o conjunto magnetron-transformador-capacitor localizado do lado direito.

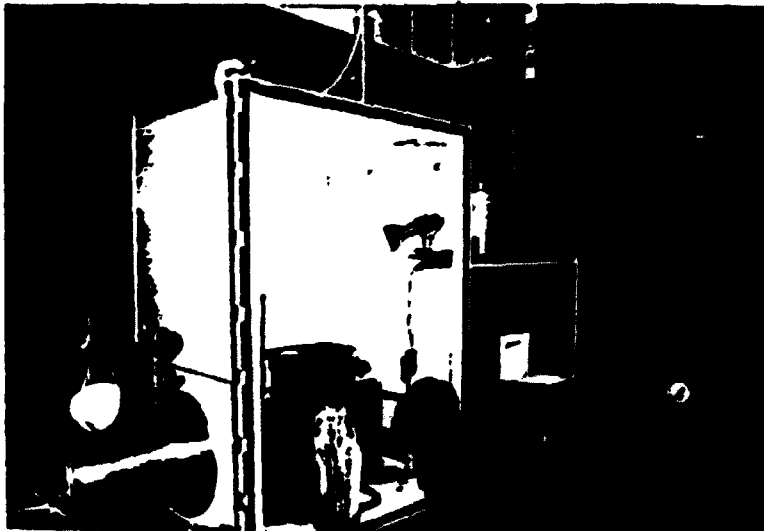


Fig. 3 - Vista parcial de "caixa-de-luvas" contendo o forno de microondas nº 2. À esquerda observa-se a câmara de entrada de material, com duas válvulas-filtro para injeção da atmosfera controlada; na parte superior está frasco para borbulhamento de gases e retenção de partículas carregadas. Esse sistema faz parte de instalações para processamento de compostos de berílio.

Tensão de entrada: 200 V.

Forno 2: Fabricação: Springer National da Amazônia.

Câmara : 318(larg.)x193(alt.)x330(prof.) mm,  
com suporte rotativo (3 rpm) para amostras.

Magnetron: Potência útil variável de forma contínua, até o valor máximo de 0,5 kW; resfriado a ar, modelo MM-5206B.

Pot. máx. e tensão de entrada: 1,03 kW-120 V.

Para aquecimento em atmosfera controlada, sem redução do volume da câmara original do forno e com adequada proteção dos operadores, o emprêgo da caixa-de-luvas mostrada na fig. 3 demonstrou-se bastante satisfatório, particularmente no caso de processamento de compostos tóxicos de urânio e berílio. O forno 2, que se pode observar nessa mesma figura, no interior da caixa-de-luvas, devido às suas dimensões reduzidas permitiu que se o utilizasse inclusive na sua configuração original de fábrica. Note-se que tentativas de introdução e circulação de atmosferas controladas através de tubulações na porta do forno, nela exigiriam alterações consideráveis para se obter boa estanqueidade e blindagem do campo de microondas; dessa forma a mesma blindagem simples, citada anteriormente, pode ser empregada, com proteção adicional dada pelas paredes de alumínio da caixa-de-luvas.

Para a série B de experiências foram montadas duas câmaras refratárias. A designada pelo número 1 é constituída por um tubo de quartzo de 25mm de diâmetro, 120 mm de comprimento e 1,5 mm de espessura de parede, envolvido por duas camadas isolantes justapostas, a primeira de vermiculita triturada (- 100 mesh), com 20 mm de espessura e a outra com 30 mm de espessura de manta de "Fiberfax"; as extremidades do conjunto são tamponadas com discos de 30 mm de espessura, feitos com manta de "Fiberfax", sendo um deles perfurado em seu centro por tubo de alumina com 3mm de diâmetro interno, para determinações de temperatura mediante pirometria ótica. A câmara designada pelo número 2 consiste de um tubo de carboneto de silício de 19 mm de diâmetro interno, 2 mm de espessura de parede e 80 mm de comprimento, ao qual é justaposta uma camada cilíndrica de manta "Fiberfax", com 40 mm espessura; ela também tem em suas extremidades discos de 30 mm de espessura, um dos quais é perfurado por tubo de alumina com 6mm de diâmetro interno para pirometria. As duas câmaras são colocadas nos fornos sobre suportes de alumina.

A série A foi desenvolvida ao ar, enquanto na série B utilizou-se nitrogênio, argônio (gases fornecidos pela SA White Martins, com menos de 50 ppm de impurezas) e também

em caixa-de-luvas, na qual os gases foram introduzidos através das válvulas-filtro mostradas na fig.3.

Todos os materiais testados na série A passaram por uma secagem preliminar em estufa (com potência de alimentação de 0,6 kW) a 115 C, por seis horas, para assegurar unidade residual inferior a 0,5%. Experiências iniciais indicaram que essa operação poderia ter sido executada nos próprios fornos de microondas, em tempos de residência entre cinco e quinze minutos, com cargas de 500 g colocadas em bandejas de pyrex; para um teor inicial de água entre 5-15%, e teor final menor que 0,5%, o consumo de energia foi da ordem de 0,9 kWh por kg de água eliminada, correspondendo a um dispêndio energético substancialmente inferior ao da estufa mencionada. No entanto, consideradas as quantidades disponíveis dos materiais, a fim de melhor uniformizar os resultados optou-se por um método tradicional de secagem, embora sabidamente menos eficiente.

Depois de secos os materiais foram desagregados em almofariz de porcelana e classificados em peneiras da série Tyler; utilizou-se apenas a fração -100 mesh.

Na série A de ensaios os recipientes cilíndricos de pyrex, contendo as amostras, tinham 35 mm de diâmetro e 50 mm de altura. Mediante o uso de bandejas de pyrex de 65 mm de diâmetro, com 15 mm de altura, verificou-se previamente não ser considerável a influência das dimensões dos recipientes cilíndricos nas temperaturas finais dos produtos resultantes; as diferenças encontradas foram inferiores a 40 C, quando aquelas temperaturas eram da ordem de 400 C. Os recipientes cilíndricos de alumina, utilizados nos ensaios com temperaturas finais superiores a 400 C, tinham 30 mm de diâmetro e 70 mm de altura. Na série B as amostras foram colocadas em navículas de alumina, com 40 mm de comprimento, 10 mm de largura e 8mm de profundidade. Na série A, quando as temperaturas finais não ultrapassavam 80 C, suas dispersões para os mesmos materiais alcançaram valores superiores a 30 C; com tal baixo nível de precisão, nesses casos pareceu mais adequado registrar as temperaturas simplesmente como sendo inferiores a 80 C.

Os materiais utilizados, com suas respectivas procedências e níveis máximos de impurezas foram os seguintes:

- Série A -
- 1) alumina alfa, ALCOA, EUA (0,5%).
  - 2) zircônia (com háfnia), não estabilizada, ZIRCOA, EUA (1%).
  - 3) zircônia (com háfnia), estabilizada com 12% de ítria, ZIRCOA, EUA (1%).
  - 4) zircônia (com háfnia) estabilizada com 4,8% CaO + 0,25% MgO, ZIRCOA, EUA (1%).
  - 5) zircônia (com háfnia) parcialmente estabilizada com 2,2% CaO + 0,2% MgO, ZIRCOA, EUA (1%).

- 6) carboneto de boro, GOODFELLOW METALS, Inglaterra (4%).
- 7) carboneto de silício, GOODFELLOW METALS, Inglaterra (1%).
- 8) vermiculita, Boreto e Cardoso, SP (5%).
- 9)  $UO_2$ , CNEN-SP (0,15%).
- 10)  $U_3O_8$ , CNEN-SP (0,15%).
- 11)  $UF_4$ , CNEN-SP (0,15%).
- 12) sílica, Allied Chemical, EUA (0,5%).
- 13) óxido de cério, Nuclemon, SP (2%).
- 14) sulfato de zircônio (hidratado), THE BRITISH DRUG HOUSES, Inglaterra (2%).
- 15) grafita, CNEN-SP (3%).
- 16) óxido de berílio, CNEN-SP (0,05%).
- Série B - 17) diuranato de amônio, CNEN-SP (0,15%).
- 18) tricarbonato de amônio e uranilo, CNEN-SP (0,15%).
- 19) zircônia parcialmente estabilizada, em pastilhas, usando o material 5 (1%).
- 20)  $UO_2$  em pastilhas, usando o material 9 (0,15%).
- 21) carbonato de berílio, CNEN (1%).
- 22)  $UO_2$  em microesferas, CNEN-SP (0,15%).
- 23) nitrato de uranilo (hidratado), CNEN-SP (0,15%).
- 24)  $U_3O_8$  em microesferas, CNEN-SP (0,15%).
- 25) gel de nitrato de uranilo (hidratado), em microesferas, CNEN-SP (0,15%).

As pastilhas citadas nos itens 19 e 20 acima foram compactadas em matriz de aço de 4 mm de diâmetro, sob pressão de 1,5 t/cm<sup>2</sup>, usando 3% de álcool polivinílico como aglomerante, com alturas de 3 mm. As microesferas mencionadas nos itens 22, 24 e 25 tinham diâmetros variáveis entre 250 e 900 micrometros.

Os materiais dos itens 19 e 21 foram processados em ar com a câmara número 2, com susceptor, pois eles não absorveram, em experiências iniciais com a câmara número 1, energia significativa do campo de microondas. Os demais materiais da série B tiveram tratamento na câmara número 1.

Devido a elevada toxidez, processaram-se os compostos de berílio com o forno no interior da caixa-de-luvas, ao ar.

No intuito de alcançar composição final tanto quanto possível próxima a  $UO_2$ , trataram-se os materiais dos itens 20 e 22 na caixa-de-luvas, em atmosfera de argônio. Para os compostos correspondentes aos itens 17, 18, 23, 24 e 25 procedeu-se da mesma forma, mas usando atmosfera de nitrogênio.

As vazões de argônio ou nitrogênio foram mantidas em 4 litros por minuto, permitindo que as temperaturas no interior da caixa-de luvas ficassem abaixo de 50 C, para opera-

ções a 450 W durante 45 minutos, com temperaturas no interior das câmaras 1 ou 2 não superiores a 1300 C. Empregando ar comprimido, trabalhou-se com vazões de até 12 litros por minuto; nessas condições as temperaturas dentro da caixa-de-levas não ultrapassaram 30 C, mesmo para o forno operando a 500 W por 90 minutos, com temperaturas da câmara 2 da ordem de 1300 C.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 1 e 2 apresentam os resultados correspondentes respectivamente às séries A e B de ensaios. Na tabela 1 constam os tipos de cadinhos utilizados e as temperaturas finais de suas cargas; a tabela 2 dá as potências dos fornos, tempos de operação, temperaturas máximas, bem como comportamento dos materiais (dissociação, calcinação, evolução de aglomerante ou sinterização).

Tabela 1. TEMPERATURAS FINAIS E TIPOS DE CADINHOS NOS ENSAIOS DA SÉRIE A.

Material	Temperatura final (C)	Cadinho
1. alumina alfa	inf. 80	pyrex
2. zircônia não estabilizada	inf. 80	pyrex
3. zircônia estab. com ítria	inf. 80	pyrex
4. zircônia estab. com cálcia	inf. 80	pyrex
5. zircônia parcial. estab.	inf. 80	pyrex
6. carboneto de boro	510	alumina
7. carboneto de silício	460	alumina
8. vermiculita	inf. 80	pyrex
9. $UO_2$	870	alumina
10. $U_3O_8$	940	alumina
11. $UF_4$	430	alumina
12. sílica	inf. 80	pyrex
13. óxido de cório	130	pyrex
14. sulfato de zircônio	290	pyrex
15. grafita	inf. 80	pyrex
16. óxido de berílio	inf. 80	pyrex

Durante as sinterizações na série B, as pastilhas de zircônia parcialmente estabilizada tiveram suas densidades variando de valor inicial de 49% para 76% do valor teórico (5,9 g/cm<sup>3</sup>). As pastilhas e microesferas de compostos de urânio sofreram trincas e distorções consideráveis; por picnometria em tolueno determinou-se que as densidades finais se situaram entre 92% e 95% do valor teórico para o  $UO_2$  (10,06 g/cm<sup>3</sup>). Os compostos de urânio referidos nos itens

17, 18, 23, 24 e 25 da tabela 2, tratados em nitrogênio, reduziram-se a óxido de urânio de composição próxima a  $UO_2$ . Nesses casos, determinando-se o ganho de massa por calcinação a  $U_3O_8$  (a 850 C), concluiu-se que os materiais sinterizados tinham composição  $UO_x$ , x variando entre 2,21 e 2,48.

