

Obtenção de Vidros Fosfato a partir de Fosforita Natural

Juliana Pereira de Souza e José Roberto Martinelli
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

Os vidros à base de fosfato são materiais com grande potencial para aplicações como hospedeiros de íons de terras-raras para vidros *lasers*, fibras e lentes ópticas, selagem hermética, eletrodos, dispositivos de lixiviação aplicados à agricultura, e matrizes para imobilização de rejeitos nucleares [1-3]. No entanto, apenas uma faixa restrita de composições pode ser utilizada dependendo da resistência química que deve ser equivalente ou superior aos vidros borossilicatos. Nas aplicações nucleares, os vidros fosfatos apresentam um bom potencial para imobilização de rejeitos nucleares que possuem em sua composição fósforo e enxofre. Os tetraedros denominados Q^3 constituídos por um átomo de fósforo no centro ligado a quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices constituem a base estrutural dos vidros fosfatos. Na sequência da quebra de ligações do tipo ponte P-O, os tetraedros Q^2 , Q^1 , e Q^0 fazem parte da estrutura vítrea.

OBJETIVO

No presente trabalho, vidros fosfatos são sintetizados a partir de fosforita natural e outros constituintes que auxiliam na formação da estrutura vítrea. A vantagem deste processo é a redução do uso de compostos químicos com maior valor agregado.

METODOLOGIA

Fosforita foi adicionada a diferentes teores de fosfato de sódio e fundida na faixa de temperatura de 1050°C – 1250°C, utilizando

cadinhos de alumina. O líquido foi lingotado em formas de aço inoxidável para se obter blocos, ou vertido em água para se obter fritas. Foram obtidas as composições denominadas C1 (50% em massa de NaH_2PO_4 e 50% de fosforita), e C2 (67% em massa de NaH_2PO_4 e 33% de fosforita). O material foi analisado por meio de difratometria de raios-X, espectrometria de fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial, e testes de lixiviação em água a 90°C no intervalo de 1 a 14 dias. As densidades dos materiais foram determinadas utilizando o princípio de Arquimedes e picnometria a gás He. Amostras foram também analisadas por FTIR, a curva dilatométrica foi obtida na faixa de 20°C – 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e a viscosidade foi determinada pelo método de prolongamento de fibras.

RESULTADOS

Na composição denominada C1 verificou-se no difratograma de raios-X picos relacionados a fases cristalina de reduzida intensidade sobrepostos a um halo característico da presença de fase amorfa. Na composição C2 verificou-se que o material é amorfo. Por meio da curva dilatométrica (figura 1), determinou-se a temperatura de amolecimento de 445°C e o coeficiente de expansão linear do material igual a $22,2(1) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Na figura 2 podem ser observadas as curvas das análises térmicas diferencial para ambas as composições. A temperatura de transição vítrea varia de 498 a 512°C e a temperatura máxima de cristalização é 657°C.

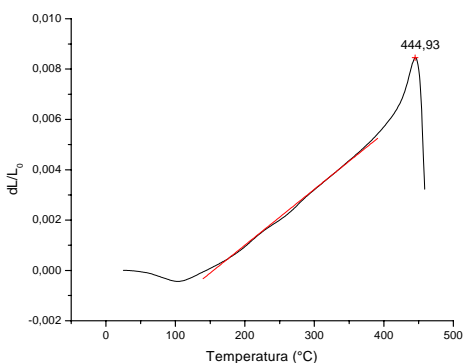


Figura 1: Curva de dilatação térmica linear da composição C2

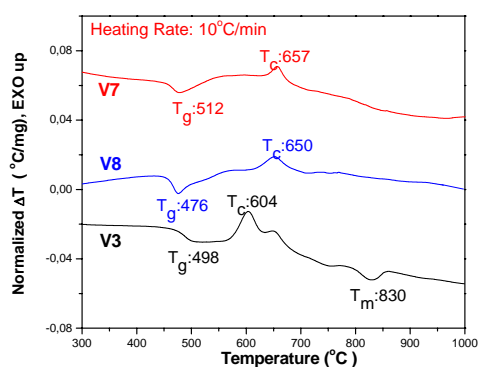


Figura 2: Análise térmica diferencial de três amostras: V3 (C1); V7 e V8 (C2). Tg = transição vítrea; Tc= cristalização; Tm= fusão.

Em relação aos testes de durabilidade química, a composição C2 (taxa de dissolução = $3,11(12) \times 10^{-7} \text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$) apresentou melhores resultados em relação à C1 (taxa de dissolução = $4,31(16) \times 10^{-7} \text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$) após 14 dias, indicando que o material C1 é menos estável e com menor durabilidade química.

Baseado nesses resultados, a composição C2 foi escolhida para a continuação dos experimentos. Foram realizadas medidas da densidade antes e após tratamentos térmicos para cristalização do material a $650^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Tc). As medidas de viscosidade apresentaram valores de $2,38 \times 10^{-12} \text{Pa}\cdot\text{s}$ a $1,85 \times 10^{-9} \text{Pa}\cdot\text{s}$ na faixa de temperatura de 425°C a 495°C . A Figura 3 apresenta o espectro de FTIR da composição C2.

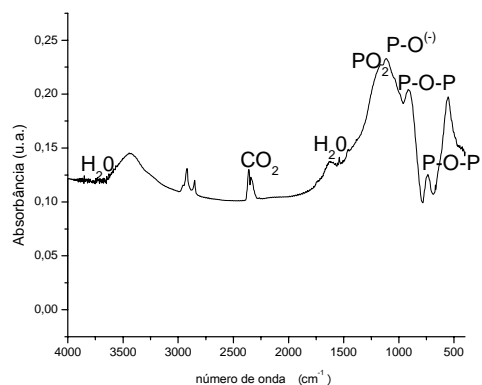


Figura 3: Curva de FTIR da absorvância da amostra da composição C2.

Os modos de vibração são indicados nessa figura. Observa-se principalmente modos de vibração das ligações P-O, que constituem o vidro fosfato.

CONCLUSÕES

Conclui-se que é possível a utilização da fosforita para a obtenção de vidros fosfato quando fosfato de sódio é adicionado. O coeficiente de dilatação térmica linear destes vidros é relativamente alto ($22,2 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) comparado a valores de outros vidros e materiais cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NISHIDA, T., MAKI, K., SETO, M. Heat-resistivity and Local Structure of New Nuclear Waste Glass Composed of Calcium Aluminate and Lead Phosphate. *Radioisotopes* v. 48, p. 313 – 319, 1999.
- [2] SALES, B.C., BOATNER, L.A. Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste. *Science*, v. 226, p. 45-48, 1984.
- [3] DAY, D.E., WU, Z., RAY, C.S., HRMA, P., Chemical durable iron phosphate glass wasteforms, *J. Non Cryst. Solids* v. 241, p. 1-12, 1998.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq