

**Comissão Nacional de Energia Nuclear  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR**

**Publicação CDTN-854**

**Estudo da viabilidade de obtenção de  
vidros nanoestruturados pelo processo  
sol-gel, visando à incorporação de  
rejeito nuclear e outros materiais**

**Ana Maria Matildes dos Santos**

**1998**

**Comissão Nacional de Energia Nuclear  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA NUCLEAR**

Publicação CDTN-854

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE VIDROS  
NANOESTRUTURADOS PELO PROCESSO SOL-GEL, VISANDO À  
INCORPORAÇÃO DE REJEITO NUCLEAR E OUTROS MATERIAIS**

**Ana Maria Matildes dos Santos**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da  
Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de  
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas  
Área: Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Wander L. Vasconcelos

**Belo Horizonte**

**1998**

**Este trabalho foi realizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, da Comissão Nacional de Energia Nuclear, no Serviço de Materiais e Combustível Nuclear.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço na pessoa do nosso superintendente, Silvestre Paiano Sobrinho, ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear que possibilitou a realização deste trabalho através de suporte técnico e financeiro.

Sou grata a todos os meus colegas do CDTN, que direta ou indiretamente, ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço aos colegas da Supervisão de Química e Mineralogia pela ajuda nas análises químicas. Obrigada Milton Batista Franco, Marta Maria Avelar, Jésus Carneiro Magalhães, Lúcia Maria L. Alencar e Walter de Brito pelas análises realizadas com muito cuidado e dedicação.

Agradeço aos colegas da Divisão de Engenharia pela ajuda nos trabalhos de confecção de peças.

Agradeço ao colega Antônio Pereira Santiago pela ajuda nos trabalhos de registros fotográficos e à Clédola Cássia O. de Tello pela importante ajuda técnica na avaliação dos testes de lixiviação.

Sou grata a Guilherme F.B. Lenz e Silva, estagiário de iniciação científica, a Ricardo Brasil Costa, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, e ao Sílvio Fernando V. Bento, estagiário de término de curso técnico, no CDTN, que muito me ajudaram nos trabalhos de síntese e de caracterização.

Desejo agradecer, também, a Sandra Simões Rocha, do Departamento de Química da UFMG, que muito me ajudou nos trabalhos de análises químicas, facilitando bastante o andamento deste trabalho.

Agradeço a todos meus colegas da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear pelo apoio recebido, ressaltando o meu agradecimento ao colega Ivan Dionízio Braga, que sempre me ajudou nos trabalhos de laboratório com o maior carinho e profissionalismo e ao colega Moacir Moreira Pio pela ajuda em trabalhos de laboratório. Ressalto, também, o meu agradecimento ao colega Wilmar Barbosa Ferraz pelo incentivo e ajuda técnica e à Maria das Graças Pinho pelo suporte nas tarefas burocráticas.

Desejo expressar a minha gratidão ao amigo Dr. Fernando Soares Lameiras, amigo de tantas caminhadas e que certamente sem o seu apoio este trabalho nem teria começado.

Obrigada pelas discussões e orientações técnicas e pelo inegável incentivo constante de me fazer acreditar que chegaria à meta final.

Desejo agradecer, também, ao meu colega de curso e de trabalho, Dr. Vanderley de Vasconcelos, companheiro de luta, que me acompanhou principalmente durante toda a árdua trajetória de obtenção de créditos e de realização do exame de qualificação.

Um especial agradecimento ao Dr. Wander Luiz Vasconcelos pelo carinho e pela dedicação na difícil tarefa de orientação. Para mim foi uma experiência sem precedentes. Tenho a certeza de que continuaremos a trabalhar juntos.

Agradeço aos meus tios Jair Cançado Coutinho e Ivany Chagas Coutinho e ao meu primo José Fortes Coutinho Neto todo o carinho e dedicação que me foram dados durante toda a trajetória necessária para a realização deste trabalho. O apoio recebido por esta família foi extremamente importante para a execução deste trabalho.

Agradeço aos meus irmãos e aos meus tios todo o carinho e apoio.

Em especial agradeço aos meus pais, Sany Chagas dos Santos e Juvenor dos Santos, pessoas excepcionais que lutaram contra várias intempéries da vida para eu chegar até aqui.

Finalmente, agradeço o apoio financeiro fornecido pelo CNPq e pelo PADCT/FINEP.

