



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CRISTALIZAÇÃO E DURABILIDADE
QUÍMICA DE VIDROS NIOBOFOSFATOS VISANDO A
IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS**

HEVELINE VIEIRA

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.**

**Orientador:
Dr. José Roberto Martinelli**

São Paulo

2008

Dedico este trabalho aos meus pais, a minha irmã e ao Miguel por me mostrarem que eu nunca estou sozinha e que sou muito amada.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela orientação e amizade.

A Dra. Luciana Ghussn pela orientação, paciência e por me incentivar a realizar este estudo.

Ao Dr. Frank Ferrer Sene por contribuir com o desenvolvimento deste trabalho esclarecendo as minhas dúvidas e me auxiliando em todo o processo experimental.

A CNEN pela bolsa de estudo.

Ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho.

A CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) por ceder óxido de nióbio para este estudo.

A Dra. Ana Helena Bressiani e ao Dr. Hidetoshi Takiishi por disponibilizarem os seus laboratórios.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo e a Yone pelas análises realizadas.

A Dra. Sônia Mello pela avaliação e discussão deste trabalho.

Ao Dr. Douglas Gouvea pelas análises de FTIR.

Ao Cebola, Cebolinha, Edson e Reinaldo por me auxiliarem na preparação e caracterização das amostras estudadas.

Ao Glausson, Fábio, Gilberto e Rene pelas análises realizadas, pelo profissionalismo, amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao grupo LAVICOM.

A Magali pela paciência e dedicação em esclarecer minhas dúvidas e me auxiliar em toda a parte burocrática.

Aos muitos amigos que eu fiz no IPEN e que tornaram tudo mais alegre, entre eles: Graziela, Deiby, Carla, Tami, Ivanildo, Eriquinha G, Fernando, Francisco e Cristiane.

Ao Miguel por ser acima de tudo meu amigo.

Aos meus pais e a minha irmã por serem meu alicerce.

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL E DA RESISTÊNCIA À DISSOLUÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS VISANDO A IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS

Heveline Vieira

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a cristalização superficial e a taxa de dissolução de vidros fosfatos, contendo óxido de potássio e nióbio, denominados Nb30, Nb37 e Nb44. As três composições estudadas foram determinadas mantendo-se constante a razão P_2O_5/K_2O e variando-se o teor de Nb_2O_5 . Esses vidros foram produzidos por meio da fusão de compostos químicos em $1500^\circ C$ por 0,5 horas. As fases cristalinas presentes na superfície dos vidros após a realização de um tratamento térmico para induzir a cristalização foram identificadas por difração de raios X. O tipo de estrutura cristalina depende do teor de óxido de nióbio presente na composição dos vidros. A morfologia dessas fases foi observada em um microscópio óptico, e apresenta diferentes características próprias de cada estrutura cristalina presente. A taxa de crescimento dos cristais e a densidade superficial de núcleos na superfície de cada vidro foram determinadas e os valores são específicos para cada fase. Por meio da análise térmica diferencial, observou-se que a estabilidade térmica com relação à devitrificação do vidro Nb44 contendo 46,5 % em mol de óxido de nióbio, é a maior em relação aos demais vidros estudados. De acordo com as energias de ativação determinadas para o crescimento das fases cristalinas presentes na superfície de cada vidro, o vidro Nb44 pode ser também considerado o mais resistente contra a devitrificação. A taxa de dissolução do vidro Nb44 após 14 dias imerso em solução aquosa com pH 7 à $90^\circ C$ é a menor ($9,0 \times 10^{-7} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) quando comparada aos demais vidros estudados. As taxas de dissolução em soluções ácidas e neutras de todos os vidros estudados atendem as normas internacionais para materiais que possam ser utilizados como meios imobilizadores de rejeitos radioativos.

STUDY OF THE SURFACE CRYSTALLIZATION AND RESISTANCE TO DISSOLUTION OF NIOBIUM PHOSPHATE GLASSES FOR NUCLEAR WASTE IMMOBILIZATION

Heveline Vieira

ABSTRACT

The surface crystallization and the dissolution rate of three phosphate glass compositions containing different amounts of niobium oxide were studied. The glasses were named Nb30, Nb37, and Nb44 according to the nominal content of niobium oxide in the glass composition. The three compositions were evaluated keeping the P_2O_5/K_2O ratio constant and varying the amount of Nb_2O_5 . These glasses were produced by melting appropriate chemical compounds at $1500^\circ C$ for 0.5 hour. The crystalline phases which were nucleated on the glass surface after heat treatment were determined by X-ray diffraction. The crystalline structures depend on the amount of niobium oxide in the glass composition. The crystal morphologies were observed by using an optical microscope, and their characteristics are specific for each kind of crystalline phase. The crystal growth rate and the surface nuclei density were determined for each glass composition, and they depend on each crystalline phase nucleated on the surface. From the differential thermal analysis curves it was determined that the Nb44 glass containing 46.5 mol% of niobium oxide is the most thermally stable against crystallization when compared to the Nb30 and Nb37 glasses. According to the activation energies determined for crystal growth on the surface of each glass type, the Nb44 glass can also be considered the most resistant one against crystallization. The dissolution rate for the Nb44 glass after 14 days immersed in an aqueous solution with pH equals to 7 at $90^\circ C$ is the lowest ($9.0 \times 10^{-7} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$) when compared to the other two glass compositions. The dissolution rates in acidic and neutral solutions of all studied glasses meet the international standards for materials which can be used in the immobilization of nuclear wastes.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.	11
2 OBJETIVO.	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	17
3.1 Vidros.	17
3.1.1 Vidros Fosfatos.	21
3.1.2 Vidros Niobofosfatos.	22
3.2 Cristalização.	23
3.3 Durabilidade Química.	29
3.4 Rejeitos Radioativos.	31
3.5 Vitrificação de Rejeitos Radioativos.	32
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	37
4.1 Materiais e Métodos.	37
4.2 Caracterização.	38
4.2.1 Análise Térmica Diferencial (ATD).	38
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).	38
4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).	38
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).	39
4.2.5 Difractometria de Raios X (DRX).	39
4.2.6 Ensaio de Lixiviação.	40
4.2.7 Cristalização Superficial.	40

4.2.8 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MO e MEV).	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.	42
5.1 Parâmetro de De Hrubý.	42
5.2 Composição.	45
5.3 Ligações Químicas.	46
5.4 Fases Cristalinas.	47
5.5 Durabilidade Química.	48
5.6 Taxa de Crescimento de Cristais e Densidade Superficial de Núcleos.	56
6 CONCLUSÕES.	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	64

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1: Comparação da quantidade de resíduos produzidos por diferentes tipos de combustível na geração de 1MW elétrico.	14
TABELA 2: Composição nominal dos vidros estudados (% em mol).	37
TABELA 3: Composição nominal e final dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.	46
TABELA 4: Taxa de dissolução dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44 após 14 dias imersos em soluções com diferentes pHs à 90°C.	53
TABELA 5: Taxa de dissolução das amostras Nb30, Nb37 e Nb44 no estado vítreo e devitrificadas após 14 dias imersos em água destilada com pH 7 à 90°C.	55
TABELA 6: Temperaturas e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos realizados.	57
TABELA 7: Densidade superficial de núcleos (Ns) das fases cristalinas presentes na superfície dos vidros após a devitrificação.	59
TABELA 8: Taxa de crescimento das fases cristalinas presentes nos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.	60

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1: Emissão mundial total de diferentes gases de efeito estufa em 2004.	12
FIGURA 2: Oferta mundial de diferentes fontes energéticas em 2005.	13
FIGURA 3: Representação bidimensional idealizada por Zachariasen da estrutura de um cristal de composição A_2O_3 (a) e a de um vidro com a mesma composição (b).	18
FIGURA 4: Variação do volume específico de um material durante o seu resfriamento.	20
FIGURA 5: Cadeia tetraédrica de um vidro fosfato constituído apenas de P_2O_5 .	22
FIGURA 6: Representação da estrutura octaédrica de um vidro niobofosfato.	23
FIGURA 7: Representação esquemática de um vidro niobofosfato.	23
FIGURA 8: Variação das energias livres volumétrica, superficial e total em função do raio do embrião.	25
FIGURA 9: Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura.	28
FIGURA 10: Etapas da vitrificação dos rejeitos radioativos realizados na França.	36
FIGURA 11: Curva ATD para o vidro Nb30.	42
FIGURA 12: DSC do vidro Nb30.	43
FIGURA 13: Curva ATD para o vidro Nb37.	44
FIGURA 14: Curva ATD para o vidro Nb44.	44
FIGURA 15: Espectros FTIR para os vidros Nb30, Nb37 e Nb44.	46

FIGURA 16: Difratoograma de raios X após tratamento térmico à 900°C por 720 min para o vidro Nb44, 650 min para o Nb37 e 600 min para o Nb30.	47
FIGURA 17: Taxa de dissolução dos vidros imersos em solução ácida com pH 2,5 à 90°C.	48
FIGURA 18: Variação do pH da solução ácida utilizada nos ensaios de lixiviação.	49
FIGURA 19: Taxa de dissolução dos vidros imersos em solução alcalina com pH 12,5 à 90°C.	50
FIGURA 20: Variação do pH da solução alcalina utilizada nos ensaios de lixiviação.	51
FIGURA 21: Taxa de dissolução dos vidros imersos em água destilada com pH 7 à 90°C.	52
FIGURA 22: Variação do pH da solução neutra utilizada nos ensaios de lixiviação.	52
FIGURA 23: Taxas de dissolução das amostras Nb30 (a), Nb37 (b) e Nb44 (c) devitrificadas e imersas em água destilada com pH7 à 90°C.	54
FIGURA 24: Variação do pH da solução neutra utilizada nos ensaios de lixiviação das amostras devitrificadas.	56
FIGURA 25: Fases cristalinas α_1 , α_2 , α_3 , α_4 e α_5 presentes na superfície dos após tratamento térmico para a cristalização.	58
FIGURA 26: Gráfico de Arrhenius para a taxa de crescimento de cristais em função do inverso da temperatura para as fases presentes na superfície dos vidros Nb30 (a), Nb37 (b) e Nb44 (c)	61
FIGURA 27: Taxa de crescimento da fase α_2 em função do inverso da temperatura na superfície dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.	62

1 INTRODUÇÃO

O aumento da temperatura média dos oceanos e da atmosfera próxima a superfície da crosta terrestre é, atualmente, um dos fatos mais estudados pelos cientistas.

De acordo com o último relatório do Painel Intergovernamental para as Mudanças Climáticas (IPCC) publicado em 2007 [1], a principal evidência do aquecimento global, vem das medidas de temperatura de estações meteorológicas em todo o globo desde 1860. De acordo com os dados obtidos, o aumento médio da temperatura foi de $0,6 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ durante o século XX e, até 2100, este aumento pode variar em um intervalo entre 1,1 a $6,4^{\circ}\text{C}$. Verificou-se, também, por meio de dados obtidos por satélite, que a cada década houve uma diminuição de 2,7% na área de gelo no hemisfério Norte desde 1978 e, durante o verão, essa redução chegou a 7,4%.

Como consequência deste aumento na temperatura média dos oceanos e da atmosfera terrestre, o nível do mar aumentou 3,1mm ao ano no período entre 1993 e 2003. Alterações na disponibilidade dos produtos agrícolas, a possibilidade de extinção de espécies e as reduções na camada de ozônio são outras possíveis consequências do aquecimento global [1].

As causas deste aquecimento ainda são discutidas pelos cientistas. Há cientistas que defendem que o aumento observado na temperatura global ocorre em virtude das flutuações no clima e variações na radiação solar e, há quem considere provado, que a ação humana está contribuindo na ocorrência desse fenômeno [1].

Ainda segundo o IPCC, grande parte do aquecimento observado durante os últimos 50 anos teve como principal influência o aumento do efeito estufa causado pelas atividades industriais responsáveis pela emissão de gases poluentes. Esses gases, denominados gases de efeito estufa, são o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O) [1]. Outros gases que

também contribuem para o aumento do efeito estufa são o vapor d'água e o ozônio (O_3) [2].

A emissão global desses gases aumentou cerca de 70% entre 1970 e 2004 e 80% desse aumento se deu em razão da emissão de CO_2 . Essa emissão ocorreu sobretudo mediante a queima de combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural para a geração de energia e, em 2004, mais da metade das emissões totais de CO_2 em todo o mundo ocorreu em virtude da queima desses combustíveis como é mostrado na FIG. 1 [1].

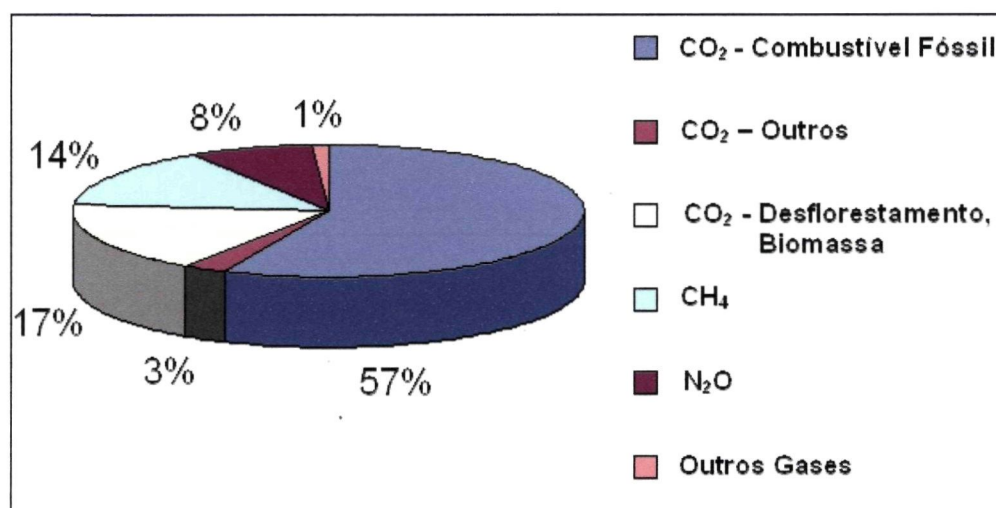


FIGURA 1: Emissão mundial total de diferentes gases de efeito estufa em 2004 [1].

A concentração de gás carbônico na atmosfera em 2005 foi de aproximadamente 379 ppm em volume e o IPCC prevê que, se as reservas de combustíveis fósseis forem extensivamente utilizadas, essa concentração pode variar entre 541 e 970 ppm em volume até 2100. Este aumento da concentração de gás carbônico na atmosfera potencializa o efeito estufa e contribui diretamente para o aquecimento global [1].

Para tentar amenizar essa situação, um acordo mundial denominado Protocolo de Quioto foi ratificado por mais de 60% dos países emissores de gases de efeito estufa. Neste acordo, os países participantes se comprometeram a tentar reduzir suas emissões desses gases em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990 até o período entre 2008 e 2012. Para alcançar esta meta os países pretendem utilizar a política de redução do uso do carvão e aumentar o uso da energia nuclear [3].

Em contrapartida à necessidade de redução da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, está o aumento da demanda por energia elétrica tendo em vista que a projeção da população mundial atinja cerca de 9 bilhões de habitantes em 2050 [4].

Atualmente o petróleo, o carvão mineral e o gás natural, combustíveis fósseis que, quando queimados, liberam gases de efeito estufa, são as principais matrizes energéticas do mundo como é mostrado na FIG. 2 [5].

Diante da preocupação mundial com os danos ao meio ambiente, a tentativa de reduzir a emissão de CO₂ na atmosfera, o aumento da demanda por energia elétrica, o caráter não renovável dos combustíveis fósseis e à sua escassez em alguns países [6], soluções baseadas em fontes alternativas de energia têm sido buscadas.

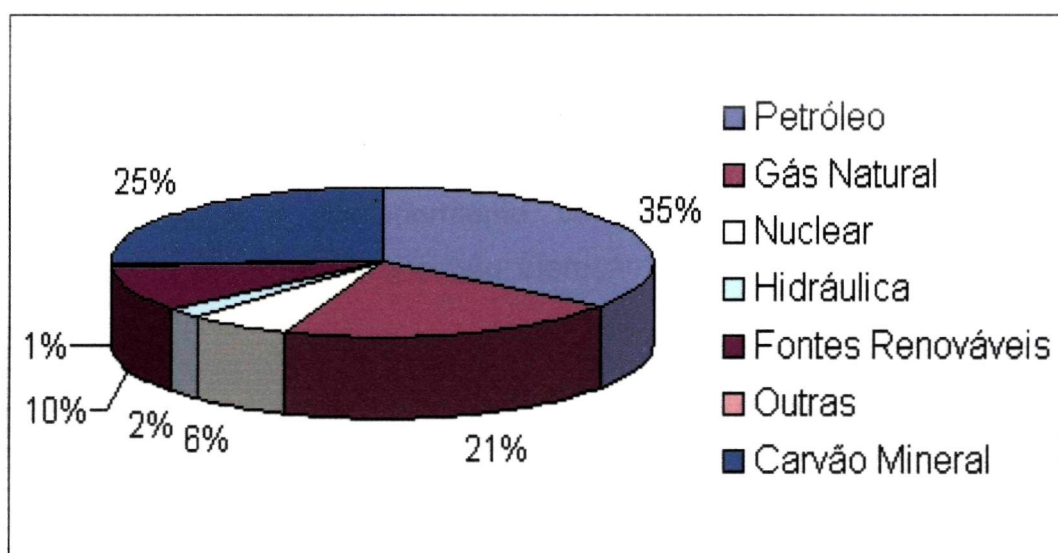


FIGURA 2: Oferta mundial de diferentes fontes energéticas em 2005 [5].

A energia nuclear é uma alternativa para gerar eletricidade sem contribuir para o aumento do efeito estufa, visto que, em seu processo produtivo não há a liberação de CO₂ e de nenhum outro gás em níveis significantes, que contribua para o aquecimento global. A emissão anual de 5,6 milhões de toneladas de CO₂ para gerar 1 GW elétrico por meio da queima do carvão mineral poderia ser evitada se essa mesma quantidade de energia fosse gerada por energia nuclear [7, 8]. Uma outra vantagem da energia nuclear é o rendimento na produção de energia mediante a fissão nuclear do isótopo ²³⁵U quando comparado a outros

combustíveis. Para gerar 1MW elétrico é necessário 2.500 toneladas de carvão, ou 1.500 toneladas de óleo, ou 700 toneladas de gás natural, ou apenas 25 kg de urânio enriquecido [9].

Com 439 reatores nucleares em operação em 30 países para a geração de energia, excluindo os 550 reatores de pesquisa, a energia nuclear gera atualmente 15% da eletricidade mundial e 3,3% da eletricidade no Brasil [10], porém, é previsto que a geração nuclear mundial cresça entre 12 e 68% no período de 2007 a 2030 e a expectativa é que esse crescimento seja maior na China, nos Estados Unidos, Japão, Coreia, Índia e Rússia [8].

A utilização da energia nuclear não é apenas para gerar eletricidade, mas se estende a realização de diagnósticos e tratamentos médicos, a investigação de nutrientes em solos, a preservação de alimentos, a produção de radioisótopos para fins farmacêuticos e industriais, entre outros [11, 12].

Porém, o uso da energia nuclear gera resíduos denominados rejeitos radioativos. Esses rejeitos são produzidos em pequenas quantidades apresentadas na TAB. 1, mas precisam ser imobilizados e confinados em depósitos temporários e, posteriormente, definitivos até que o seu nível de radioatividade decaia a níveis que não ofereçam riscos ao homem e ao meio ambiente [9].

TABELA 1: Comparação da quantidade de resíduos produzidos por diferentes tipos de combustível na geração de 1MW elétrico [9].

Tipo de Combustível	Resíduos produzidos para gerar 1MW elétrico
Carvão	5.000 ton de CO ₂ , SO ₂ , cinzas e metais pesados
Óleo	4.800 ton de CO ₂ , SO ₂ e outros
Gás natural	2.400 ton de CO ₂
Urânio enriquecido	23 kg de resíduos (apenas 1 kg de resíduos de alta atividade)

Os rejeitos radioativos são classificados em diferentes formas quanto ao seu nível de atividade e, para cada tipo, há um procedimento de imobilização e

confinamento adequado [13]. Uma alternativa para a imobilização desses rejeitos é por meio da vitrificação, pois alguns vidros possuem propriedades adequadas para essa finalidade como, por exemplo, alta durabilidade química em meio aquoso [14]. No entanto, durante o processo de imobilização e armazenamento pode ocorrer a devitrificação do material e, conseqüentemente, a alteração das taxas de corrosão em um meio líquido. Dessa forma, é necessária a avaliação do comportamento cinético de cristalização desses materiais.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a cristalização superficial e determinar a durabilidade química de três composições vítreas contendo nióbio, que possam ser indicadas para a imobilização de rejeitos radioativos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vidros

Os vidros naturais denominados rochas obsidianas e “tektites” são formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e solidificadas rapidamente; a origem desses vidros são as erupções vulcânicas e o choque de meteoritos com a crosta terrestre [15].

Há muitas incertezas sobre o período em que os primeiros vidros foram sintetizados artificialmente, mas sua obtenção é atribuída aos fenícios que, à aproximadamente 7000 anos a. C., observaram uma substância líquida e brilhante que escorria e solidificava rapidamente ao se fazer fogo sobre blocos de salitre e areia. Essa descoberta foi reproduzida pelos fenícios e difundida através do Egito e Mesopotâmia [15].

Os primeiros vidros incolores foram produzidos em Alexandria e, no período do império romano, a qualidade e o refinamento da arte de produzir e moldar os vidros permitiu a criação de perfeitas imitações de pedras preciosas [15].

Michael Faraday, em 1830, foi o primeiro a estudar cientificamente os materiais vítreos e os definiu como sendo “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Desde então, tem surgido diferentes definições para os vidros e novas explicações sobre a sua estrutura [15].

No artigo “O Arranjo Atômico dos Vidros”, publicado em 1932 por Zachariasen [16], foi proposto que o arranjo atômico dos vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida com ausência de simetria e periodicidade. Ainda, segundo Zachariasen, essa ausência de simetria e periodicidade é o fator que diferencia o vidro de um cristal. Ele propôs também que as forças interatômicas são comparáveis com a dos cristais correspondentes.

Zachariasen idealizou modelos bidimensionais da estrutura simétrica e periódica de um cristal com composição A_2O_3 e do arranjo

assimétrico e sem periodicidade de um vidro com a mesma composição do cristal, que são mostrados na FIG. 3 (a) e (b), respectivamente [16].

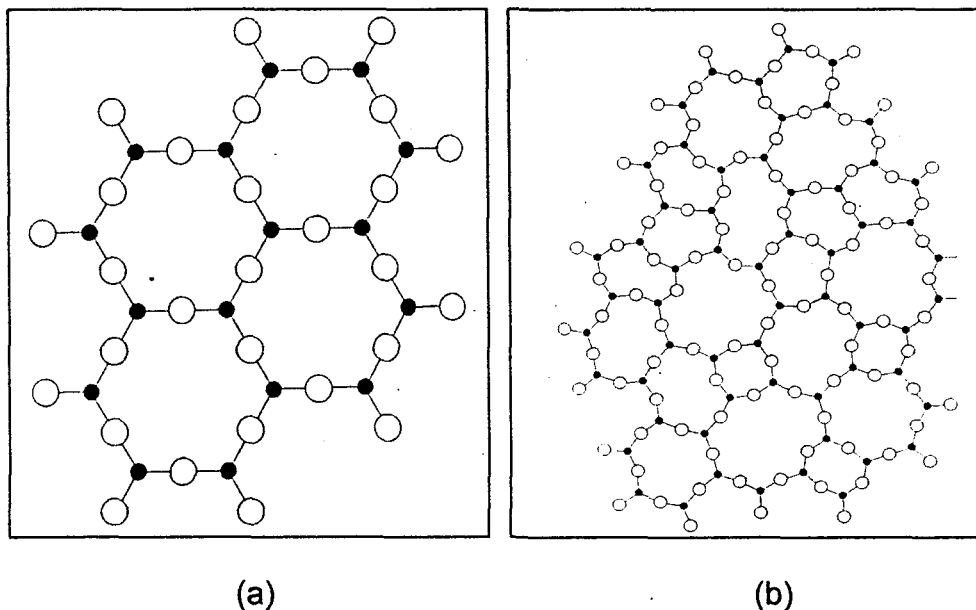


FIGURA 3: Representação bidimensional idealizada por Zachariasen da estrutura de um cristal de composição A_2O_3 (a) e a de um vidro com a mesma composição (b) [16].

Tradicionalmente, os vidros são formados por compostos inorgânicos e não metálicos, utilizando processos de fusão/resfriamento. Porém novos processos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel, deposição química de vapor, e irradiação de nêutron em um material cristalino, foram desenvolvidos e, permitiram a obtenção de vidros metálicos e orgânicos [17].

Assim, de acordo com Shelby [17], em 1997, o vidro pode ser definido como um sólido amorfo com ausência completa de uma estrutura atômica periódica de longo alcance e, que exibe uma faixa de temperatura onde ocorre a transição vítrea. Dessa forma, qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, obtido por qualquer técnica e que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.

Os vidros óxidos são constituídos por compostos classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários, em razão da função que desempenham na constituição dos vidros.

Compostos formadores são óxidos que participam na formação da estrutura fundamental do vidro, ou seja, são os compostos tipicamente

formadores de vidros e, dentre eles podemos citar SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 . Os modificadores são elementos que auxiliam a formação de vidros por meio, por exemplo, da diminuição da temperatura utilizada para fusão e da alteração da viscosidade dos vidros. Os cátions K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , e Ca^{2+} são, entre outros, exemplos de modificadores. Os compostos intermediários, em razão das suas propriedades, podem atuar como formadores ou modificadores. Alguns exemplos de elementos intermediários são Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} [18].

Durante o processo convencional de formação de um vidro, os componentes precursores são misturados, homogeneizados e fundidos. Após a fusão, o líquido deve ser resfriado rapidamente para que não ocorra a cristalização.

A variação do volume específico de um material líquido durante o seu resfriamento é mostrada na FIG.4 [18]. Durante o resfriamento ocorre a diminuição contínua do volume específico do material no trajeto AB. Abaixo de sua temperatura de fusão (T_f), o material atravessa uma região de equilíbrio metaestável e, nesta região, pequenas perturbações podem ocasionar a sua cristalização. Se a cristalização ocorrer, observa-se no gráfico uma descontinuidade caracterizada pela contração BC e, a partir desse momento, prosseguindo o resfriamento, o volume específico do material cristalizado continua a diminuir em CD, porém, em menor proporção em virtude do seu menor coeficiente de dilatação.

Por outro lado, leva-se um tempo até que os átomos assumam posições de equilíbrio de um cristal e, portanto, para evitar que os átomos assumam essas posições o material deve ser rapidamente resfriado até uma temperatura na qual os rearranjos estruturais sejam cineticamente impedidos. Dessa forma, se a cristalização for evitada, o líquido é mantido em equilíbrio metaestável e a diminuição do volume específico ocorre sem que haja nenhuma descontinuidade na curva volume específico *versus* temperatura [18].

Prosseguindo o resfriamento do material não cristalizado, a contração do volume específico continua até o ponto E da curva. Este ponto coincide com um notável aumento da viscosidade do material e representa um intervalo de temperatura denominado temperatura de transição vítrea (T_g). Quando o vidro é reaquecido, ocorre neste intervalo o fenômeno de relaxação estrutural. Abaixo

deste intervalo a redução do volume específico continua em EF, em um ritmo praticamente igual a do cristal, e o material permanece no estado vítreo [18].

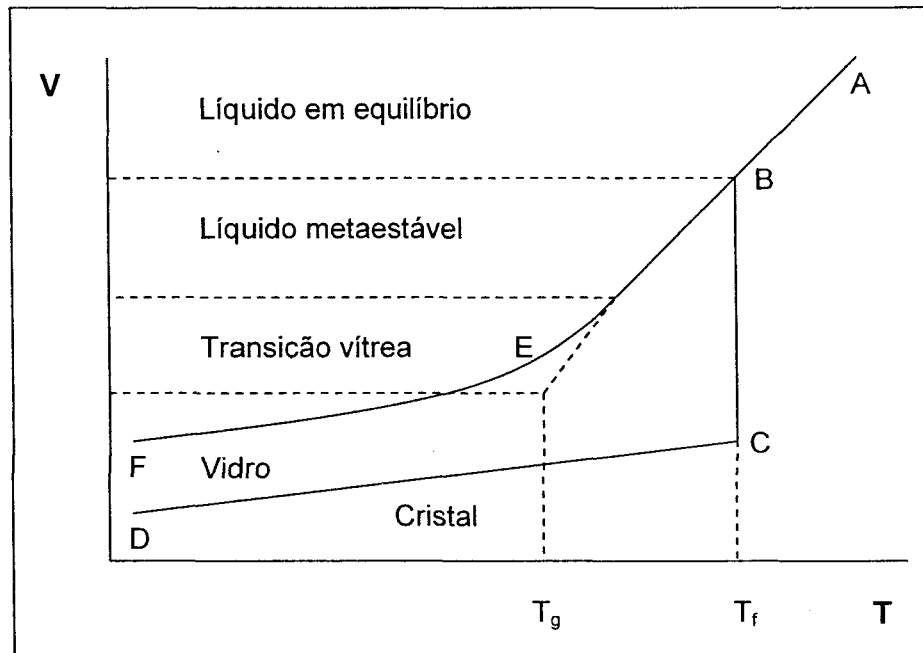


FIGURA 4: Variação do volume específico de um material durante o seu resfriamento [18].

A T_g ocorre a uma viscosidade de valor médio correspondente a $10^{11,3}$ Pa.s e depende de alguns parâmetros, tais como a propriedade medida para a sua determinação, a taxa de aquecimento e o tamanho da amostra. Por esta razão, vidros supostamente idênticos podem apresentar valores diferentes de T_g . A temperatura de transição vítrea pode ser determinada por meio de medidas da capacidade calorífica, análise térmica diferencial e calorífica exploratória, expansão térmica, taxa de prolongamento de uma fibra suspensa verticalmente em um forno, entre outras [17].

A temperatura na qual os átomos perdem a sua total mobilidade translacional dentro do líquido é denominada temperatura de transição fictícia e nela, o material passa do estado de um líquido super-resfriado para o estado sólido. Por isso essa temperatura representa a última estrutura do líquido agora, no estado sólido [18].

Após a fusão do material precursor, o líquido é vertido em moldes que forneçam formatos específicos ao vidro. Esta etapa de produção do vidro

denominada moldagem pode ser feita por quatro métodos principais: sopro, prensagem, fundição e estiramento ou flutuação [18].

Após a moldagem os vidros são submetidos a um processo denominado recozimento para que as tensões internas resultantes do resfriamento sejam aliviadas. E, por aliviar as tensões internas, este processo aumenta a resistência mecânica do vidro [18].

Em alguns casos os vidros são também submetidos a um processo de têmpera. Neste procedimento, o vidro já pronto é reaquecido entre as temperaturas de recozimento superior e de amolecimento e, então é subitamente resfriado por rajadas de ar frio ou pela imersão em óleo [18].

3.1.1 Vidros Fosfatos

O vidro fosfato é o terceiro em ordem de importância industrial após o vidro silicato e o borato, sobretudo em virtude da sua elevada degradação em meio aquoso [18]. Um vidro metafosfato de sódio com dimensão de 1 cm^3 se dissolve na água em menos de 20 minutos em baixas temperaturas e, se exposto ao ar, é possível notar a deterioração da sua superfície em menos de 24 horas. Porém, nos últimos anos os vidros fosfatos vêm sendo muito estudados e descobriu-se que a adição de alguns óxidos modificadores e intermediários podem torná-los extremamente duráveis ampliando, assim, as suas possibilidades de aplicações [19–22].

O fósforo é um elemento formador, porém apenas o P_2O_5 , nas suas três formas alotrópicas (hexagonal, ortorrômbica e tetragonal), forma vidros [23].

A unidade estrutural fundamental dos vidros fosfatos constituídos apenas de P_2O_5 ou de composições de maior complexidade é a coordenação tetraédrica $[\text{PO}_4]$ formados por um átomo de fósforo no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices. Três desses oxigênios são conhecidos como oxigênio ponte por ligarem uma unidade de $[\text{PO}_4]$ a outros três tetraedros e, em razão da pentavalência do P, há uma ligação dupla entre o fósforo e um dos quatro oxigênios vizinhos mais próximo (diferentemente dos vidros silicatos) para satisfazer a neutralidade elétrica. É mostrado na FIG. 5 um esquema da cadeia tetraédrica de um vidro fosfato constituído apenas de P_2O_5 [23].

Dessa forma, esses tetraedros são ligados entre si por apenas três vértices e, portanto, essas ligações são facilmente interrompidas quando comparadas as

ligações dos vidros silicatos. Isto resulta em uma temperatura de transição vítrea relativamente baixa [23].

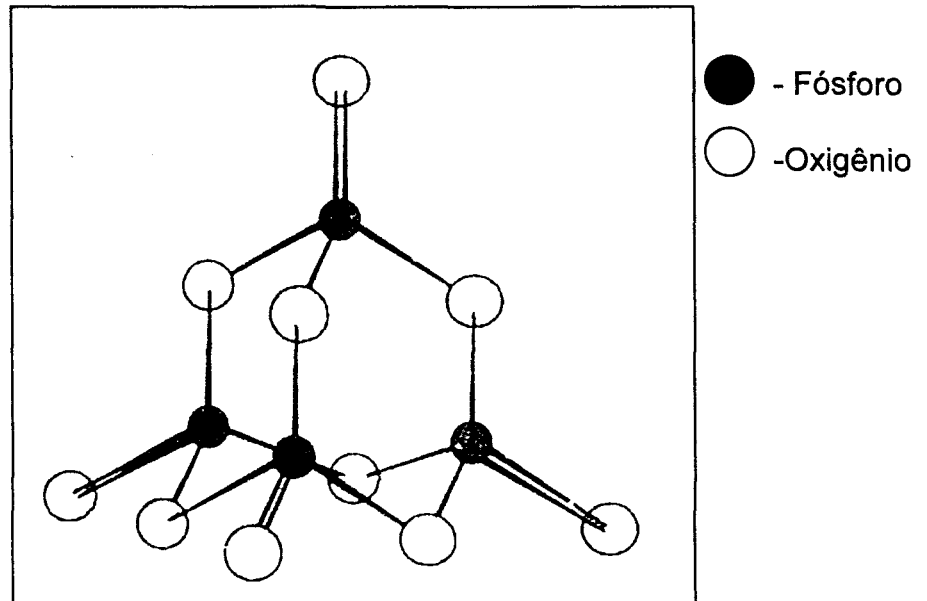


FIGURA 5: Cadeia tetraédrica de um vidro fosfato constituído apenas de P_2O_5 [23].

3.1.2 Vidros Niobofosfatos

Vidros fosfatos contendo bário e potássio podem ser produzidos com uma quantidade relativamente alta de nióbio (cerca de 40% em mol de Nb_2O_5) sem que ocorra a cristalização, apenas com o aumento da taxa de resfriamento após a fusão. A T_g desses vidros aumenta com o acréscimo de nióbio e isto foi associado ao fato de que a ligação Nb-O-P e Nb-O-Nb são mais fortes que a ligação O-P requerendo, assim, uma temperatura mais alta para a relaxação. Com o aumento do teor de nióbio a estabilidade contra a devitrificação, a densidade e a dureza desses vidros aumenta e o coeficiente de expansão térmica diminui [24].

Na estrutura molecular do vidro niobofosfato o nióbio substitui o fósforo nas ligações P-O-P com coordenação tetraédrica e forma uma estrutura de coordenação octaédrica com seis átomos de oxigênio localizados nos vértices [25]. Essa estrutura octaédrica é mostrada na FIG. 6 e um modelo estrutural simplificado de um vidro niobofosfato é apresentado na FIG. 7.

De acordo com outros estudos realizados sobre vidros fosfatos contendo PbO , a adição de Nb_2O_5 a esses vidros tornou-os muito estáveis contra a devitrificação, quimicamente duráveis e com boa qualidade óptica [22].

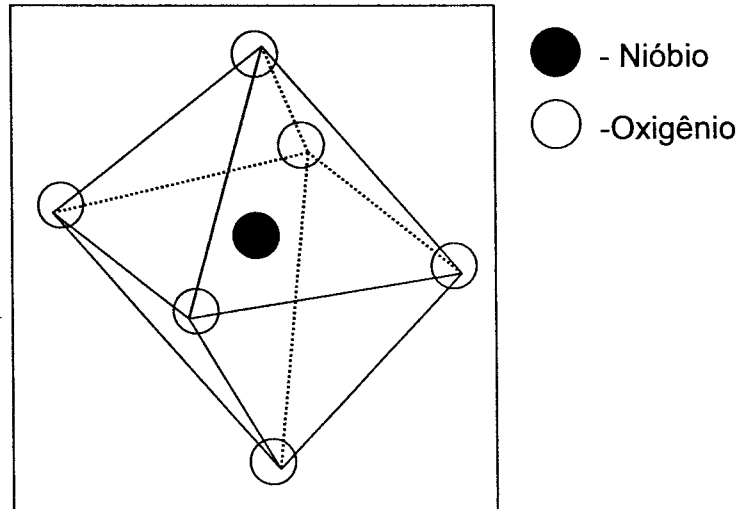


FIGURA 6: Representação da estrutura octaédrica de um vidro niobofosfato.

A melhora das propriedades de vidros fosfatos por meio da adição de nióbio motiva o estudo desses materiais, possibilitando a ampliação de suas aplicações.

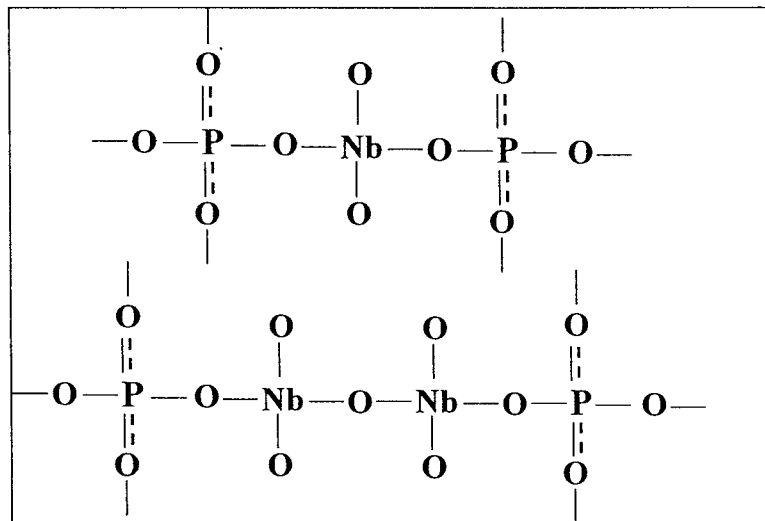


FIGURA 7: Representação esquemática da estrutura de um vidro niobofosfato.

3.2 Cristalização

O fenômeno de cristalização em vidros ocorre quando uma fase sólida estável com estrutura atômica ordenada é formada para minimizar a energia livre de Gibbs do sistema e alcançar o equilíbrio termodinâmico [18].

A resistência dos vidros à devitrificação durante o aquecimento está relacionada a sua estabilidade térmica. A cristalização pode alterar as propriedades dos vidros e, por esse motivo, é necessário conhecer em que

condições ela ocorre e qual o efeito causado no material. Conhecendo os processos de cristalização para cada material é possível controlar ou mesmo inibir a devitrificação.

O processo de cristalização envolve duas etapas: nucleação e crescimento de cristais [17].

A nucleação pode ser homogênea, ou seja, os núcleos se originam espontaneamente a partir dos próprios constituintes do vidro, ou heterogênea, quando os núcleos são originados de partículas já existentes, por exemplo, impurezas, ou em interfaces sólidas com o líquido [17].

Após o processo de nucleação, os cristais podem crescer por meio do incremento de material na superfície dos mesmos. Se não há a formação de núcleos, o crescimento de cristal não ocorre. Porém, mesmo que haja núcleos presentes no material, se o processo de crescimento não ocorrer, ou se for muito lento, não se desenvolverá uma fase cristalina [17].

Para que os núcleos se formem, é necessário um acúmulo local dos componentes do vidro em uma ordenação correspondente à estrutura de uma determinada fase cristalina. Esses componentes acumulados dão origem aos chamados embriões. Com a formação dos embriões ocorre uma variação da energia livre de Gibbs do sistema. Essa energia é resultante da soma de um termo negativo que corresponde à energia de cristalização liberada e um termo positivo que representa o trabalho necessário para a criação da interface sólido líquido [18]. Supondo que os núcleos formados sejam esféricos, 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 ΔG_V é a variação da energia livre por unidade de volume resultante da transformação de fase, e γ_{SL} é a tensão interfacial sólido-líquido por unidade de área. ΔG_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.

Dependendo das flutuações causadas pelo balanço de energia, o embrião pode atingir o tamanho crítico e tornar-se um núcleo se a variação da energia livre total for negativa. Caso contrário o embrião dissolve-se e não há a formação de núcleos.

Na FIG. 8 são mostradas as variações das energias livres volumétrica, superficial e total em função do raio do embrião.

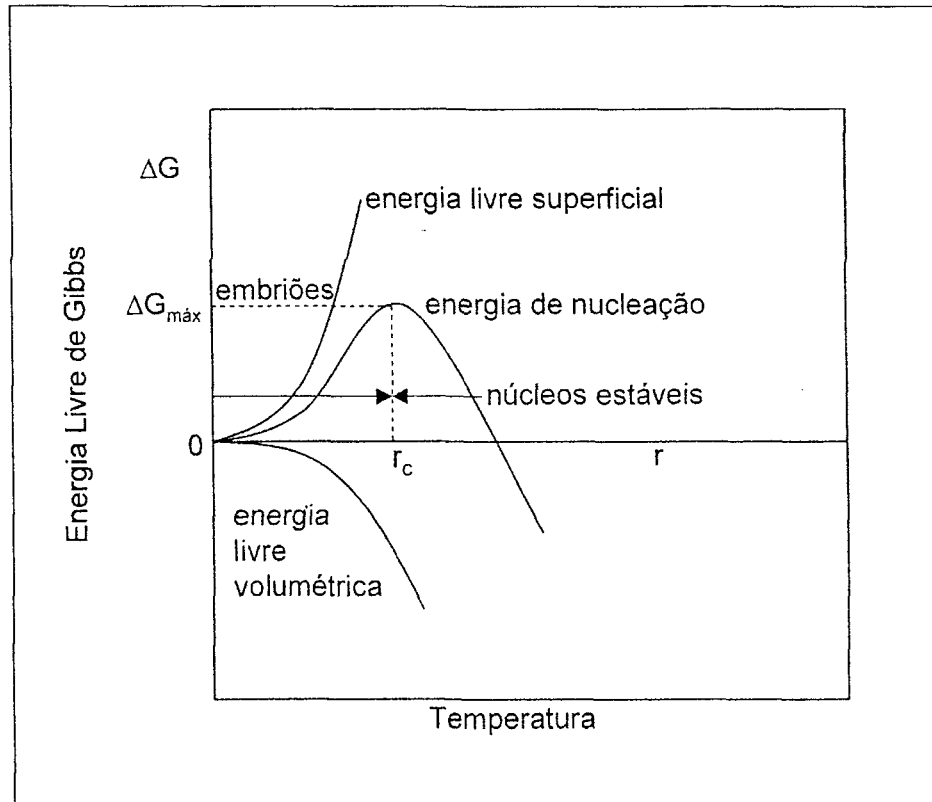


FIGURA 8: Variação das energias livres volumétrica, superficial e total em função do raio do embrião [18].

O raio crítico associado ao $\Delta G_{MÁX}$ é obtido derivando-se a equação 1 em relação à r , igualando-a a zero e substituindo o valor obtido na expressão da variação da energia livre total, o que equivale a energia de ativação necessária para vencer a barreira de nucleação [18]. Assim obtém-se

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

2

sendo

$$r_c = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad 3$$

A variação de ΔG_{TOTAL} em função da temperatura depende principalmente da variação de ΔG_V , pois a variação de γ_{SL} é muito menor em relação a variação de ΔG_V , a qual é diretamente proporcional ao superesfriamento ($T_f - T$) do vidro

$$\Delta G_V = \frac{T_f - T}{T_f} \cdot L \quad 4$$

onde T_f é a temperatura de fusão, T a temperatura de nucleação considerada e L , o calor latente de fusão da fase cristalina por unidade de volume.

De acordo com a equação 2 e 4, a energia $\Delta G_{MÁX}$ ou $\Delta G_{crítico}$ é inversamente proporcional ao quadrado do gradiente de temperatura relacionado ao superesfriamento. Dessa forma, quanto menos intenso for o superesfriamento ou quanto mais próximo for a temperatura de fusão da temperatura de nucleação, maior será a energia $\Delta G_{MÁX}$ necessária para a formação de núcleos.

Além das condições termodinâmicas, a nucleação depende também de parâmetros cinéticos [18]. O número de núcleos formados por unidade de volume e tempo a uma temperatura T , denominado taxa de nucleação (ν_N), depende da probabilidade do agrupamento molecular para a formação de um núcleo estável e da energia de ativação para difusão (E_D). A taxa de nucleação é representada por

$$\nu_N = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{MÁX} + E_D}{kT}\right) \quad 5$$

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

Em um pequeno grau de superesfriamento, ΔG_V assume um valor baixo e, conseqüentemente, $\Delta G_{MÁX}$ um valor elevado. Assim, a taxa de nucleação será pequena. Elevando-se o grau de superesfriamento, $\Delta G_{MÁX}$ diminui alcançando

valores comparáveis à E_D e a taxa de nucleação passa por um máximo. A partir de então, reduzindo-se a temperatura, E_D passa a ser o termo que domina o processo, ou seja, a transformação passa a ser controlada pela difusão das espécies iônicas no vidro, e a taxa de nucleação começa a diminuir.

Na nucleação heterogênea o trabalho para a formação de núcleos é reduzido significativamente devido a presença de superfícies que reduzem a energia interfacial (γ_{SL}) e, conseqüentemente, a variação da energia em relação ao processo de nucleação homogênea [18].

O ângulo de contato entre as diferentes fases influencia a nucleação heterogênea e é expresso por

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{HL} - \gamma_{HS}}{\gamma_{SL}} \quad 6$$

onde γ_{HL} é a tensão interfacial entre a heterogeneidade presente e a fase vítrea, γ_{HS} é a tensão entre a heterogeneidade e a fase cristalina, e γ_{SL} é a tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase vítrea.

No processo de nucleação heterogênea a variação máxima de energia envolvida ($\Delta G_{MÁX}$) pode ser expressa em função do processo de nucleação homogênea corrigido por um fator de proporcionalidade f_0

$$(\Delta G_{MÁX})_{het} = \Delta G_{MÁX} f_0 \quad 7$$

e f_0 é dado por

$$f_0 = \frac{(2 - \cos \theta)(1 - \cos \theta)}{4} \quad 8$$

Como $f_0 \leq 1$ para $0 \leq \theta \leq \pi$, a energia livre para a nucleação heterogênea é inferior a homogênea, o que indica uma redução na barreira termodinâmica para a nucleação [18].

Assim que os embriões formados por nucleação homogênea ou heterogênea atinjam um tamanho crítico, eles continuam a crescer por processos

de transporte dos constituintes químicos até formarem os cristais propriamente ditos.

A taxa de crescimento dos cristais (v_c), definida pelo número de constituintes depositados por unidade de tempo e de superfície sobre um núcleo [18] é expressa por:

$$v_c = aA \left[\exp \frac{-E_D}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G_V}{RT} \right] \quad 9$$

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

A taxa de crescimento de cristais, assim como a taxa de nucleação, apresenta um máximo na sua variação em função da temperatura, como é mostrado na FIG. 9. Para temperaturas muito acima do pico de crescimento, os cristais crescem pouco devido a dificuldade do sistema em liberar o calor gerado pela cristalização, e a temperaturas muito abaixo do pico de cristalização, o crescimento é freado pelo aumento da viscosidade do vidro que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal [18].

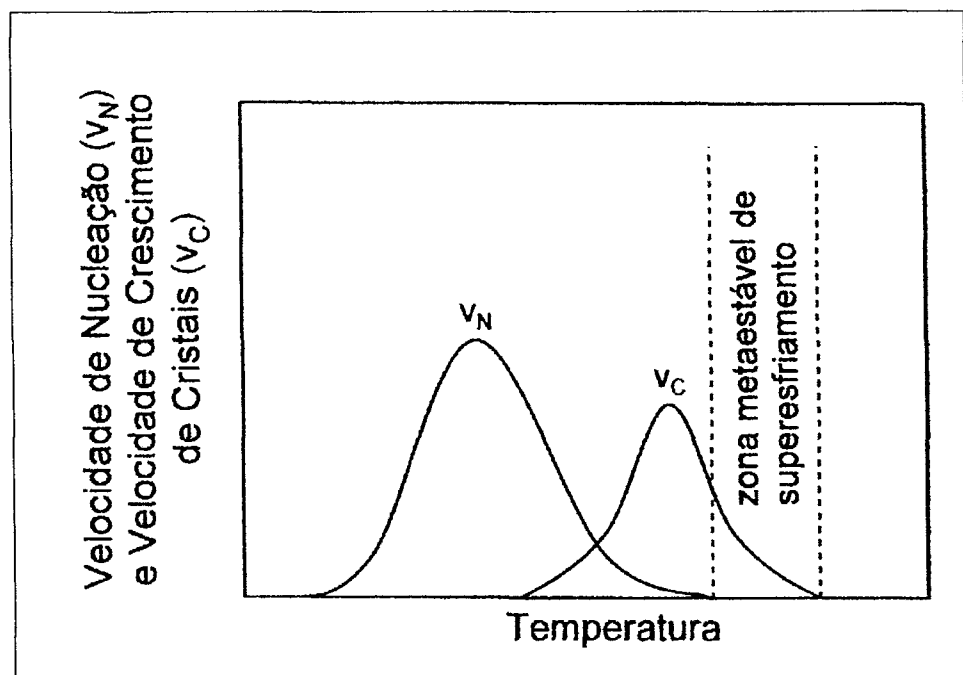


FIGURA 9: Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura [18].

3.3 Durabilidade Química

Quando um vidro entra em contato com um meio aquoso, pode ocorrer a corrosão do vidro. Além disso, os produtos dessa corrosão provocam alterações na composição química e no pH da solução [18].

Para avaliar essa corrosão é realizado um estudo da durabilidade química dos vidros por meio de ensaios de lixiviação. O termo lixiviação é utilizado para definir o fenômeno de remoção dos constituintes solúveis presentes em um sólido quando imerso em um determinado meio líquido. A taxa de dissolução (TD) indica a perda de massa do material em função do tempo e da área superficial da amostra, é expressa em $\text{g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e calculada pela seguinte equação

$$TD(t) = \frac{m_f - m_i}{S_0 t} \quad 10$$

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

O primeiro estágio da lixiviação do vidro envolve a troca iônica entre íons alcalinos (Na^+ , K^+ , entre outros) presentes na estrutura vítrea e íons de hidrogênio do líquido a que estão expostos. Como consequência, esta troca iônica conduz ao aumento do pH do líquido. Neste estágio, os demais constituintes do vidro não são alterados e a taxa de extração de álcalis (Na, K) do vidro é lenta e decresce aproximadamente com a raiz quadrada do tempo. Dessa forma, com a lixiviação dos íons alcalinos, há um aumento na área superficial do vidro, deixando uma camada rica em elementos formadores (Si no caso de silicatos e P no caso de fosfatos, entre outros) com microporos hidratados.

No segundo estágio da lixiviação ocorre a quebra das ligações principais (Si – O – Si ou P – O – P), ocasionando a dissolução do vidro [18].

Em relação apenas ao vidro fosfato existe um estágio da lixiviação denominado hidratação onde ocorre a quebra da cadeia inteira de fosfatos.

O pH do meio em que o vidro está em contato interfere na corrosão do mesmo. Em meio ácido, o ataque ao vidro ocorre especialmente pelo processo de difusão iônica. Por esta razão, os vidros constituídos apenas por sílica, ou seja,

isentos de íons alcalinos, praticamente não são corroídos em meio aquoso com pH menor que 7. Nos vidros que contêm óxidos modificadores ocorre a extração dos íons alcalinos com uma taxa proporcional a raiz quadrada do tempo e, essa taxa se mantém praticamente constante ao modificar o pH em valores próximos de 8 [18].

Se a quantidade de íons alcalinos no vidro é pequena, o ataque inicial em meio ácido melhora a resistência química do vidro em razão da extração dos íons alcalinos que proporciona a formação de uma camada rica em elementos formadores do vidro (Si, P, entre outros), que atua como uma barreira protetora dificultando o processo de difusão e, portanto, a extração de novos íons alcalinos [18].

Por sua vez, em vidros com alta quantidade de íons alcalinos, há uma intensa troca iônica que pode levar a importantes alterações na estrutura do vidro [18].

A natureza do ácido empregado como agente químico na solução de lixiviação não exerce nenhuma influência importante na corrosão do vidro, com exceção do ácido fluorídrico. Porém, de acordo com a solubilidade dos produtos extraídos do vidro, diferenças na taxa de corrosão do vidro podem ocorrer. Em geral, o ataque ao vidro é mais rápido em meio aquoso com ácido nítrico em relação ao ácido clorídrico e ao ácido sulfúrico [18].

O ácido fluorídrico é uma exceção, pois tem um efeito fortemente agressivo nos vidros e os corrói por meio de um mecanismo diferente dos citados. Este ácido é facilmente desassociado em meio aquoso formando os íons F^- . Esses íons deslocam os radicais OH^- ligados aos elementos formadores e, podem romper as pontes de oxigênio, destruindo progressivamente as ligações principais [18].

Perante os agentes alcalinos o ataque ao vidro é muito mais rápido em relação a um meio ácido ou neutro, pois o predomínio de OH^- produz uma destruição da rede vítrea por meio da ruptura das ligações principais [18].

A durabilidade química é a propriedade mais importante a ser estudada nos materiais destinados a imobilizar rejeitos radioativos [14] e, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) adotou um limite máximo para a taxa de dissolução de $3 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ em testes realizados durante 14 dias em líquidos com pH 7, à 90°C [26]. Esse valor foi utilizado como parâmetro

comparativo para determinar se os vidros estudados nesse trabalho são apropriados para serem utilizados como imobilizadores de rejeitos radioativos.

3.4 Rejeitos Radioativos

Rejeito radioativo é qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma CNEN-NE-6.02 e, para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista [13]. Por possuírem substâncias altamente radioativas, esses rejeitos devem ser armazenados e controlados até que o risco associado à sua radioatividade diminua para valores que possibilitem a sua liberação a biosfera.

Os rejeitos radioativos são produzidos em todos os estágios do ciclo do combustível nuclear, desde a mineração do urânio, até o reprocessamento do combustível nuclear irradiado. Eles são classificados segundo seu nível de radioatividade que pode ser: baixa, média e alta atividade.

Os rejeitos de baixa e média atividade contêm, predominantemente, radionuclídeos emissores β e γ com meia vida da ordem de 30 anos. A quantidade de emissores α é igual ou inferior a $3,7 \times 10^3$ Bq/g e as taxas de calor não ultrapassam a 2 kW/m^3 [13]. Exemplos de rejeitos de baixa atividade são, entre outros, papéis, flanelas, panos de limpeza, peças de vestuário e filtros utilizados em hospitais, centros de pesquisas, instalações industriais e usinas nucleares. Os rejeitos de média atividade são resinas iônicas, lamas químicas e revestimentos metálicos do combustível, assim como os equipamentos contaminados e rejeitos das operações de descomissionamento, ou seja, desativação de instalações nucleares [9].

Rejeito de alta atividade consiste de combustível irradiado proveniente dos núcleos de reatores nucleares e de rejeitos de alta atividade, em sua maioria líquidos, produzidos durante o reprocessamento [9].

O combustível irradiado contém elementos transurânicos como, por exemplo, ^{237}U e ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu e ^{242}Pu e produtos de fissão como o ^{126}Sn , o ^{129}I e o ^{137}Cs , entre outros. Com o reprocessamento do combustível queimado, o plutônio e o urânio ainda remanescente são extraídos do combustível irradiado por meio de um tratamento químico e podem ser reaproveitados. Dessa forma, além de promover a reciclagem do combustível, o volume de rejeitos de alta atividade a ser armazenado é reduzido consideravelmente [9]. No entanto, o

reprocessamento é restrito em alguns países, pois o plutônio extraído pode ser utilizado na fabricação de armas nucleares.

Para cada classe de rejeitos radioativos é utilizada uma tecnologia de controle e estocagem apropriada. Os rejeitos de baixa e média atividade são acondicionados em tambores metálicos que, por sua vez, são colocados em blocos monolíticos de concreto. Para eliminar o risco de dispersão, os rejeitos líquidos são transformados em blocos sólidos pela mistura com cimento, betume ou polímeros antes de serem embalados. O armazenamento final desses rejeitos é realizado colocando-se esses blocos de concreto em depósitos definitivos construídos em locais onde a integridade da sua estrutura seja garantida [9].

No Brasil existem quatro depósitos iniciais para a estocagem dos rejeitos radioativos de baixa e média atividade gerados pelas usinas nucleares Angra 1, Angra 2 e, futuramente, Angra 3. A ocupação plena de todos os quatro depósitos está prevista para ocorrer entre 2009 e 2018, porém, um depósito definitivo está sendo planejado para abrigar os rejeitos produzidos ao longo de toda a vida útil dessas usinas e deve entrar em operação em 2012 [9].

Além dos depósitos mencionados, existe também o Depósito Inicial de Rejeitos de Angra 2 – KPE, localizado na área controlada da usina. Sua ocupação plena está prevista para 2012 [9].

O único depósito definitivo existente no Brasil fica em Goiás e abriga os rejeitos produzidos pelo acidente ocorrido em 1987 com a fonte de ^{137}Cs [27].

O armazenamento dos rejeitos de alta atividade é feito, inicialmente, no local do reator onde eles foram produzidos, pois como o elemento combustível utilizado gera grande quantidade de calor, faz-se necessário o seu resfriamento. Após o resfriamento, a deposição definitiva desses rejeitos é feita em repositórios subterrâneos de grande profundidade localizados em áreas com condições geológicas naturais milenarmente estáveis após um condicionamento preliminar para a imobilização dos constituintes. A profundidade é para eliminar os riscos de intervenção humana, animal, vegetal, entre outros [9].

3.5 Vitrificação de Rejeitos Radioativos

Há vários tipos de materiais sólidos que podem ser utilizados para a imobilização de rejeitos radioativos, que dependem da estratégia de gerenciamento adotada. Materiais policristalinos, tais como cerâmicas

constituídas de titanato ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, CaTiO_3 e SrTiO_3) e cerâmicas constituídas de fosfato, foram indicados para aplicações como matrizes imobilizadoras de rejeitos radioativos em virtude da sua estabilidade química e térmica e da sua capacidade de formar solução sólida com os elementos actinídeos [28-31].

No entanto, a vitrificação é hoje um dos principais caminhos em escala industrial para o manejo de rejeitos radioativos de alta atividade, e para o transporte e estocagem a curtos e longos períodos. Os vidros são usados como matriz imobilizadora de rejeitos por terem uma alta resistência à radiação, boa estabilidade química e mecânica, sendo o único tipo de material que, devido a sua desordem estrutural, é capaz de incorporar os rejeitos radioativos em sua estrutura, e mantê-los por períodos longos [32]. A vitrificação, além de promover uma forma segura de imobilizar rejeitos radioativos, garante que os mesmos não sejam reprocessados ou comercializados ilegalmente.

Embora as composições dos vidros utilizados para este propósito sejam bastante complexas, pois dependem da composição dos rejeitos, os vidros borosilicatos são, no momento, os únicos utilizados comercialmente como imobilizadores.

Os mecanismos de corrosão dos vidros borosilicatos vêm sendo extensivamente estudados, utilizando quase todas as condições possíveis por períodos de vários anos e, por isso, já são bem conhecidos. Acima de 250°C os vidros borosilicatos contendo rejeitos radioativos são rapidamente corroídos e se devitrificam. Portanto há a necessidade de resfriamento dos vidros borosilicatos contendo rejeitos radioativos por longos períodos antes de serem colocados no repositório final [14].

Em temperaturas inferiores a 100°C e, em ambientes onde o fluxo da solução de lixiviação é baixo, ou seja, em condições típicas dos repositórios, os vidros borosilicatos são estáveis e a taxa de corrosão é determinada pelas propriedades intrínsecas do vidro ou pela composição da solução. É previsto também que os efeitos da radiação nesses vidros são mínimos [14].

No entanto, esses vidros apresentam uma série de restrições e incompatibilidades como, por exemplo, baixa solubilidade de fosfatos e sulfatos e separação de fase [33].

Alguns rejeitos nucleares de alta atividade contêm Fe_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 e, óxidos de metais pesados como o Bi_2O_3 , e UO_2 . A vitrificação desses rejeitos em

vidros borosilicatos pode causar separação de fase, sobretudo pela presença de P_2O_5 , e isto pode levar a uma alteração nas suas propriedades como, por exemplo, a sua durabilidade química. Vidros borosilicatos podem ser utilizados na vitrificação de um rejeito radioativo de alta atividade sem que haja separação de fase se o rejeito conter no máximo de 2 a 3% em peso de P_2O_5 [33].

A solubilidade química do Cr_2O_3 em vidros borosilicatos de alumínio é aproximadamente 0,5% em massa. Portanto, para vitrificar um rejeito radioativo de alta atividade contendo 4,5% em massa de Cr_2O_3 utilizando um vidro borosilicato de alumínio é necessário que o vidro tenha nove vezes o volume do rejeito e, isto aumenta o custo do tratamento desse rejeito [34].

Assim, não existe uma solução única para todos os rejeitos, devendo cada caso ser examinado individualmente.

Outras composições vítreas vêm sendo estudadas para serem aplicadas na imobilização de rejeitos radioativos. De acordo com trabalhos anteriores, vidros ferrofosfatos, com aproximadamente 40% de Fe_2O_3 e 60% de P_2O_5 (% em mol), possuem durabilidade química, em água à 90°C, igual ou superior a dos vidros borosilicatos e são capazes de acomodar rejeitos que contém uma grande quantidade de P_2O_5 . Dependendo da quantidade de P_2O_5 no rejeito, o vidro ferrofosfato utilizado para imobilizá-lo pode ter apenas entre 20 a 33% do volume necessário em relação a dos vidros borosilicatos [33, 35]. Outra vantagem desse vidro é o limite de solubilidade do Cr_2O_3 que é cerca de três vezes maior em relação a do vidro borosilicato [26].

A estabilidade desses vidros contra a devitrificação aumenta com a adição de UO_2 e a durabilidade química de vidros ferrofosfatos contendo Na_2O aumenta com o acréscimo de UO_2 [36].

No entanto, quando o material de partida do vidro ferrofosfato é fundido entre 1100 e 1200°C, por 1 ou 2h, em ar, e resfriado à temperatura ambiente, o vidro resultante possui uma fração de Fe(II) entre 0,15 e 0,25. Essa fração aumenta com o aumento da temperatura de fusão e a facilidade do líquido em formar vidro diminui quando essa fração excede 0,45. O aumento dessa fração também leva a uma maior taxa de corrosão do vidro em meio aquoso [35, 36]. Desta forma, a fusão desse material deve ser controlada para se obter uma fração de Fe(II) menor que 0,45 e, assim, garantir as boas propriedades desse material.

Muitos aditivos tendem a melhorar a durabilidade química dos vidros fosfatos, mas o chumbo reduz ao mesmo tempo a taxa de dissolução desse vidro em água e a sua temperatura de fusão e, além disso, vidros fosfato de chumbo podem acomodar até 20% de óxidos metálicos que simulam a composição de rejeitos radioativos. Com o acréscimo desses óxidos a T_g desses vidros aumenta e o coeficiente de expansão térmica, e a taxa de dissolução diminuem [37].

Um outro tipo de vidro que vem sendo estudado para ser aplicado como matriz imobilizadora de rejeitos radioativos é o vidro niobofosfato. Uma composição específica de um vidro niobofosfato, $37 P_2O_5 \cdot 23 K_2O \cdot 40 Nb_2O_5$ (% em mol) [38], denominado Nb40, apresentou durabilidade química adequada para ser utilizada nesta finalidade. Esse vidro também possui alta estabilidade térmica contra a devitrificação e, quando adicionado 20% em peso de U_3O_8 à sua composição, a densidade obtida por meio da sinterização atingiu 97% em relação à densidade teórica. A densificação desse vidro foi superior a dos vidros ferrofosfatos também estudados neste trabalho. Além disso, não há evidências que alterações no estado de valência do íon nióbio possam afetar a durabilidade química do vidro.

A vitrificação é utilizada como método de imobilização por países que adotaram o reprocessamento dos rejeitos radioativos como a França e o Japão.

Na França o procedimento atual de vitrificação ocorre em duas etapas: a evaporação-calcinação das soluções dos produtos de fissão seguida da vitrificação do material calcinado.

A etapa de evaporação-calcinação é realizada em um forno rotatório. O material calcinado, composto pelos elementos da solução sob forma de nitratos ou óxidos, escoam em um recipiente metálico aquecido por indução. O vidro ou as fritas são então acrescentados ao material calcinado para formar o vidro de confinamento. Esse material é colocado em um contêiner posteriormente selado por soldagem. Este contêiner é mantido em um local seco até o resfriamento, pois o calor gerado pelos rejeitos mantém o bloco de vidro aquecido. Com a temperatura mais baixa, esse contêiner é levado a um repositório geológico [39]. As etapas realizadas na França para a vitrificação dos rejeitos estão mostradas na FIG. 10.

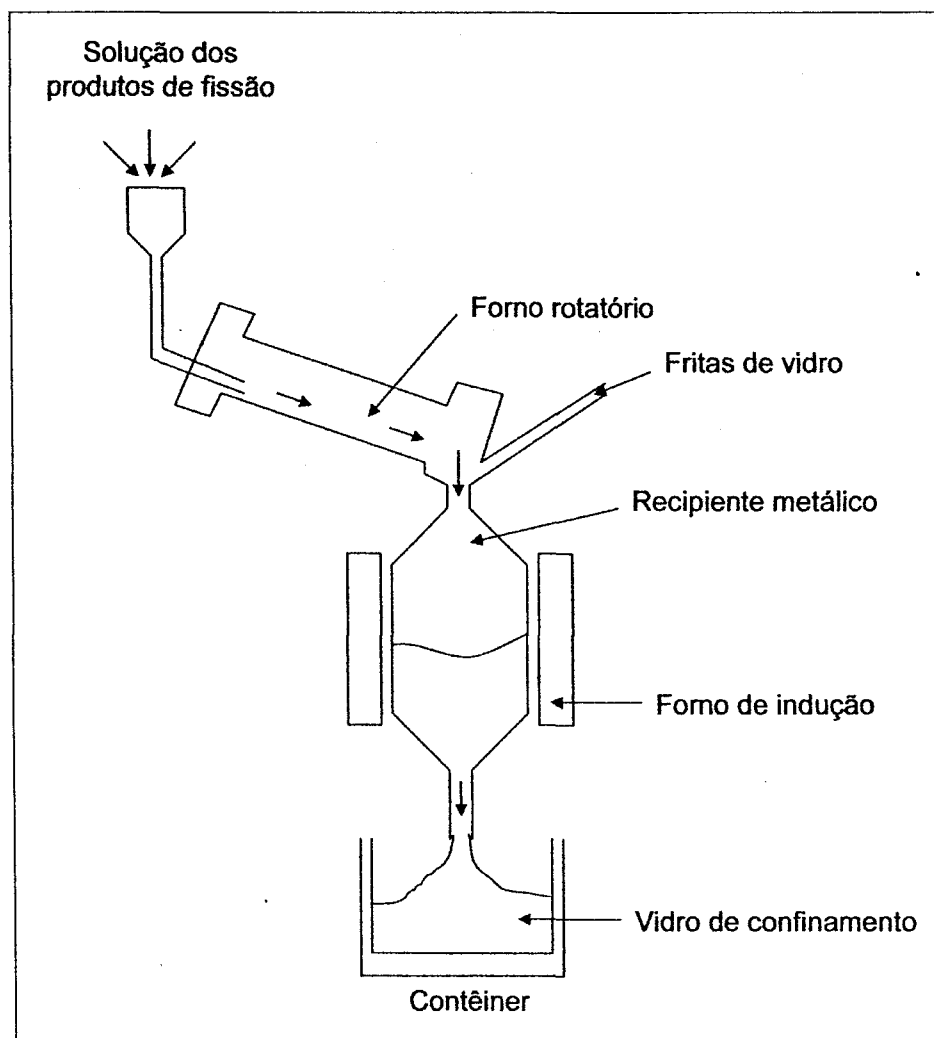


FIGURA 10: Etapas da vitrificação dos rejeitos radioativos realizadas na França [39].

O vidro utilizado para a imobilização, no caso da Planta de La Hague, é um borossilicato constituído principalmente de SiO_2 (aproximadamente 80% em mol), denominado R7T7. Este vidro permite a incorporação de produtos de fissão na faixa de 12 a 18%. Se a composição dos rejeitos é alterada, novas matrizes vítreas são desenvolvidas visando assegurar uma taxa de corrosão baixa e propriedades mecânicas e térmicas que atendam os critérios de confinamento em um meio ambiente agressivo [39, 40].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação da durabilidade química e da cristalização superficial foram produzidos três tipos de vidros com diferentes teores de nióbio denominados Nb30, Nb37 e Nb44, a partir dos reagentes Nb_2O_5 (grau cerâmico, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e KOH (ambos P.A. e fornecidos pela Casa Americana de Artigos para Laboratório LTDA). As composições estudadas neste trabalho estão apresentadas na TAB. 2 e foram selecionadas com base na composição nominal do vidro Nb40 com 40% em mol de nióbio [38] e a razão $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$ foi mantida constante para garantir que os efeitos observados possam ser atribuídos somente à variação do teor de nióbio.

TABELA 2: Composição nominal dos vidros estudados (% em mol).

%Mol	Nb30	Nb37	Nb44
P_2O_5	50	45	40
K_2O	20	18	16
Nb_2O_5	30	37	44

Os materiais de partida foram misturados e homogeneizados manualmente, aquecidos em forno elétrico (marca Lindberg modelo Blue M) em um cadinho de alumina na temperatura de 450°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 1 h para a decomposição do fosfato de amônia dibásico e, posteriormente, na temperatura de 1500°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 0,5 h para afinagem, eliminação de fases gasosas e homogeneização do líquido.

O líquido foi vertido em molde de alumínio previamente aquecido à 450°C e o recozimento foi feito entre 715°C e 780°C por 4 horas em ar em um forno

elétrico tipo mufla (marca Quimis). Após este tratamento o vidro foi resfriado à temperatura ambiente seguindo a inércia térmica do forno.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Análise Térmica Diferencial (ATD)

Os vidros foram moídos e analisados por meio da técnica de análise térmica diferencial (ATD) para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início e máximo de cristalização e temperatura de fusão da fase cristalina. As análises foram realizadas em um analisador térmico marca SETARAM, modelo SETSYS – 1618, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min entre a temperatura ambiente e 1600°C em ar estático. Os resultados das curvas ATD permitem determinar a estabilidade térmica dos vidros, ou seja, a resistência à cristalização por meio do parâmetro proposto por Hrubý [41]:

$$K_H = \frac{T_c^h - T_g}{T_m^* - T_c^h} \quad 11$$

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

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A amostra moída do vidro Nb30 foi também analisada por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial.

A análise foi realizada em um calorímetro marca SETARAM, modelo SETSYS – 1618. A taxa de aquecimento foi 20°C/min entre a temperatura ambiente e 1550°C em ar estático.

4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A composição final e a homogeneidade dos vidros foram determinadas por meio da espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

A análise foi realizada a vácuo com colimador de 5 mm utilizando um espectrômetro marca SHIMADZU, modelo EDX-720.

Para a análise, blocos de vidro com dimensões de 1 x 1 x 5 cm³ foram cortados longitudinalmente em pedaços com espessura de 0,5 cm utilizando uma cortadora marca ISOMET, modelo 2000, e um disco com superfície recoberta com diamante. Desta forma, diferentes regiões dos blocos de vidro foram analisadas e a homogeneidade composicional do material avaliada.

Tendo em vista que para a determinação dos teores dos elementos foi utilizado o método semi-quantitativo baseado nos parâmetros fundamentais e da calibração do equipamento, o teor do elemento fósforo foi determinado a partir da intensidade fluorescente devido a transição $K\alpha$. No entanto, como o elemento nióbio também está presente na composição destes vidros e as emissões fluorescentes correspondentes as transições $NbLL$ (1,90 keV), $NbLn$ (1,99 KeV), $NbL\alpha$ (2,17 keV) podem interferir na intensidade do $PK\alpha$, foram introduzidos correções à esta interferência. Além disso, também foi considerada a emissão da transição $PK\beta$ (2,13 keV). Por meio deste procedimento, a intensidade da transição $PK\alpha$ foi recalculada e o teor de fósforo foi determinado.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrômetro Thermo Nicolet 670 – FTIR - NEXUS para identificar os grupos de ligações químicas entre os elementos formadores e a influência dos elementos modificadores na estrutura vítrea. Para esta análise as amostras foram moídas para se obter um tamanho médio de partículas de 10 μ m, misturadas a um pó de KBr e prensadas uniaxialmente.

4.2.5 Difractometria de Raios X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presentes por meio da técnica de difratometria de raios X, os vidros foram tratados termicamente a 900°C por um período entre 600 e 720 min e, então, moídos. A análise foi feita em um difratômetro marca RIGAKU, modelo MULTIFLEX, num intervalo de varredura de 10 a 80°, passo de 0,03° e tempo de exposição de 5 segundos. A radiação incidente foi $K\alpha$ do cobre.

4.2.6 Ensaio de Lixiviação

Ensaio de lixiviação foram realizados com base na norma MCC – 1P [42] a 90°C em soluções aquosas, por 14 dias, para determinar a durabilidade química dos vidros. Nos ensaios foram utilizadas soluções ácidas (pH 2,5) preparadas por meio da mistura de 0,02 L de HCl em 0,8 L de água destilada, soluções básicas (pH 12,5) preparadas mediante a mistura de 0,88 g de NaOH, 3,45 g de KOH e 0,48 g de Ca(OH) em 1 L de água destilada [43] e água destilada com pH 7. A seqüência para este ensaio é apresentada a seguir:

- Corte das amostras com dimensões de 1 x 10 x 10 mm³;
- Lixamento das faces em água, utilizando-se lixa de SiC, com grão de 100, 120, 180 e 240 mesh;
- Lavagem com acetona em ultra-som por 10 minutos;
- Secagem em estufa a 110°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°C para imersão da amostra;
- Pesagem das amostras após 1, 3, 7, 14 dias do início de imersão;
- Remoção de alíquotas para medir o pH.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em amostras vítreas e em amostras devitrificadas para avaliar o efeito da cristalização na durabilidade química dos vidros estudados. Para a devitrificação, as amostras dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44, já nas dimensões mencionadas acima, foram tratadas termicamente a 750°C, 800°C e 830°C, respectivamente, por 48 h.

4.2.7 Cristalização Superficial

A cristalização superficial dos vidros foi feita em amostras com dimensão 4 x 4 x 1 mm³, polidas com lixas de grão 600, 800, 1200 e 2400 e pasta de diamante com granulometria de 6 e 3 µm, e limpas em ultra-som com acetona.

Os tratamentos térmicos para a devitrificação foram feitos entre 730°C e 900°C durante intervalos de tempo de 5 a 2915 minutos em um forno elétrico tipo mufla (marca EDG).

Para os tratamentos térmicos, as amostras foram colocadas dentro de um tubo de quartzo e o tubo foi inserido no forno já aquecido à temperatura desejada através de um orifício localizado em sua parte superior. Passado o tempo necessário de tratamento, o tubo foi rapidamente retirado do forno.

4.2.8 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MO E MEV)

Após tratamento térmico para a cristalização, a superfície dos vidros foi observada por meio de um microscópio óptico marca CARL ZEISS, e um microscópio eletrônico de varredura marca PHILIPS modelo XL-30. Foram quantificados o número de cristais presentes e seus tamanhos. Com esses dados foram determinadas as taxas de crescimento de cristais e a densidade superficial de núcleos. Para a determinação da taxa de crescimento de cristais foram feitos tratamentos térmicos a uma temperatura fixa em diferentes intervalos de tempo.

Com os dados das taxas de crescimento de cristais foram determinadas as energias de ativação de cada fase cristalina por meio do gráfico da taxa de crescimento em função do inverso da temperatura utilizada para induzir a devitrificação dos vidros estudados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetro de Hrubý

A curva ATD dos vidros Nb30 é apresentada na FIG. 11.

Para o vidro Nb30, FIG. 11, observa-se uma banda endotérmica referente à transição vítrea (T_g) em 700°C e um pico exotérmico referente ao processo de cristalização com início em 915°C, máximo em 955°C e término em 1025°C. Não foi possível determinar o pico referente a fusão da fase cristalina pois, provavelmente, a temperatura de fusão da fase cristalina formada é superior à temperatura máxima desta análise (1300°C). Desta forma, o parâmetro de Hrubý [41] não pôde ser determinado. Porém, se considerarmos a temperatura de fusão da fase cristalina superior a 1300°C, de acordo com a equação 11, o valor desse parâmetro para o vidro Nb30 será no máximo 0,56.

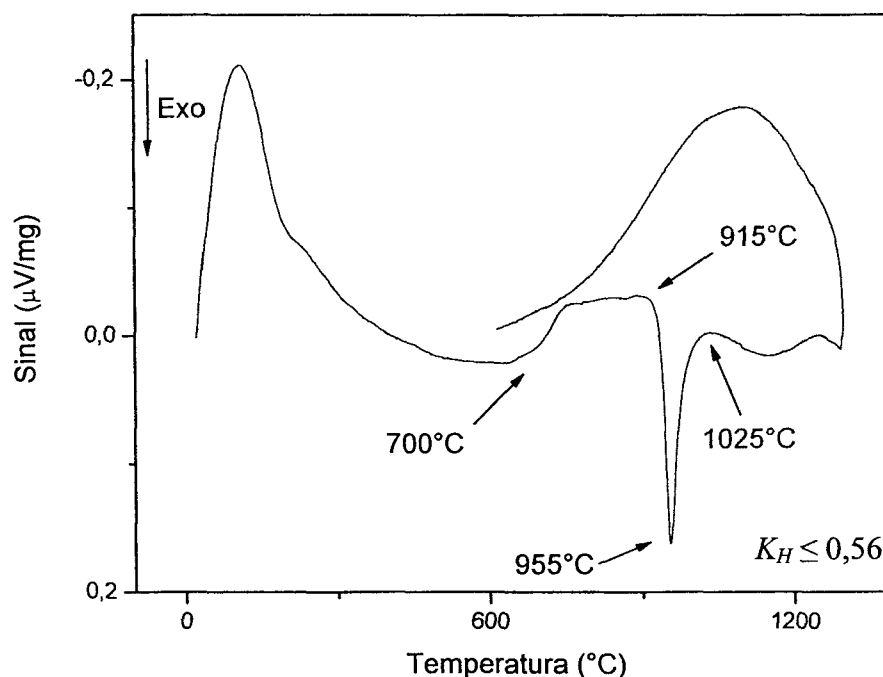


FIGURA 11: Curva ATD para o vidro Nb30.

A análise de DSC foi realizada entre a temperatura ambiente e 1550°C para a amostra Nb30 com o intuito de visualizar o pico de fusão da fase cristalina formada, mas mesmo nesta técnica, foi observado apenas o pico de cristalização, como é mostrado na FIG. 12.

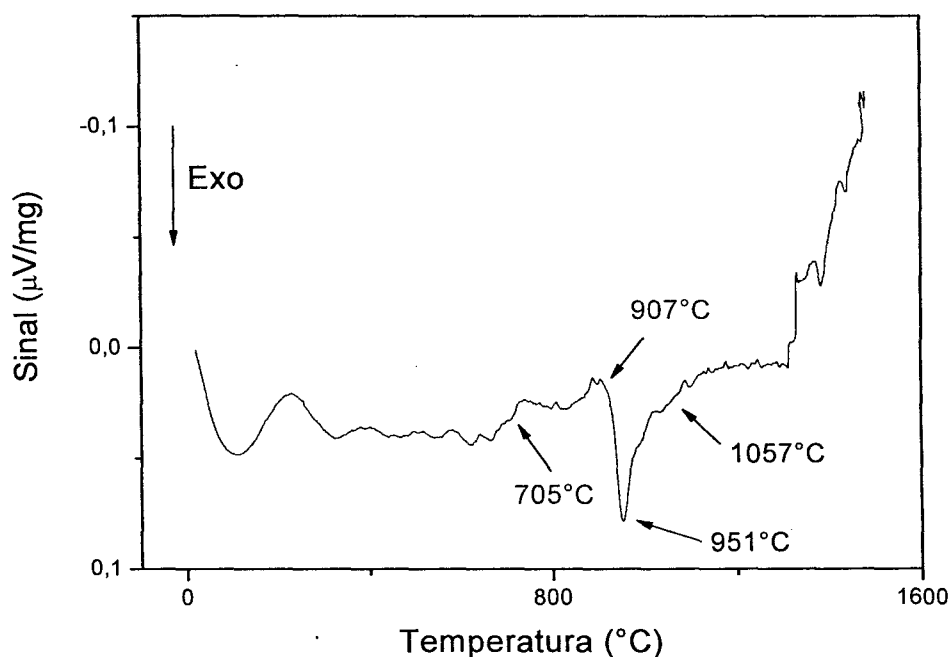


FIGURA 12: DSC do vidro Nb30.

As curvas ATD dos vidros Nb37 e Nb30 são apresentadas nas FIG. 13 e 14, respectivamente.

A T_g obtida pela análise térmica realizada no vidro Nb37 ocorre em 740°C, a cristalização do material tem início em 874°C, máximo em 903°C e término em 970°C, FIG. 13. A fusão da fase cristalina formada ocorre em 1094°C. O parâmetro de Hruby [41] calculado para esse vidro utilizando a equação 11 é 0,61.

Para o vidro Nb44, FIG. 14, a T_g ocorre em 765°C, o pico de cristalização tem início em 920°C, máximo em 975°C e término em 1070°C, e o pico endotérmico referente à fusão da fase cristalina ocorre em 1150°C.

O valor de K_H para o vidro Nb44 calculado pela equação 11 é 0,67.

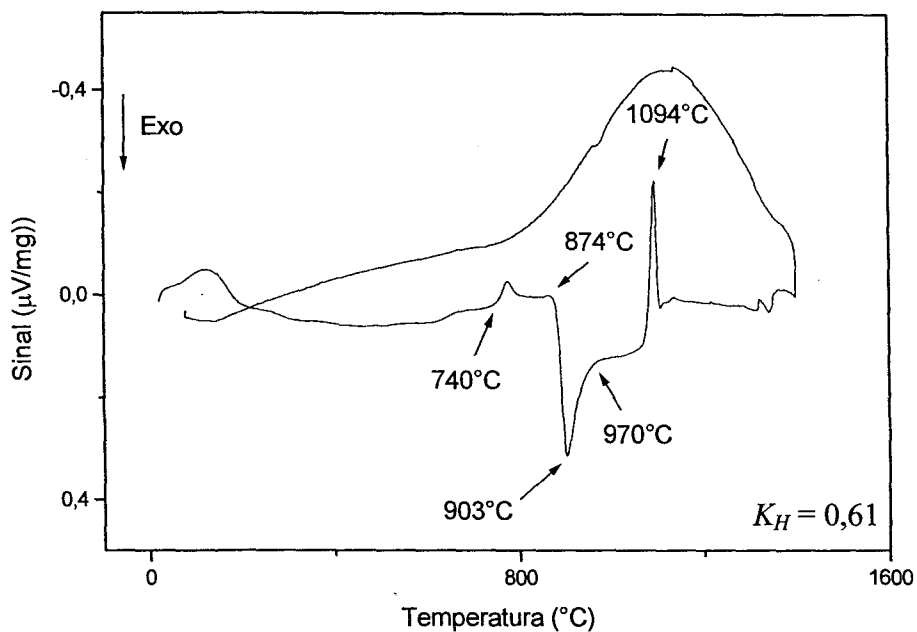


FIGURA 13: Curva ATD para o vidro Nb37.

De acordo com as análises térmicas, nos vidros com maior teor de nióbio a T_g ocorre a uma temperatura mais alta. Isto indica que a adição de nióbio torna as ligações atômicas desses vidros mais fortes e, portanto, para que a relaxação estrutural ocorra, é necessário fornecer a esses materiais uma energia maior.

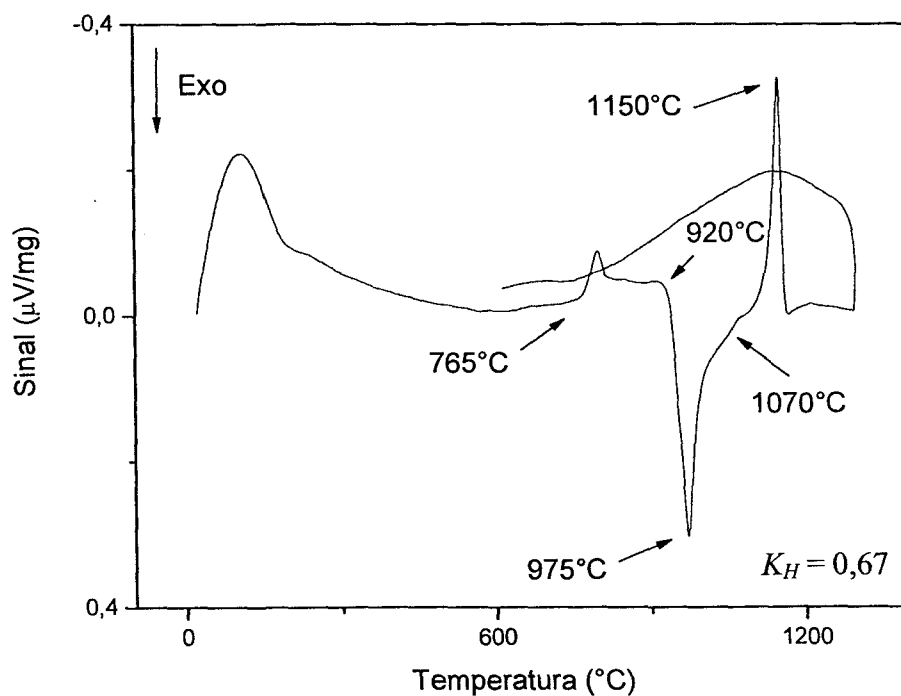


FIGURA 14: Curva ATD para o vidro Nb44.

Segundo Hrubý [41], quanto maior o valor de K_H , menor é a tendência do vidro de se cristalizar durante o resfriamento e, conseqüentemente, maior é a sua estabilidade térmica contra a devitrificação. Assim, dentre os vidros estudados, o Nb44 é o mais estável termicamente contra a devitrificação, seguido dos vidros Nb37 e Nb30. Isto indica que a estabilidade térmica desses materiais é diretamente proporcional ao teor de nióbio presente em sua composição na faixa de teores estudados neste trabalho.

O valor do parâmetro de Hrubý determinado para o vidro Nb40 é $0,82 \pm 0,04$ [38]. Este resultado mostra que os vidros estudados neste trabalho têm uma estabilidade térmica contra a devitrificação relativamente inferior quando comparado ao vidro Nb40. Observa-se também que, com uma taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, não houve a recristalização das amostras. Isto indica que o material se mantém estável durante o resfriamento realizado sob as condições indicadas.

5.2 Composição

Por meio dos dados obtidos pelas análises de EDX e apresentados na TAB. 3, observa-se a contaminação de Al, proveniente do cadinho utilizado para a fusão dos vidros e a variação na composição dos vidros em relação a sua composição nominal. A contaminação com Al não é prejudicial, pois sabe-se que esse elemento contribui para o aumento da durabilidade química dos vidros [21, 26].

O desvio padrão da média foi determinado para avaliar a dispersão dos resultados em torno do valor médio calculado e esse desvio está associado a homogeneidade do vidro, pois a análise foi feita em diferentes regiões das amostras.

Analisando a dispersão dos resultados observa-se que o vidro Nb44 apresenta a maior homogeneidade, seguido do vidro Nb30 e Nb37.

Em todos os vidros obtidos houve uma redução na razão P/Nb em relação ao valor nominal; essa redução foi maior nos vidros com menor teor de nióbio. Isto se deve à esperada volatilização de P durante a fusão do material e explica a maior variação na composição final comparada a nominal.

Houve também uma redução na razão P/K e essa redução foi maior no vidro Nb37.

TABELA 3: Composição nominal e final dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.

	Composição Nominal (% em mol)			Composição Após Fusão (% em mol)		
	Nb30	Nb37	Nb44	Nb30	Nb37	Nb44
P ₂ O ₅	50,0	45,0	40,0	39,6 ± 2,2	32,3 ± 0,8	33,3 ± 0,3
K ₂ O	20,0	18,0	16,0	21,9 ± 0,6	23,1 ± 1,7	15,5 ± 0,3
Nb ₂ O ₅	30,0	37,0	44,0	32,2 ± 1,4	38,5 ± 0,4	46,5 ± 0,4
Al ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	6,2 ± 0,4	6,1 ± 0,8	4,7 ± 0,1
P/K	2,5	2,5	2,5	1,8	1,4	2,1
P/Nb	1,7	1,2	0,9	1,2	0,8	0,7

5.3 Ligações Químicas

Os espectros FTIR no infravermelho são apresentados na FIG. 15. As bandas localizadas em 3430 e 1630 cm⁻¹ estão relacionadas aos modos de vibrações de estiramento da ligação O-H e a intensidade dessas bandas diminui em função do aumento do teor de nióbio, como já reportado anteriormente [44]. Esse resultado indica que, com o aumento do teor de nióbio as ligações atômicas se tornam mais rígidas e o vidro menos susceptível ao ataque pela umidade ambiente, ou seja, mais resistente ao ataque da água.

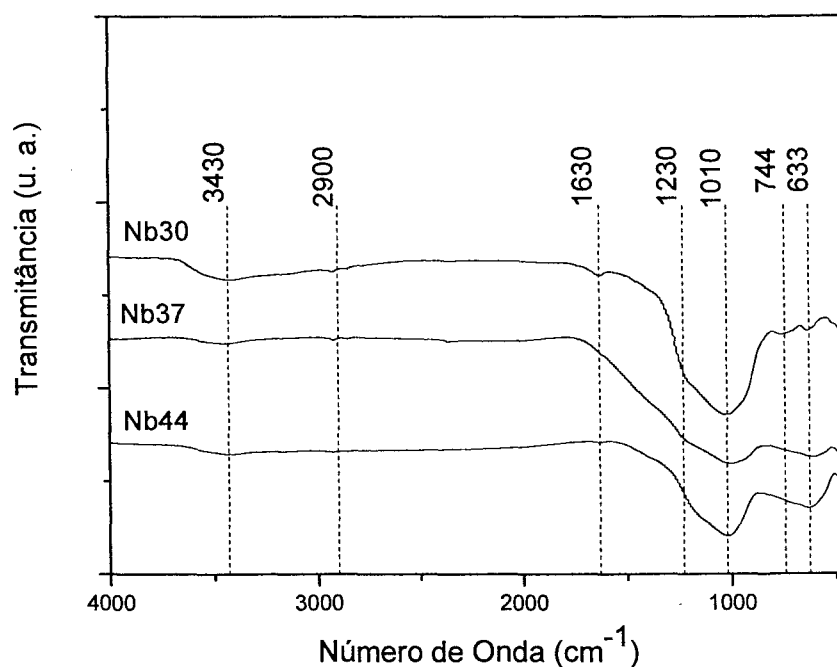


FIGURA 15: Espectros FTIR dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.

A banda localizada em 2900 cm^{-1} é atribuída a vibrações de moléculas de água que provavelmente estão na superfície do vidro e são originadas da atmosfera [44, 45]. Em 1230 e 1010 cm^{-1} estão localizadas bandas referentes ao estiramento $\text{P}=\text{O}$, do grupo iônico PO_4 e da deformação $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ [46].

A banda localizada em 744 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ e a banda localizada em 633 cm^{-1} é atribuída à vibração $\text{O}-\text{Nb}$ [24].

5.4 Fases Cristalinas

As fases cristalinas presentes nos vidros devitrificados Nb44, Nb37 e Nb30 foram identificadas por difratometria de raios X. Na FIG. 16 são mostrados os difratogramas obtidos após tratamento térmico a 900°C para cristalização onde as fases identificadas são $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (JCPDS 25-0670), KP_6O_{18} (JCPDS 43-0259), NbPO_5 (JCPDS 27-1316 e 40-0124), $\text{KNb}_3\text{P}_3\text{O}_{15}$ (JCPDS 84-1883) e $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ (JCPDS 47-0129).

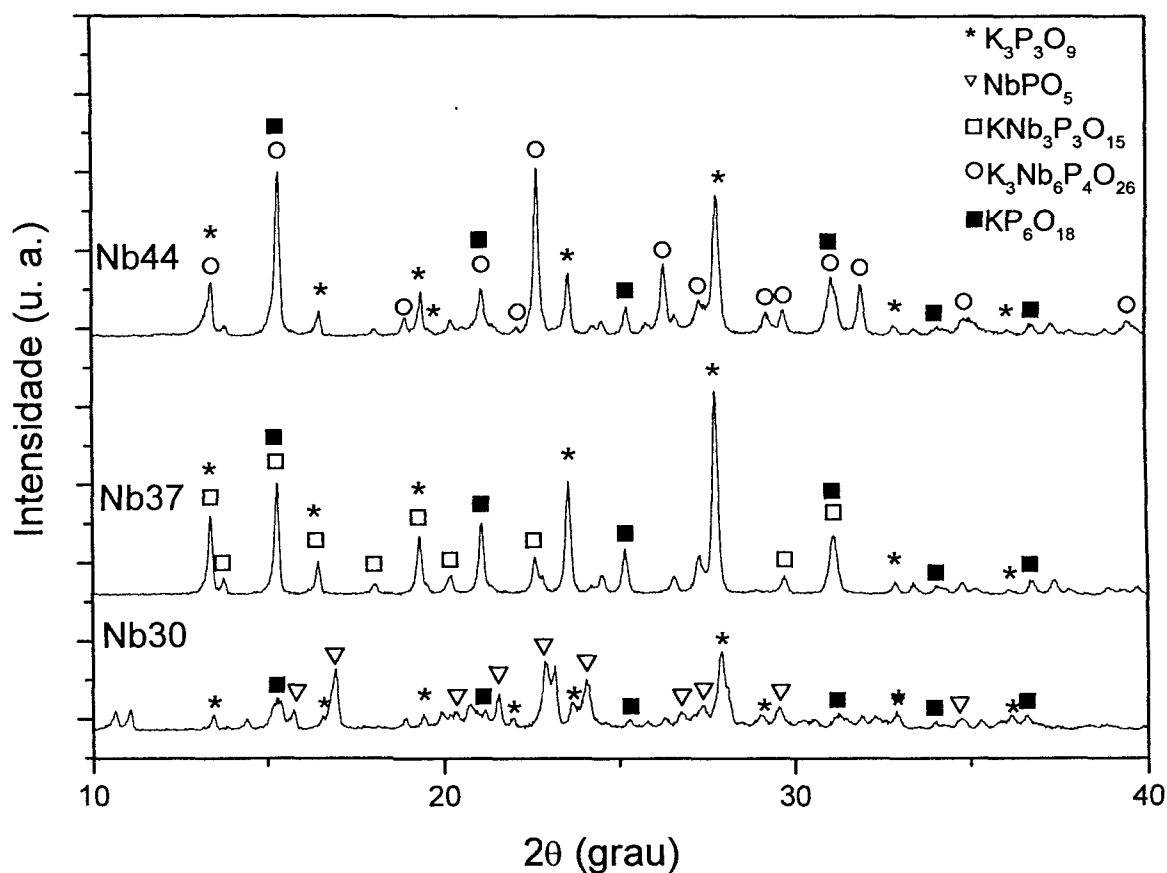


FIGURA 16: Difratograma de raios X após tratamento térmico à 900°C por 720 min para o vidro Nb44, 650 min para o Nb37 e 600 min para o Nb30.

As fases $K_3P_3O_9$ e KP_6O_{18} estão presentes nos três vidros devitrificados. No vidro devitrificado Nb44 ainda está presente a fase $K_3Nb_6P_4O_{26}$, no vidro devitrificado Nb37 está presente a fase $KNb_3P_3O_{15}$ e a fase $NbPO_5$ está presente no vidro devitrificado Nb30.

Embora as fases $K_3P_3O_9$ e KP_6O_{18} estejam presentes em todos os vidros devitrificados estudados, há outras fases específicas para cada vidro. Isto indica que diferentes teores de nióbio ocasionam a formação de diferentes fases cristalinas quando os vidros são devitrificados. Sendo assim, esses vidros devem apresentar diferentes valores de K_H , ou seja, devem possuir diferentes estabilidades térmicas contra a devitrificação. Este resultado pôde ser comprovado por meio da ATD. Além disso, esta complexidade de existência de fases distintas explica as diferenças observadas nas curvas de ATD em relação à temperatura de cristalização e de fusão das fases cristalinas.

5.5 Durabilidade Química

A durabilidade química dos vidros em meio com pH ácido, básico e neutro foi determinada conforme o procedimento descrito na referência [42]. As taxas de dissolução dos vidros após 14 dias imersos em solução ácida com pH 2,5, a 90°C , são mostradas na FIG. 17.

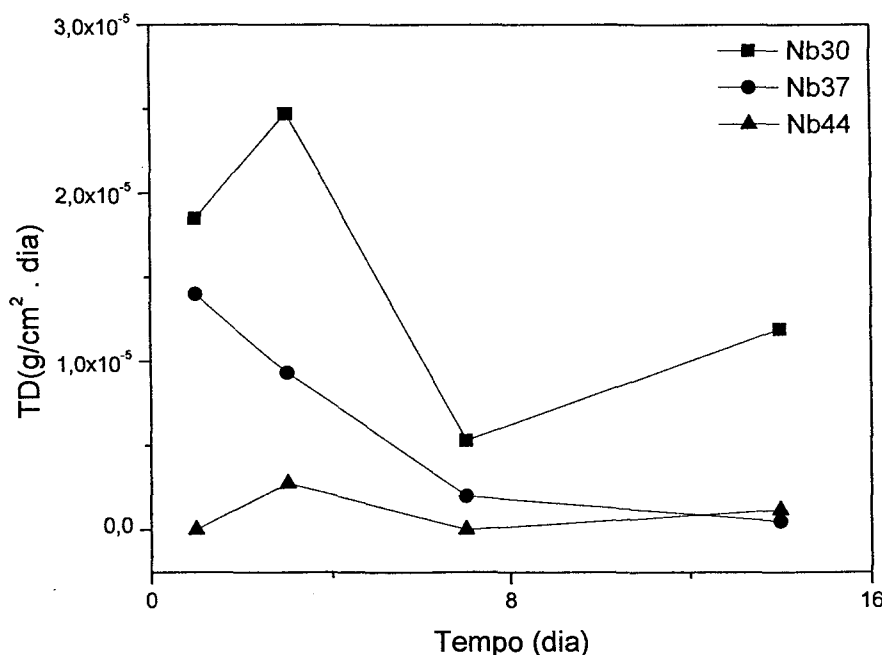


FIGURA 17: Taxa de dissolução dos vidros imersos em solução ácida com pH 2,5 a 90°C . (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

Observa-se na FIG. 17 que, em meio ácido, o comportamento da dissolução do vidro Nb37 é distinto dos demais vidros e as maiores taxas de dissolução ocorrem no vidro Nb30. Portanto, a corrosão dos vidros estudados em meio ácido é inversamente proporcional ao teor de nióbio, ou seja, o vidro com maior teor de nióbio é menos suscetível ao ataque da água e este fato confirma os resultados obtidos na análise de FTIR. Porém, mesmo para o vidro Nb30, as taxas de dissolução dos vidros durante os 14 dias de ensaio estão dentro do limite máximo adotado pelo DOE que é $3 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ [26]. As incertezas relacionadas às medidas estão entre 8% e 10% e não foram colocadas no gráfico, pois algumas são menores que o tamanho do ponto e, em pontos com posições próximas no gráfico, como os pontos do sétimo dia de ensaio, a adição da barra de incerteza dificultaria a sua visualização.

Durante os ensaios de lixiviação foram recolhidas alíquotas das soluções para a determinação do pH. Os valores obtidos são apresentados na FIG. 18.

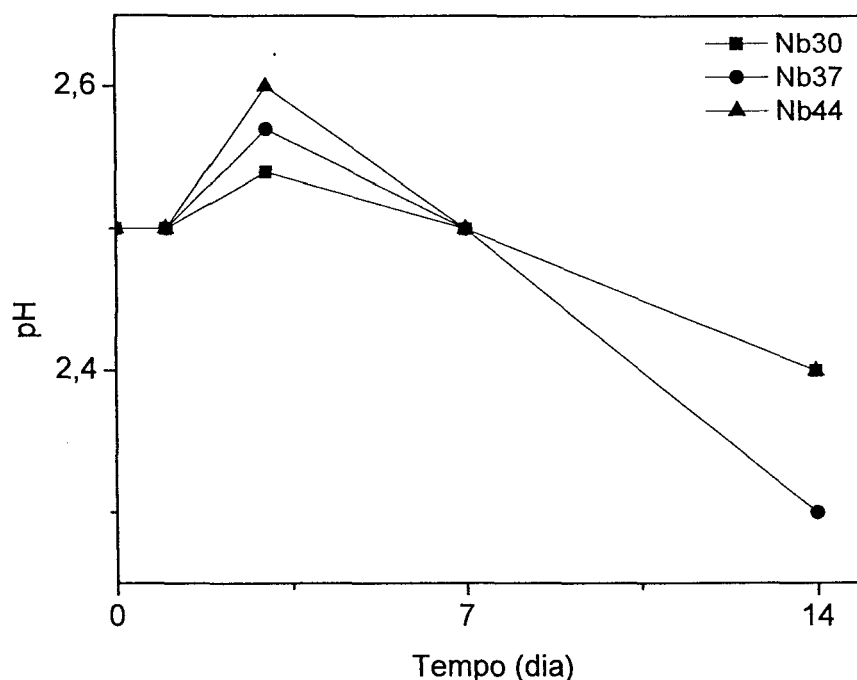


FIGURA 18: Variação do pH da solução ácida utilizada nos ensaios de lixiviação. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

A variação do pH em todas as soluções é semelhante. Há um aumento do pH da solução nos primeiros dias de ensaio devido as trocas iônicas que ocorrem durante este estágio da lixiviação; sabe-se que a difusão iônica é o principal

processo de corrosão do vidro em meio ácido [18] e, então o pH diminui. A diminuição do pH pode estar relacionado a formação de ácido fosfórico na solução. Para verificar se há esta formação propõe-se que em trabalhos futuros seja feita a análise de gota seca na solução.

A incerteza das medidas esta na faixa de 4% a 5% e não foram colocadas no gráfico para não prejudicar a sua visualização.

As taxas de dissolução dos vidros Nb30, Nb44 e Nb37 em solução básica, com pH 12,5, mantida a 90°C são mostradas na FIG. 19.

Em meio básico, o comportamento da dissolução do vidro Nb37 novamente difere do comportamento da dissolução dos demais vidros e, neste caso, a corrosão do vidro não é diretamente proporcional ao teor de nióbio, pois as maiores taxas de dissolução ocorreram no vidro Nb37 seguido do Nb30 e Nb44. As taxas de dissolução dos vidros no décimo quarto dia de ensaio não ultrapassam o limite de $3 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ adotado pelo DOE. Mas durante o ensaio, as taxas de dissolução de todos os vidros ultrapassam esse limite como, por exemplo, no primeiro dia de ensaio. A incerteza das medidas é de 10%.

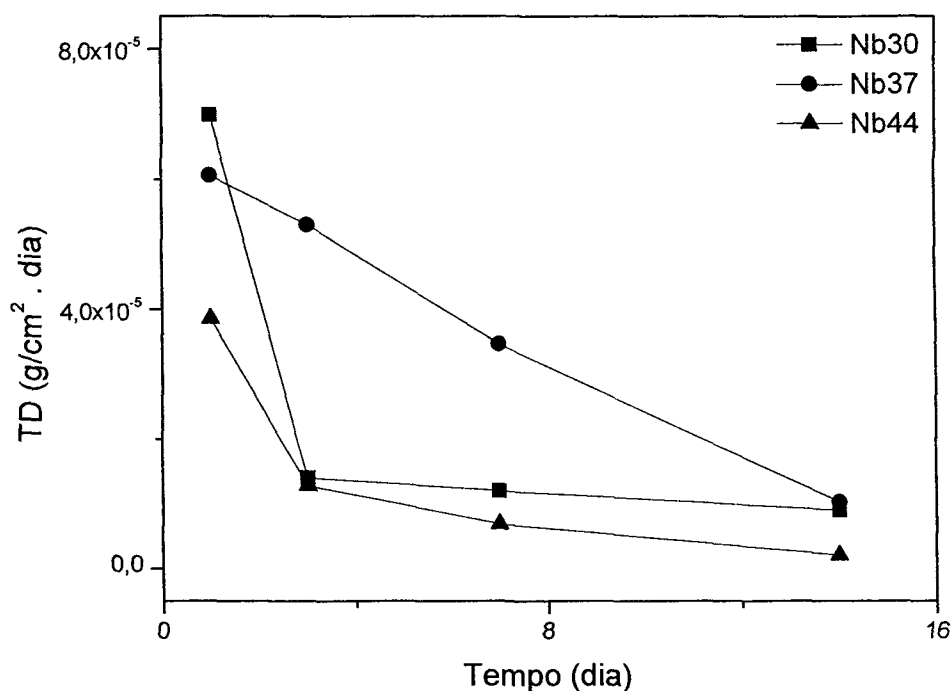


FIGURA 19: Taxa de dissolução dos vidros imersos em solução alcalina com pH 12,5 a 90°C. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

Alíquotas das soluções utilizadas no ensaio também foram recolhidas para determinação do pH. Os valores obtidos estão apresentados na FIG. 20.

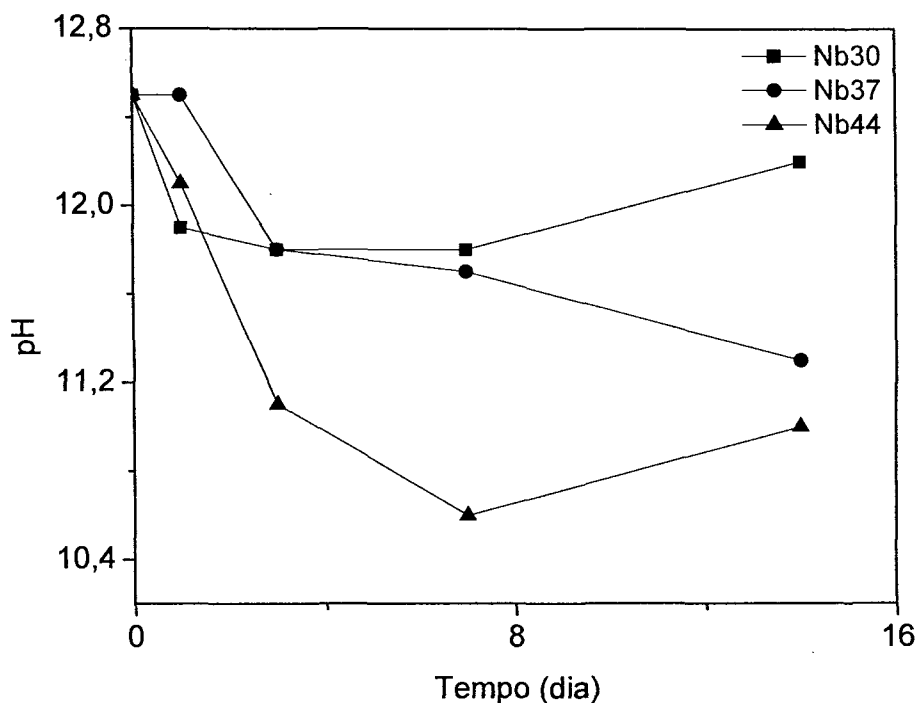


FIGURA 20: Variação do pH da solução alcalina utilizada nos ensaios de lixiviação. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

Observa-se na FIG. 20 que nos primeiros dias de ensaio o pH das soluções diminui e torna a aumentar nos últimos dias, exceto para a solução na qual ficou imerso o vidro Nb37. A incerteza das medidas está na faixa de 3% a 4%.

Os ensaios de lixiviação também foram realizados em água destilada com pH 7 e os valores obtidos para a taxa de dissolução dos vidros são apresentados na FIG. 21.

Em meio com pH 7 a taxa de dissolução dos vidros estudados é inversamente proporcional ao teor de nióbio, assim como em pH ácido, pois as maiores taxas de dissolução ocorreram para o vidro Nb30, seguido do vidro Nb37 e Nb44. As taxas de dissolução dos vidros em meio com pH 7 é inferior ao limite máximo adotado pelo DOE, exceto no primeiro dia de ensaio para o vidro Nb30, e após quatorze dias de ensaio as taxas de dissolução dos vidros Nb30 e Nb44 são inferiores em relação as taxas dos mesmos vidros em pH 2,5. As incertezas referentes as medidas estão entre 7% e 8%.

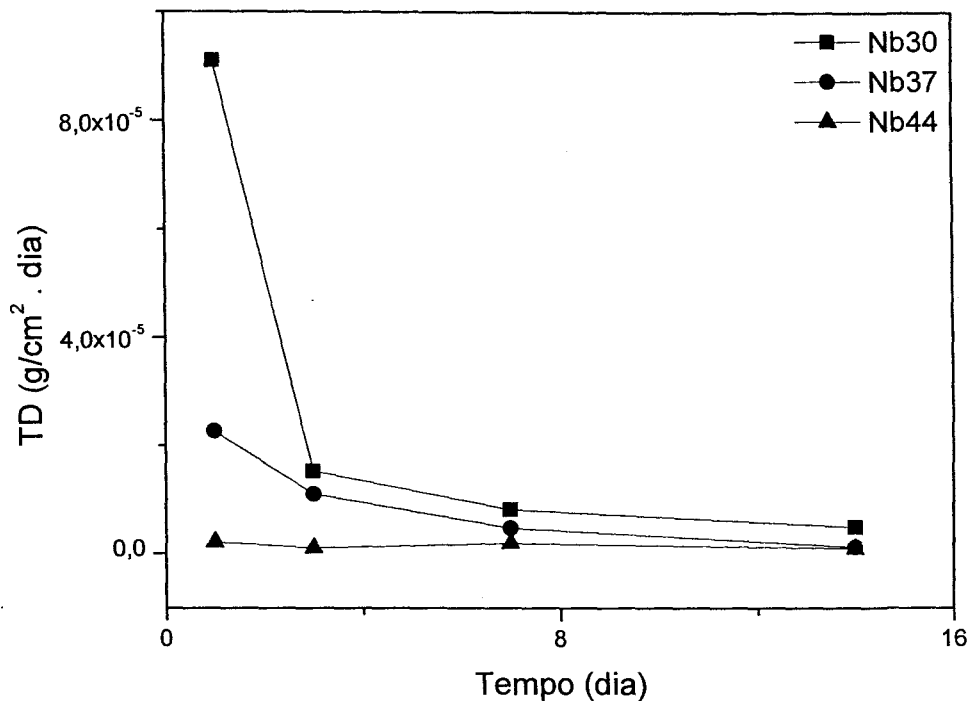


FIGURA 21: Taxa de dissolução dos vidros imersos em água destilada com pH 7 à 90°C. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

Alíquotas da solução foram recolhidas durante os ensaios e os resultados são apresentados na FIG. 22.

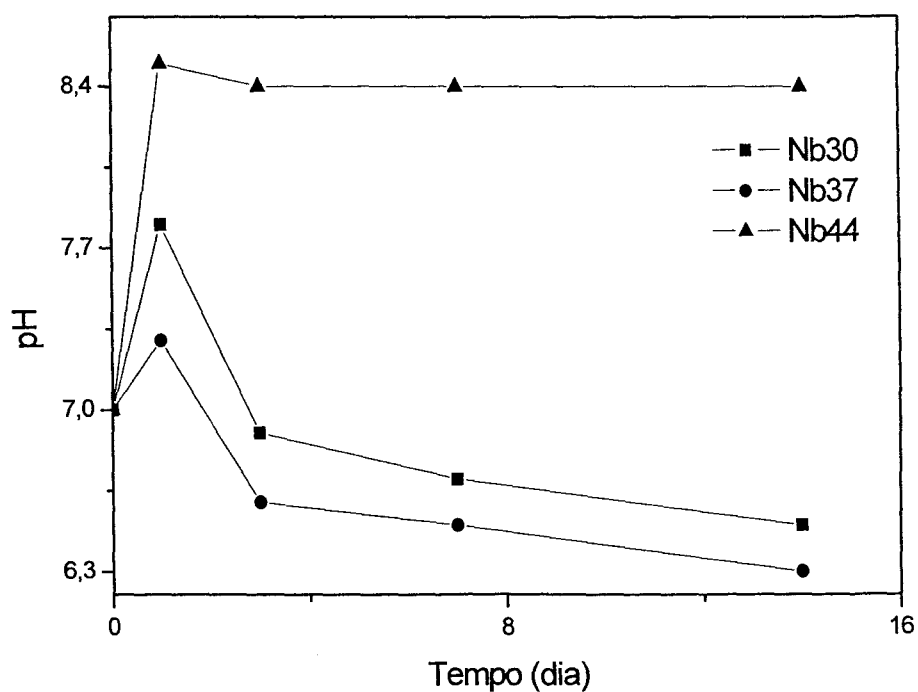


FIGURA 22: Variação do pH da solução neutra utilizada nos ensaios de lixiviação. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

Nos primeiros dias de ensaio observa-se o aumento do pH das soluções, especialmente para o vidro Nb44. Este aumento é causado pela extração dos íons alcalinos que compõe os vidros, pela quebra das ligações principais da estrutura vítrea e, conseqüentemente, pela formação de hidróxidos na solução, como por exemplo, grupos P(OH)₄.

Após os primeiros dias de ensaio o pH das soluções decai possivelmente em razão da condensação e repolimerização dos grupos P-O-H formados na superfície dos vidros durante a fase inicial da lixiviação.

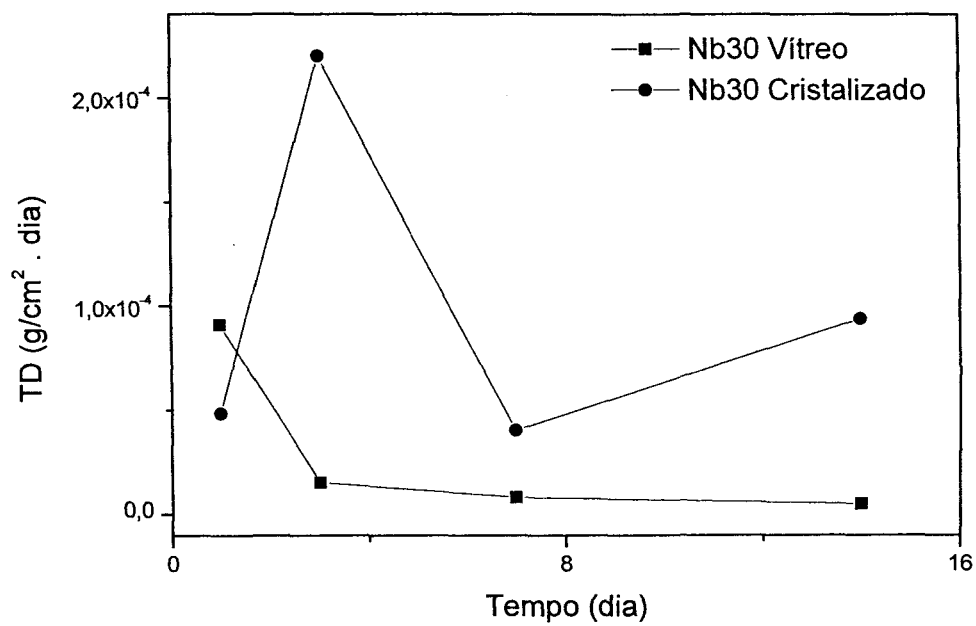
As alterações no pH das soluções nas quais estavam imersas os vidros Nb30 e Nb37 após três dias de ensaio são pequenas e para o vidro Nb44 o pH estabiliza-se após esse período. Isto indica que os vidros apresentam uma resistência ao ataque químico. A incerteza das medidas é de 3%.

Conforme os resultados da durabilidade química dos vidros Nb30, Nb44 e Nb37, após 14 dias imersos em soluções a 90°C com diferentes pHs (TAB. 4), esses vidros podem ser indicados para a imobilização de rejeitos radioativos.