O produto final do tratamento ao ar do carbonato de berílio foi  $BeO$  sinterizado, tendo pois ocorrido calcinação inicialmente.

Tabela 2. MASSAS (M, g), POTÊNCIAS (P, KW), TEMPOS DE OPERAÇÃO (t, min), TEMPERATURAS MÁXIMAS (T, C) E RESULTADOS DA SÉRIE B

Material	M	P,t,T	Resultados
17. diuranato de amônio	20	500,8,1640	Dissociação e sinterização
18. tricarbonato de amônio e uranilo	20	500,8,1590	Dissociação e sinterização
19. $ZrO_2$ parc. est., em pastilhas	30	650,15,1350	Elim. aglomer. sinterização
20. $UO_2$ , em pastilhas	25	500,5,1390	Sinterização
21. carbonato de berílio	10	500,20,1250	Calcinação e sinterização
22. $UO_2$ em microesferas	5	500,6,1640	Sinterização
23. nitrato de uranilo	5	500,4,1350	Dissociação e sinterização
24. $U_3O_8$ em microesferas	5	500,6,1590	Diss. a $UO_2$ , sinterização
25. gel de nitrato de uranilo	4	500,3,1520	Diss. a $UO_2$ , sinterização

As trincas e distorções das pastilhas e microesferas podem ser atribuídas à rapidez do aquecimento, indicando que este deveria ser feito de forma mais lenta. Todavia tal não foi realizado, pois otimização dos processos fugia aos objetivos deste trabalho.

Os resultados obtidos para compostos de urânio, zircônia, grafita e carboneto de boro são compatíveis com os descritos por Haas (16) e Holcombe (17).

É importante observar que mesmo no caso de interações fracas com o campo de microondas, como ocorreu com compostos de zircônio, o aquecimento torna-se possível mediante utilização de susceptores, por exemplo de carboneto de silício.

A rapidez das secagens, evoluções de aglomerante, calcinações, dissociações e sinterizações, constituiu-se em característica das mais marcantes do aquecimento por microon-

das, quando consideradas as cinéticas desses processos nos procedimentos presentemente mais adotados em cerâmica. No caso por exemplo da sinterização de pastilhas de  $UO_2$  em argônio, a 1320 C, ela teria de se desenvolver por período cerca de dez vezes maior em forno do tipo atualmente usual, a 1400 C, para se atingir a mesma densidade final (22).

No concernente a cerâmica tradicional, a secagem por microondas é certamente bastante atrativa, conforme se demonstrou na introdução deste trabalho. Na área nuclear os tempos menores requeridos, além de contribuírem para um menor custo operacional, possibilitam diminuir os teores residuais de umidade, como foi verificado para  $UF_4$  nos ensaios; isto possivelmente se deveu sobretudo a maior uniformidade de distribuição de temperaturas no interior dos grânulos do material.

As experiências realizadas demonstraram que fornos de microondas disponíveis comercialmente no país, com pequenas modificações, são perfeitamente adequados para a execução, em escala de laboratório, de operações fundamentais para a indústria cerâmica.

No Brasil, possíveis dificuldades decorrentes da necessidade de importação de equipamentos de microondas com maior porte estão sendo superadas pela sua fabricação no país, embora ainda não em escala industrial; verifica-se isso inclusive para fornos contínuos, conforme apresentamos no início desta exposição.

Um dos setores para o qual o aquecimento por microondas tem maiores atrativos é o de tratamento de minérios (1), conforme mencionamos na introdução deste trabalho; mas, levando em conta o alto rendimento energético do processo, a aplicação de microondas merece ser considerada onde quer que tratamentos térmicos sejam necessários.

Face ao grande potencial para redução significativa do consumo de energia elétrica em amplas áreas de processamento de materiais, é difícil justificar que, em âmbito nacional, não se procure associar e sistematizar esforços de instituições de pesquisa no sentido de, juntamente com a indústria, definir programas abrangentes envolvendo estudos de viabilidade, projetos e instalações de fornos de microondas, treinamento de pessoal e manutenção dos equipamentos. Programas com esse carácter já estão sendo realizados no exterior, destacando-se na França o MES (Microondes Energie Systemes), de interação laboratório nacional-indústria.