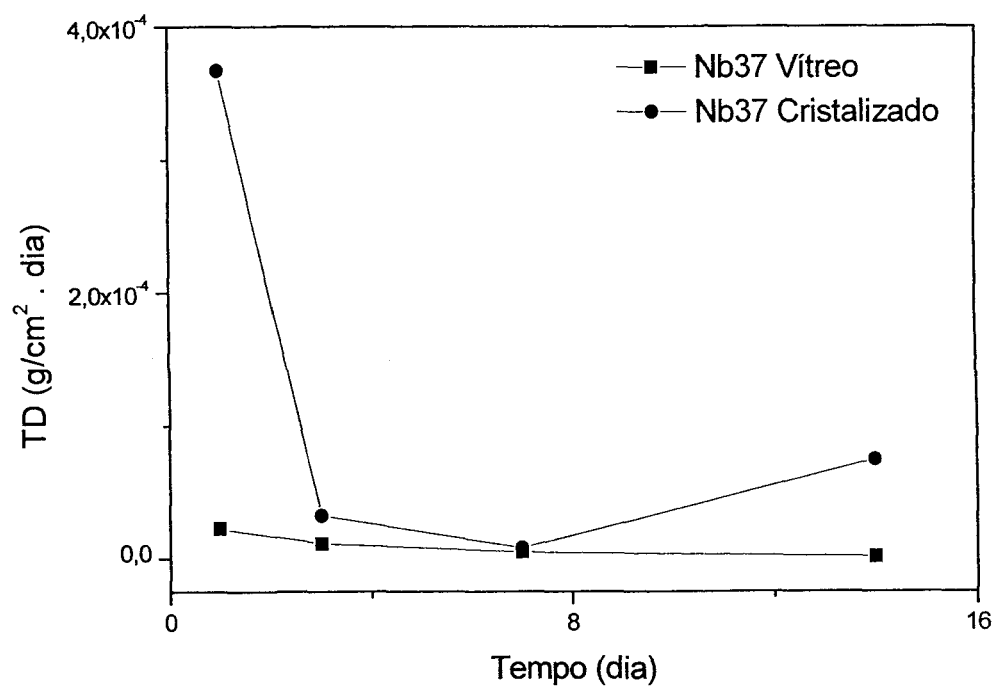
TABELA 4: Taxa de dissolução dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44 após 14 dias imersos em soluções com diferentes pHs à 90°C.

pH	TD (g. cm ⁻² . dia ⁻¹)		
	Nb30	Nb37	Nb44
2,5	1,2 x 10 ⁻⁵	5,0 x 10 ⁻⁷	1,2 x 10 ⁻⁶
7	4,9 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻⁶	9,0 x 10 ⁻⁷
12,5	9,0 x 10 ⁻⁶	1,0 x 10 ⁻⁵	2,1 x 10 ⁻⁶

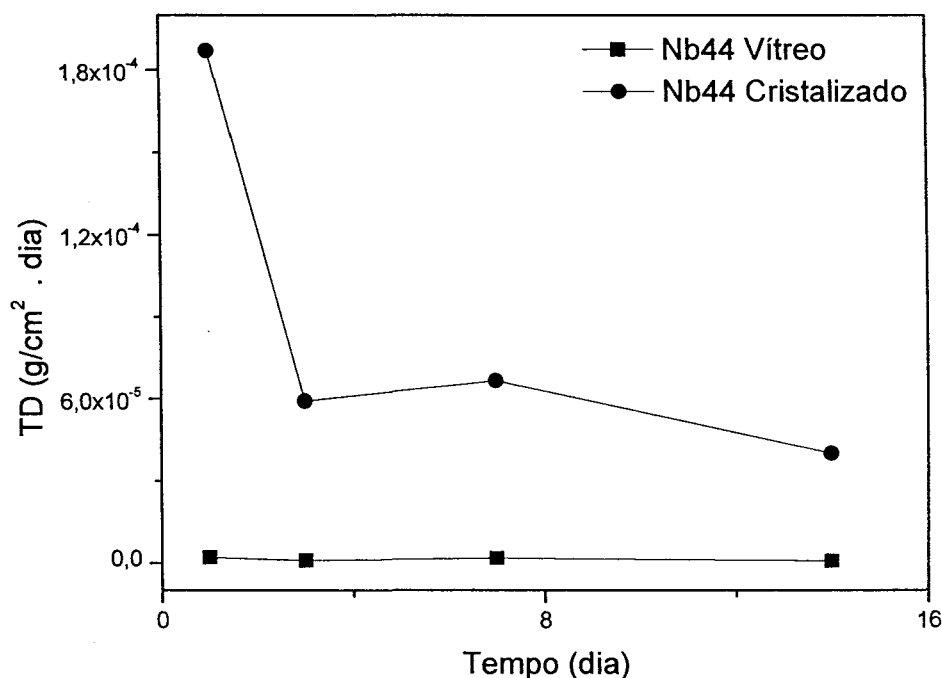
Para avaliar o efeito da cristalização na durabilidade química dos vidros estudados foram realizados ensaios de lixiviação em água destilada com pH 7 à 90°C em amostras devitrificadas. Os resultados obtidos são apresentados na FIG 23 (a), (b) e (c) para os vidros Nb30, Nb37 e Nb44, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 23: Taxas de dissolução das amostras Nb30 (a), Nb37 (b) e Nb44 (c) devitrificadas e imersas em água destilada com pH 7 à 90°C. As taxas de dissolução das amostras vítreas Nb30, Nb37 e Nb44 foram incluídas para comparação. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

De acordo com a FIG. 23 observa-se que as taxas de dissolução das amostras devitrificadas são maiores em relação as taxas das mesmas amostras no estado vítreo, superando os limites máximos adotados pelo DOE e, a maior diferença ocorre para o vidro Nb44. Portanto, a cristalização diminui a durabilidade química dos vidros estudados. Os valores das taxas de dissolução das amostras cristalizadas e vítreas após 14 dias imersos em água destilada com pH 7 à 90°C são apresentados na TAB. 5.

TABELA 5: Taxa de dissolução das amostras Nb30, Nb37 e Nb44 no estado vítreo e devitrificadas após 14 dias imersos em água destilada com pH 7 à 90°C.

	TD (g. cm ⁻² . dia ⁻¹)		
	Nb30	Nb37	Nb44
Vítreo	4,9 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻⁶	9,0 x 10 ⁻⁷
Cristalizado	9,4 x 10 ⁻⁵	7,4 x 10 ⁻⁵	4,0 x 10 ⁻⁵

Durante os ensaios de lixiviação das amostras devitrificadas o pH da solução utilizada foi analisado e os resultados obtidos são mostrados na FIG. 24.

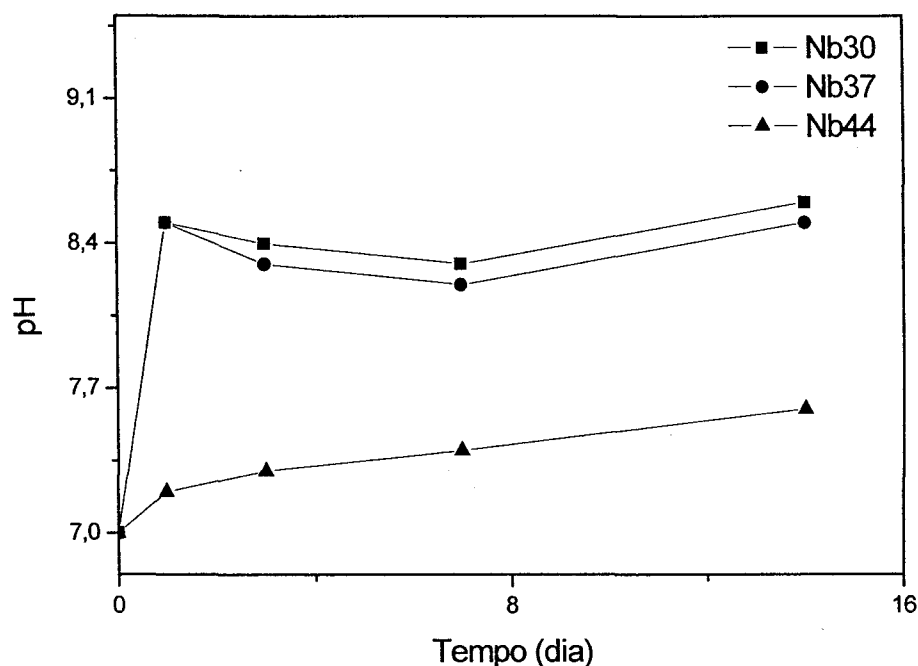


FIGURA 24: Variação do pH da solução neutra utilizada nos ensaios de lixiviação das amostras devitrificadas. (As linhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos resultados).

Observa-se na FIG. 24 que há um aumento no pH da solução durante os ensaios de lixiviação especialmente para os vidros Nb30 e Nb44.

5.6 Taxa de Crescimento de Cristais e Densidade Superficial de Núcleos

A temperatura mínima utilizada nos tratamentos térmicos para induzir a cristalização superficial dos vidros foi selecionada com base em trabalhos anteriores que mostraram que a temperatura ideal para iniciar o estudo da cristalização de um vidro é aproximadamente 30°C acima da T_g [47].

De acordo com as curvas ATD a T_g ocorre em 765°C , 740°C e 700°C nos vidros Nb44, Nb37 e Nb30, respectivamente. Desta forma, a temperatura mínima utilizada nos tratamentos térmicos depende de cada composição.

A temperatura máxima foi 900°C , pois acima dessa temperatura a viscosidade dos vidros é reduzida substancialmente e o formato original das amostras é alterado, o que dificulta a focalização dos cristais no microscópio óptico e pode levar a erros principalmente na determinação da taxa de

crescimento de cristais. As temperaturas e os intervalos de tempo utilizados em cada tratamento térmico estão apresentados na TAB. 6.

TABELA 6: Temperaturas e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos realizados.

	Nb30	Nb37	Nb44
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tempo (min)	Tempo (min)
730	810 - 2900	-*	-*
750	360 - 510	-*	-*
770	270 - 480	840 - 2880	-*
800	200 - 390	270 - 410	787 - 2915
830	180 - 300	200 - 330	190 - 417
850	45 - 210	70 - 215	60 - 240
870	30 - 90	30 - 90	25 - 85
900	5 - 15	5 - 15	5 - 20

-*: abaixo da temperatura mínima.

Após o tratamento térmico, a superfície dos vidros foi observada em microscópio óptico e eletrônico de varredura. Assim, foram observadas as fases cristalinas presentes denominadas neste trabalho α_1 , presente apenas no vidro Nb30, α_2 , presente nos três vidros, α_3 , presente somente no vidro Nb37, α_4 , presente apenas no vidro Nb44 e α_5 , presente nos três vidros. As fases mencionadas são mostradas na FIG. 25 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Essas fases foram discernidas, pois apresentam diferentes morfologias.

Mediante as técnicas disponíveis não foi possível correlacionar as fases observadas na superfície das amostras devitrificadas com as fases cristalinas identificadas nas análises de DRX. Porém, de acordo com os dados obtidos a partir dos difratogramas a fase NbPO_5 está presente apenas no vidro Nb30 após a devitrificação. Dessa forma, esta fase pode ser a fase α_1 . Analogamente, a fase $\text{KNb}_3\text{P}_3\text{O}_{15}$ presente somente no vidro Nb37 devitrificado pode ser a fase α_3 e, a fase α_4 , presente apenas no vidro Nb44 após tratamento térmico, pode ser a fase $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$. As fases $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ e KP_6O_{18} aparecem em todos os vidros e, dessa forma, podem estar relacionadas às fases α_2 e α_5 .

Por meio das análises da superfície das amostras o número de cristais/área foi determinado e o maior comprimento do maior cristal foi medido.

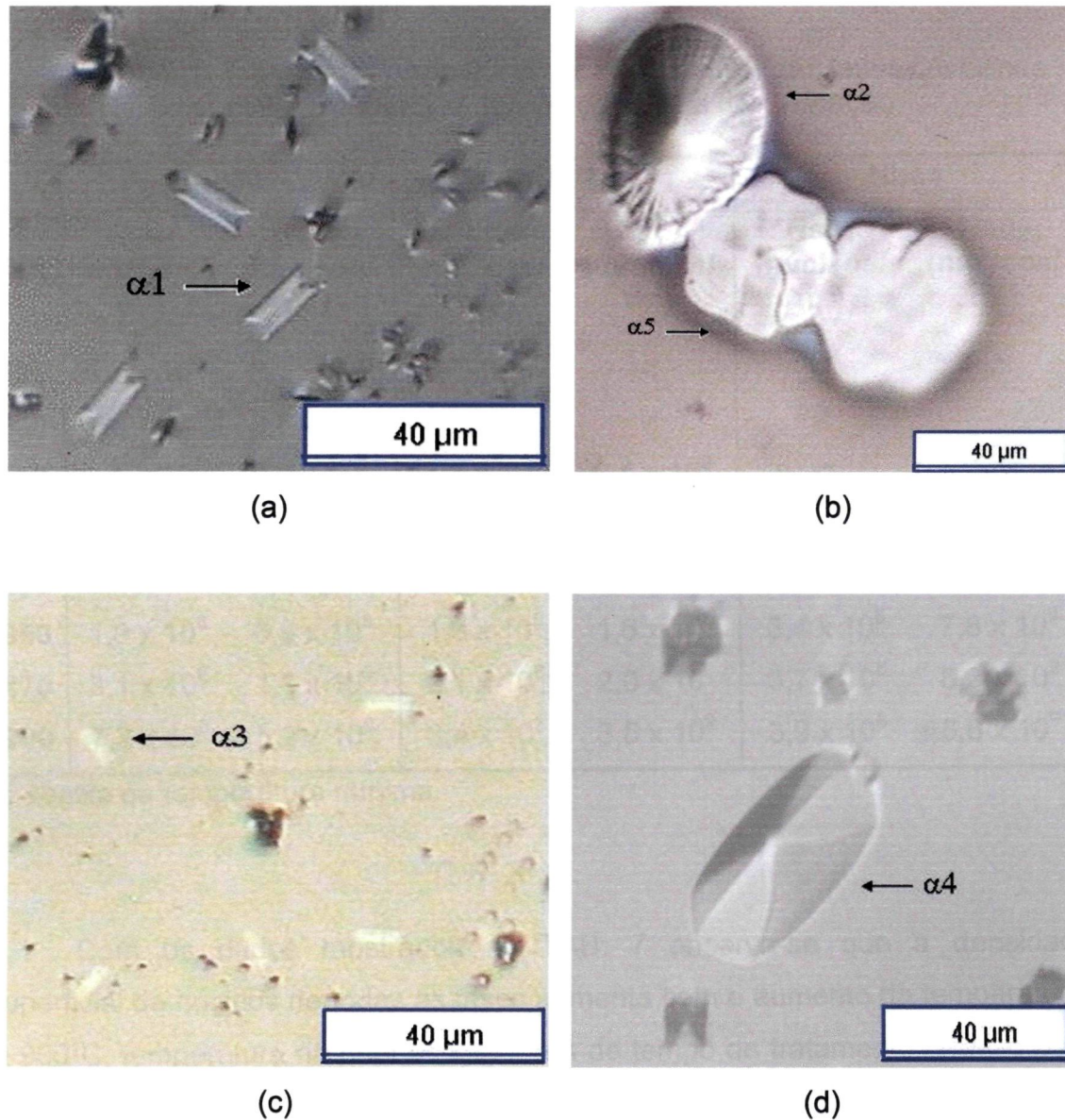


FIGURA 25: Fases cristalinas α_1 , α_2 , α_3 , α_4 e α_5 presentes nas superfícies dos vidros após tratamento térmico para cristalização: (a) Nb30 - 900°C por 10 min, (b) Nb44 - 900°C por 20 min, (c) Nb37 - 900°C por 5 min e (d) Nb44 - 850°C por 120 min.

Com esses dados foi determinada a densidade superficial de núcleos (N_s) e taxa de crescimento de cristais (U). Porém, a fase α_5 detectada pela análise de DRX é dificilmente visualizada por meio das técnicas de microscopia utilizadas neste trabalho. Desta forma, a determinação do número de cristais/ área e do comprimento destes cristais é relativamente difícil levando a um erro na

determinação da densidade superficial e na taxa de crescimento, e por isso, o estudo da cristalização desta fase foi descartado. As densidades superficiais de núcleos são mostradas na TAB. 7.

TABELA 7: Densidade superficial de núcleos (N_s) das fases cristalinas presentes na superfície dos vidros após a devitrificação.

T (°C)	Nb30		Nb37		Nb44	
	$N_{s\alpha_1}$ (núcleos/ m^2)	$N_{s\alpha_2}$ (núcleos/ m^2)	$N_{s\alpha_3}$ (núcleos/ m^2)	$N_{s\alpha_2}$ (núcleos/ m^2)	$N_{s\alpha_4}$ (núcleos/ m^2)	$N_{s\alpha_2}$ (núcleos/ m^2)
730	$9,2 \times 10^6$	$8,1 \times 10^7$	-*	-*	-*	-*
750	$2,6 \times 10^7$	$8,6 \times 10^7$	-*	-*	-*	-*
770	$5,1 \times 10^7$	$9,2 \times 10^7$	$3,3 \times 10^7$	$6,4 \times 10^8$	-*	-*
800	$7,7 \times 10^7$	$1,8 \times 10^8$	$4,2 \times 10^7$	$7,3 \times 10^8$	$1,1 \times 10^8$	$2,1 \times 10^8$
830	$0,6 \times 10^8$	$2,7 \times 10^8$	$7,5 \times 10^7$	$9,7 \times 10^8$	$2,1 \times 10^8$	$3,2 \times 10^8$
850	$1,9 \times 10^8$	$6,5 \times 10^8$	$1,3 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$	$3,4 \times 10^8$	$7,8 \times 10^9$
870	$3,1 \times 10^8$	$1,3 \times 10^9$	$2,1 \times 10^8$	$2,0 \times 10^9$	$3,7 \times 10^8$	$8,2 \times 10^9$
900	$7,2 \times 10^8$	$5,2 \times 10^9$	$3,4 \times 10^8$	$3,5 \times 10^9$	$3,9 \times 10^8$	$8,6 \times 10^9$

-*: abaixo da temperatura mínima.

Com os dados mostrados na TAB. 7 observa-se que a densidade superficial de núcleos de todas as fases aumenta com o aumento da temperatura. A 900°C, temperatura na qual os intervalos de tempo de tratamento térmico para induzir a cristalização nos três vidros foram mais próximos, a densidade superficial de núcleo da fase α_2 em todos os vidros são próximas, porém é maior no vidro Nb44.

As taxas de crescimento das fases α_1 , α_2 , α_3 e α_4 nos vidros Nb30, Nb37 e Nb44 são apresentadas na TAB 8 e mostram que a taxa de crescimento da fase α_4 no vidro Nb44 é maior do que a da fase α_2 . Porém, no vidro Nb30 e Nb37 a taxa de crescimento da fase α_2 é maior em relação às outras fases presentes em cada vidro, pois o crescimento das fases depende da disponibilidade dos elementos que as compõe na composição dos vidros.