Indubitavelmente as aplicações do aquecimento por microondas, na área de materiais tradicionais e avançados, mereceriam mais divulgação do que aquela que tem sido feita em publicações técnicas nacionais. Consideradas as desfavoráveis perspectivas para uma futura produção abundante de eletricidade no país, bem como a absoluta necessidade de racionalizar ao máximo o dispêndio industrial de energia, espe-

ra-se uma melhor receptividade ao uso da eletrotermia por microondas pelos profissionais do setor, realmente interessados em contribuir para o aumento da competitividade tecnológica brasileira.

-----

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SHEPPARD, L.M. Manufacturing Ceramics with microwaves: the potential for economical production. Amer. Cer. Soc. Bull., 67(10):1656-61, 1988.
- (2) FREITAS, C.T. Procedimentos especiais de conformação de materiais cerâmicos utilizados em geração de energia elétrica (resumo). Cerâmica, 31(84):81, 1985.
- (3) FREITAS, C.T. Emprêgo de microondas em processamento cerâmico (resumo). Cerâmica, 32(195):82, 1986.
- (4) FREITAS, C.T. Aplicação de microondas em processamento cerâmico (resumo). Cerâmica, 33(208):126, 1987.
- (5) FREITAS, C.T. Desenvolvimento de aplicações de microondas na tecnologia de materiais cerâmicos (resumo). Cerâmica, 34(219):72, 1988.
- (6) SENISE, J.T. A utilização de rádio-frequências e microondas na eletrotermia industrial. Mauá em Revista, 2(4):6-11, 1986.
- (7) CONFORTI, E.; TEJO, F.A.F. Desenvolvimento de um forno a microondas para fins domésticos e comerciais. Convênio MIC-STI-ATECEL, projeto 15.02.01, relatório final. Universidade Estadual de Campinas, agosto 1976.
- (8) CHABINSKI, I.J., EVES III, E.E. The application of microwave energy in drying, calcining and firing of ceramics. Interceram, (6):30-35, 1986.
- (9) WILSON, J., KUNZ, S.M. Microwave sintering of partially stabilized zirconia. J. Am. Ceram. Soc., 71(1):C-40-C-41, 1988.
- (10) KRAGE, M.K. Microwave sintering of ferrites. Amer. Ceram. Soc. Bull., 60(11):1234, 1981.
- (11) BENNET, C.E.G., MCKINNON, N.A., WILLIAMS, L.S. Sintering in gas discharges. Nature, 217:1287-1288, 1968.
- (12) KEMER, L.E., JOHNSON, D.L. Microwave plasma sintering of alumina. Amer. Ceram. Soc. Bull., 84(8):1132-1136, 1985.
- (13) UPADHYA, K. An innovative technique for plasma processing of ceramics and composite materials. Amer. Ceram. Soc. Bull., 67(10):1691-1694, 1988.
- (14) EDWARDS, T.C. Introduction to microwave electronics. London, Edward Arnold Publishers, 1984.
- (15) AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN, 68(4), p.845, abr.

- 1989.
- (16) HAAS, P.A. Heating of uranium oxides in a microwave oven. Amer. Ceram. Soc. Bull., 58(9):873, 1979.
- (17) HOLCOMBE, C.E. New microwave coupler material. Amer. Ceram. Soc. Bull., 62(12):1388, 1983.
- (18) ZANNINI, P. Microwaves and plaster moulds. Interceram, (6):35-37, 1986.
- (19) CASTELFRANCO, A. Microwave systems in the manufacture of ceramic materials for sanitary ware. Interceram, (6):37, 1986.
- (20) PROFFIT, D.J., PAUIG, S.B., HUTSON, S.D., GAINES Jr., J.R. Performance characteristics comparison for 22 GHz microwave cavities constructed from single phase yttrium-barium-copper-oxide ceramic superconductor and a superconductor composite material of Y-Ba-Cu-O and silver. J. Electrochem. Soc., 136(4):239C, 1989.
- (21) HYRUE, D.P., SMITH, D.P. Microwave application of high  $T_c$  superconducting films. J. Electrochem. Soc., 136(4):239C, 1989.
- (22) WILLIAMS, J., BARNES, E., SCOOT, R., HALL, A. Sintering of uranium oxides of composition  $UO_2$  to  $U_3O_8$  in various atmospheres. J. Nuc. Mater., 1(1):28-38, 1959.

=====