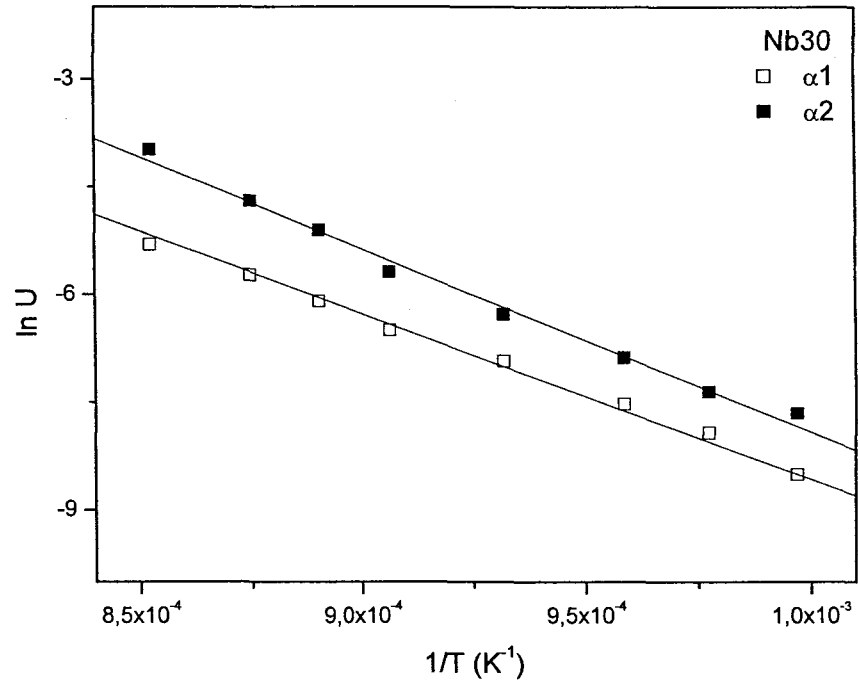
TABELA 8: Taxa de crescimento das fases cristalinas presentes nos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.

T (°C)	Nb30		Nb37		Nb44	
	U α_1 ($\mu\text{m/h}$)	U α_2 ($\mu\text{m/h}$)	U α_3 ($\mu\text{m/h}$)	U α_2 ($\mu\text{m/h}$)	U α_4 ($\mu\text{m/h}$)	U α_2 ($\mu\text{m/h}$)
730	0,4 ± 0,1	1,7 ± 0,2	-*	-*	-*	-*
750	1,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	-*	-*	-*	-*
770	3,2 ± 1,1	3,7 ± 1,2	0,6 ± 0,1	2,8 ± 0,3	-*	-*
800	3,9 ± 1,9	6,1 ± 1,9	1,2 ± 0,6	3,3 ± 0,7	5,0 ± 1,2	1,2 ± 0,2
830	5,4 ± 2,3	12,2 ± 2,8	2,3 ± 1,5	6,2 ± 1,1	13,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1
850	8,1 ± 2,7	21,9 ± 4,3	4,7 ± 3,2	10,1 ± 2,5	38,9 ± 1,7	7,4 ± 0,7
870	11,7 ± 3,6	32,8 ± 4,4	7,1 ± 3,6	33,9 ± 7,3	96,5 ± 8,1	22,1 ± 8,2
900	17,8 ± 3,9	66,9 ± 4,7	8,6 ± 3,8	48,9 ± 8,4	138,3 ± 14,3	57,8 ± 9,3

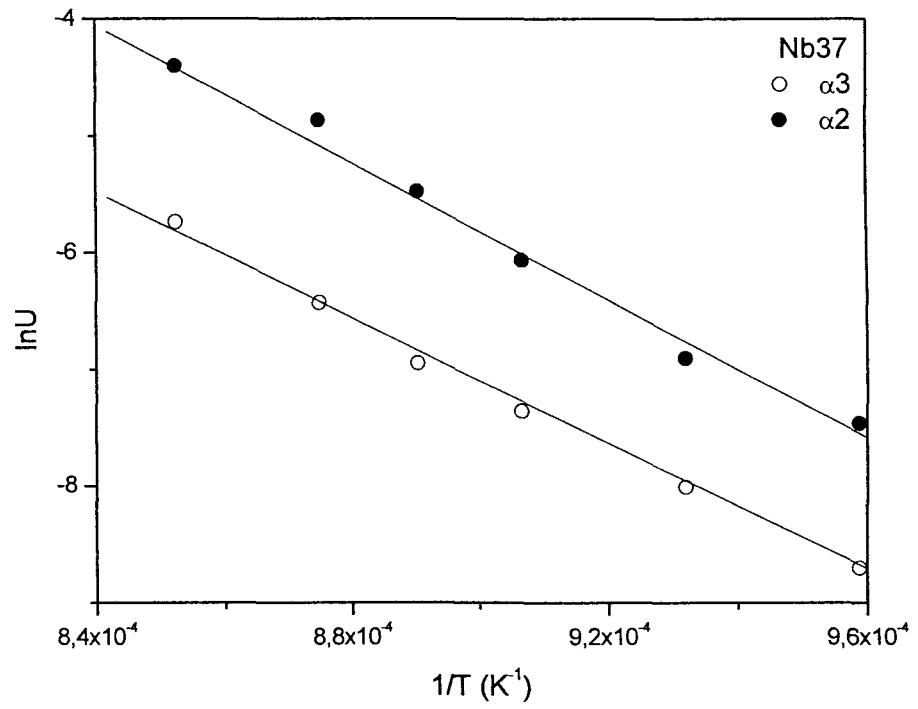
-*: abaixo da temperatura mínima.

As energias de ativação para o crescimento das fases cristalinas presentes na superfície de cada vidro após a devitrificação foram determinadas a partir do gráfico do tipo Arrhenius da taxa de crescimento das fases *versus* o inverso da temperatura de tratamento térmico. Esses gráficos são mostrados na FIG. 26 (a), (b) e (c) para os vidros Nb30, Nb37 e Nb44, respectivamente.

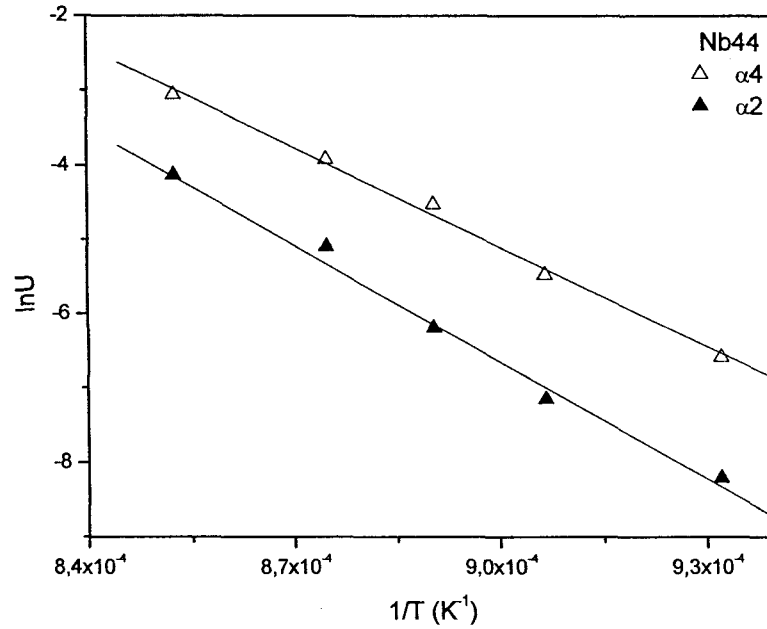
Para o vidro Nb30 a energia de ativação para o crescimento da fase cristalina α_1 é 166 kJ/mol e para a fase α_2 é 203 kJ/mol. A energia de ativação para o crescimento da fase α_3 para o vidro Nb37 é 212 kJ/mol e da fase α_2 é 240 kJ/mol. Para o vidro Nb44 a energia de ativação para o crescimento da fase α_4 é 360 kJ/mol e da fase α_2 é 430 kJ/mol. Isto mostra que dentre os vidros estudados neste trabalho o vidro Nb44 é mais resistente a devitrificação quando comparado aos vidros Nb30 e Nb37. Porém, os valores de energia de ativação obtidos para o vidro Nb44 são inferiores quando comparados aos valores encontrados para as fases cristalinas presentes na superfície do vidro Nb40 [38] que são 496 ± 7 kJ/mol e 513 kJ/mol, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 26: Gráfico de Arrhenius para a taxa de crescimento de cristais em função do inverso da temperatura para as fases presentes nas superfícies dos vidros Nb30 (a), Nb37 (b) e Nb44(c).

Após a devitrificação observa-se a presença da fase α_2 na superfície dos três vidros. Na FIG. 27 são mostradas as curvas da taxa de crescimento da fase α_2 em escala logarítmica em função do inverso da temperatura para os vidros Nb30, Nb37 e Nb44.

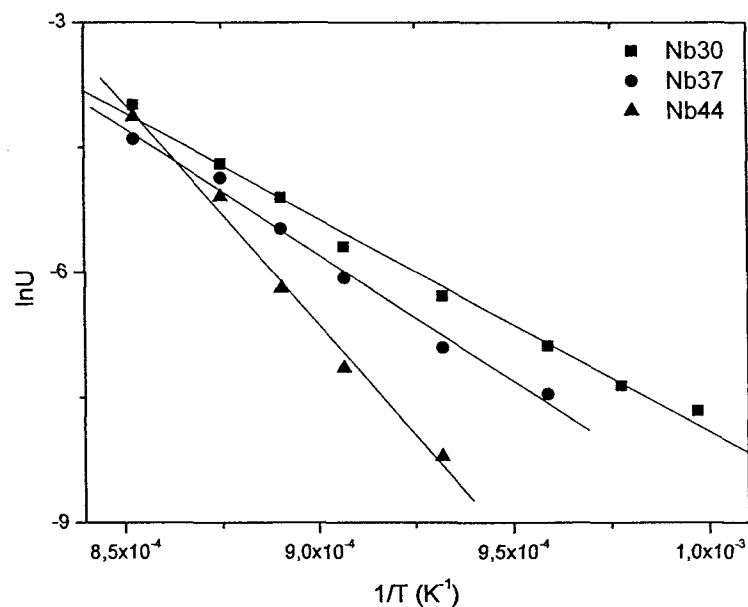


FIGURA 27: Taxa de crescimento da fase α_2 em função do inverso da temperatura na superfície dos vidros Nb30, Nb37 e Nb44.

6 CONCLUSÕES

A variação do teor de óxido de nióbio na composição de vidros fosfatos influencia a estabilidade térmica desses vidros contra a devitrificação. O vidro denominado Nb44, contendo 46,5 % em mol de óxido de nióbio apresenta um coeficiente de Hrubý de 0,67 e é o mais estável dentre as composições estudadas. As fases cristalinas originadas após o processo térmico de devitrificação, também dependem do teor de óxido de nióbio e apresentam taxas de crescimento e densidades superficiais de núcleos diferenciadas; foram observadas 5 fases cristalinas distintas. A energia necessária para o crescimento dessas fases cristalinas na superfície de cada vidro é distinta e maior para as fases presentes na superfície do vidro Nb44. Desta forma, o vidro Nb44 é também o mais estável contra a devitrificação.

A durabilidade química dos vidros fosfatos também depende do teor de óxido de nióbio e o vidro com maior durabilidade química é o Nb44. A taxa de dissolução dos vidros estudados após 14 dias de imersão em soluções com diferentes pHs atende as normas internacionais para utilização deste material como meio imobilizador de rejeitos radioativos.

Vidros devitrificados apresentam taxas de dissolução superiores em relação aos vidros originais e valores acima do limite máximo adotado por normas internacionais aplicadas para a imobilização de rejeitos nucleares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- [1] IPCC Plenary XXVII, 12-17 nov., 2007. Valencia. Climate change 2007: synthesis report. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-syr.htm>>. Acesso em: 08/05/2008>. Acesso em: 28 abr. 2008.
- [2] Climate change 2001: the scientific basis, 2001. SRES scenarios and their implications for future CO₂ concentration. Disponível em: <http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/123.htm>. Acesso em: 28 abr. 2008.
- [3] Protocolo de Quioto. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Quioto>. Acesso em: 20 nov. 2007.
- [4] Seminário internacional: energia nuclear como alternativa sustentável? um diálogo europa-américa latina, 6-7 dez., 2007. Rio de Janeiro. Disponível em <http://www.eletronuclear.gov.br/noticias/integra.php?id_noticia=528>. Acesso em: 22 nov. 2008.
- [5] Ministério de Minas e Energia. Energia no mundo. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pagId=15043>. Acesso em: 08 maio 2008.
- [6] Combustível Fóssil. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Combustível_fóssil>. Acesso em: 04 maio 2008.
- [7] PEREIRA, N. M. Energia nuclear: da energia inesgotável à energia limpa. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/site/publicacoes/dpct/Texto-32.doc>>. Acesso em: 21 nov. 2007.
- [8] BIROL, F. Nuclear power. How competitive down the line? *IAEA Bulletin*. v. 48, n. 2, p. 16-20, 2007. Disponível em: <<http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull482/pdfs/06Birol.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2008.
- [9] DANTAS, V. A verdade sobre os rejeitos radioativos. *Revista Brasil Nuclear*. Ano 13, n. 31, p. 15-21. 2007.

- [10] ELBARADEI, M. Nuclear power's changing picture. The world's rising demands for electricity will take a mix of energy sources. *IAEA Bulletin*. v. 49, n.1, p. 18-21. 2007. Disponível em: <<http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull491/pdfs/49104781821.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2008
- [11] SILVA, C. P. G. Produção de radioisótopos. In: BENEFÍCIOS SÓCIO-ECONÔMICOS DA ENERGIA NUCLEAR: CURSO LATINO AMERICANO E CICLO DE MESAS REDONDAS, 23-31 julho, 1987, Rio de Janeiro, RJ.
- [12] SILVA, C. P. G. Produção de radioisótopos para uso em medicina nuclear, no IPEN-CNEN/SP. In: SYMPOSIUM ON NUCLEAR RADIATION FOR THE DEVELOPMENT OF LATIN AMERICA, 2-6 Junho, 1996, Veracruz, México.
- [13] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. ***Critérios de aceitação para deposição de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação***. Resolução 12/2002. (CNEN-NN-6.09).
- [14] LUTZE, W.; EWING, R. C. Comparison of glass and crystalline nuclear waste forms. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM. *Proceedings.*, v. 127, p. 13-24, 1989.
- [15] ALVEZ, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola. 2001.
- [16] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [17] SHELBY, J. E. ***Introduction to glass science and technology***. The Royal Society of Chemistry. USA, 1997.
- [18] NAVARRO, J. M. F. ***El vidrio***. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio. 2. ed. España. 1991.
- [19] PENG, Y. B.; DAY, D. E. High thermal expansion phosphate glasses. Part 1. *Glass Technology*, v. 32, n. 5, p. 166-173, 1991.
- [20] YU, X.; DAY, D.E. Effect of raw materials on the redox state of iron and properties of iron phosphate glasses. In: 17th INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS. *Proceedings...* 1995, v. 2, p 45-51.
- [21] PENG, Y. B.; DAY, D. E. High thermal expansion phosphate glasses. Part 2. *Glass Technology*, v. 32, n. 6, p. 200-205, 1991.

- [22] ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. Tese (Doutorado) – Unicamp, São Paulo.
- [23] VARSHYNEIA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Academic Press, Inc. New York. 1994.
- [24] SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 348, p. 30-37, 2004.
- [25] EL JAZOULI, A.; VIALA, J. C.; PARENTE, C.; Le FLEM, G.; HAGENEMMULLER, P. Structural investigation of glasses belonging to the $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system. **J. Solid State Chem.** v. 73, p.433-439, 1988.
- [26] HUANG, W.; DAY, D. E.; RAY, C. S.; KIM, C. W.; REIS, S. T. D. Properties and solubility of chrome in iron alumina phosphate glasses containing high level nuclear waste. **Glass Sci. Technol.** v. 77, n. 5, p. 1-8, 2004.
- [27] Brasil organiza a deposição de resíduos radioativos. Disponível em: <http://www.radiobras.gov.br/ct/2001/materia_301101_6.htm>. Acesso em: 15 jun. 2008.
- [28] THOMAS, A. C.; DACHEUX, N.; Le COUSTOMER, P.; BRANDEL, V.; GENET, M. Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thorium-uranium (IV) phosphate-diphosphate solid solutions. **J. Nucl. Mat.** v. 295, p. 249-264, 2001.
- [29] PICHOT, E.; DACHEUX, N.; EMERY, J.; CHAUMONT, J.; BRANDEL, V.; GENET, M. Preliminary study of irradiation effects on thorium phosphate-diphosphate. **J. Nucl. Mat.** v. 289, p. 219-226, 2001.
- [30] COOPER, R.; SMITH, K. L.; COLELLA, M.; VANCE, E. R.; PHILLIPS, M. Optical emission due to ionic displacements in alkaline earth titanates. **J. Nucl. Mat.** v. 289, p. 199-203, 2001.
- [31] THEVUTHASAN, S.; JIANG, W.; SHUTTHANANDAN, V.; WEBER, W. J. Accumulation and thermal recovery of disorder in Au^{2+} irradiated SrTiO_3 . **J. Nucl. Mat.** v. 289, p. 204-209, 2001.
- [32] LUTZE, W.; EWING, R. C. **Radioactive waste forms for the future**. North-Holland physics Publishing. Amsterdam. 1998.
- [33] DAY, D. E.; WU, Z.; RAY, C. S.; HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass wastefoms. **J. Non-Cryst. Sol.** V. 241, p. 1-12, 1998.

- [34] HUANG, W.; DAY, D. E.; RAY, C. S.; KIM, C. W.; MILANKOVIC, A. M. Vitrification of high chrome oxide nuclear waste in iron phosphate glasses. *J. Nucl. Mat.* v. 327, p. 46-57, 2004.
- [35] MARASINGHE, G. K.; KARABULUT, M.; RAY, C. S.; DAY, D. E.; SHUH, D. K.; ALLEN, P. G.; SABOUNGI, M. L.; GRIMSDITCH, M.; HAEFFNER, D. Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wastefoms. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 264 e 264, p. 146-154, 2000.
- [36] RUSSO, D. O.; RODRÍGUEZ, D. S.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M.; OLIVER, C. J. R. G. Thermal properties and crystallization of iron phosphate glasses containing up to 25 wt% additions of Si-, Al-, Na- and U-oxides. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 354, p. 1541-1548, 2008.
- [37] SHIH, P. Y. Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization. *Mat. Chem. Phys.* v. 80, p. 299-304, 2003.
- [38] GHUSSN, L. *Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos e ferrofosfatos utilizados como meio para imobilização de U₃O₈*. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [39] MONCOUYOUX, J.P.; NABOT, J. P. La vitrification des déchets ajoute des cordes à son arc. *CLEFS CEA*. n. 46, p. 56-60, 2002.
- [40] VERNAZ, E. Y. Des verres garantis pour des millions d'années. *CLEFS CEA*. n. 46, p. 81-84, 2002.
- [41] HRUBY, A; HOUSEROVA, J. Glass-forming region in the Cd-Ge-As ternary system. *Czech J.Phys.* v. 22, p. 1187-1192, 1972
- [42] Nuclear Waste Materials Handbook, *MCCP-1P static leach test method*, Waste Form Test Methods, 1981.
- [43] JOHN-MANVILLE CORPORATION. Karlis L. Jaunarajs. *Alkali resistant glass article and method of preparation*. US Pat. 4.272.294, 9 jun. 1981.
- [44] DAYANAND, C.; BHIKSHAMAIHA, G.; TYAGARAJU, V. J.; SALAGRAM, M.; MURTHY, A. S. R. Structural investigations of phosphate glasses: a detailed infrared study of x (PbO)-(1-x) P₂O₅ vitreous system. *J. Matter. Sci.* v. 31, p. 1945-1967, 1996.
- [45] PONTUSCHKA, W. M.; SANTOS, J. G.; KANASHIRO, L. S.; DANTAS, N. O.; SEN, M., Magneto-optical Tb³⁺ glass optical and TL characterization. In: XVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA AMTÉRIA CONDENSADA, Caxambu – MG, 1995.

[46] 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.

[47] UHLMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 7, p. 337 - 348, 1972.