## **SUMÁRIO**

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVO .....	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	<b>OBTENÇÃO DE MATRIZES PELO PROCESSO SOL-GEL .....</b>	<b>13</b>
3.1.1	<i>Introdução .....</i>	<i>13</i>
3.1.2	<i>Método sol-gel.....</i>	<i>20</i>
3.1.3	<i>Estabilização .....</i>	<i>39</i>
3.1.4	<i>Densificação/Sinterização.....</i>	<i>40</i>
3.1.5	<i>Métodos de controle de porosidade.....</i>	<i>42</i>
3.2	<b>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....</b>	<b>43</b>
3.2.1	<i>Descrição da Nanoestrutura de Matrizes Obtidas pelo Processo Sol-Gel.....</i>	<i>46</i>
3.2.2	<i>Adsorção de nitrogênio.....</i>	<i>48</i>
3.2.3	<i>Densidade.....</i>	<i>57</i>
3.2.4	<i>Conectividade.....</i>	<i>58</i>
3.2.5	<i>Permeabilidade.....</i>	<i>60</i>
3.2.6	<i>Análises Térmicas.....</i>	<i>61</i>
3.3	<b>REJEITOS RADIOATIVOS .....</b>	<b>62</b>
3.3.1	<i>Origem dos Rejeitos Radioativos .....</i>	<i>62</i>
3.3.2	<i>Gerência de Rejeitos Radioativos .....</i>	<i>63</i>
3.3.3	<i>Tipos de Rejeitos Radioativos .....</i>	<i>64</i>
3.3.4	<i>Formas de Contenção de Rejeitos Radioativos.....</i>	<i>67</i>
3.3.5	<i>Caracterização de Rejeitos Radioativos.....</i>	<i>69</i>
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	72
4.1	<b>GÉIS POROSOS.....</b>	<b>73</b>
4.1.1	<i>Géis Incorporados com Césio via Mistura Direta (metodologia I).....</i>	<i>73</i>
4.1.2	<i>Impregnação de Césio em Géis Porosos (Metodologia II).....</i>	<i>74</i>
4.1.3	<i>Géis Incorporados com Chumbo via Mistura Direta (Metodologia I).....</i>	<i>75</i>
4.2	<b>TESTES DE IRRADIAÇÃO.....</b>	<b>77</b>
4.3	<b>ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO .....</b>	<b>78</b>
4.4	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS .....</b>	<b>80</b>
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	81
5.1	<b>GÉIS POROSOS DE SÍLICA .....</b>	<b>81</b>

<b>5.2</b>	<b>ENSAIOS DE IMPREGNAÇÃO.....</b>	<b>91</b>
<b>5.3</b>	<b>INCORPORAÇÃO DE CÉSIO EM GÉIS DE SÍLICA VIA MISTURA DIRETA.....</b>	<b>93</b>
<b>5.4</b>	<b>GÉIS INCORPORADOS COM CHUMBO VIA MISTURA DIRETA.....</b>	<b>117</b>
<b>5.5</b>	<b>ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO .....</b>	<b>127</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>136</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>138</b>

## *FIGURAS*

Figura 1.1 - Geração de energia elétrica no mundo. ....	4
Figura 1.2 - Ciclo do combustível fóssil. ....	6
Figura 1.3 - Ciclo do combustível nuclear para um reator do tipo água leve pressurizada. ....	7
Figura 1.4 - Sistemas comprovados no processo sol-gel [20]. ....	11
Figura 1.5 - Energia estrutural de vidros obtidos por diferentes processos. ....	11
Figura 3.1 - Classificação dos materiais. ....	13
Figura 3.2 - Tecnologia sol-gel [20]. ....	16
Figura 3.3 - Esquema do processo sol-gel para obtenção de vidros . ....	21
Figura 3.4 - Polimerização. ....	22
Figura 3.5 - Tempo de gelação em função do pH [44]. ....	25
Figura 3.6 - Estruturas de géis [48]. ....	26
Figura 3.7 - Mudança na morfologia [47]. ....	29
Figura 3.8 - Ilustração do modelo microscópico. a) Meniscos com mesmo raio de curvatura. b) Grandes tensões em poros pequenos levando ao trincamento. ....	37
Figura 3.9 - Isotermas de adsorção. ....	49
Figura 3.10 - Representação da isoterma para o caso hipotético de material poroso com um único tamanho de poro [75]. ....	51
Figura 3.11 - Representação de isotermas para o caso hipotético de material poroso com diferentes tamanhos de poros [75]. ....	51
Figura 3.12 - Tipos de histerese propostos por de Boer [75]. ....	52
Figura 3.13 - Formas geométricas para poros [75]. ....	53
Figura 3.14 - Modelo geométrico de poros. ....	59
Figura 3.15 - Exemplo de barreiras para os radionuclídeos. ....	64
Figura 3.16 - Formas de contenção [92]. ....	67
Figura 4.1 - Esquema de obtenção de géis. ....	72
Figura 4.2 - Fluxograma de obtenção de géis (metodologia I). ....	74
Figura 4.3 - Gel na solução de CsCl. ....	75
Figura 4.4 - Fluxograma de obtenção de géis incorporados com chumbo. ....	76
Figura 4.5 - Frasco de Teflon®. ....	78
Figura 4.6 - Distribuição de tamanhos de fragmentos. ....	79
Figura 5.1 - Superfície específica em função da temperatura. ....	81
Figura 5.2 - Fração volumétrica de poros em função da temperatura. ....	83
Figura 5.3- Raio do poro em função da temperatura. ....	84
Figura 5.4 - Conectividade em função da temperatura. ....	84
Figura 5.5 - Permeabilidade em função da temperatura. ....	85
Figura 5.6 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis tratados a 105 °C e 400 °C. ....	86
Figura 5.7 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis tratados a 700 °C, com e sem irradiação. ....	86



## ***FIGURAS***

Figura 1.1 - Geração de energia elétrica no mundo. ....	4
Figura 1.2 - Ciclo do combustível fóssil. ....	6
Figura 1.3 - Ciclo do combustível nuclear para um reator do tipo água leve pressurizada. ....	7
Figura 1.4 - Sistemas comprovados no processo sol-gel [20]. ....	11
Figura 1.5 - Energia estrutural de vidros obtidos por diferentes processos. ....	11
Figura 3.1 - Classificação dos materiais. ....	13
Figura 3.2 - Tecnologia sol-gel [20]. ....	16
Figura 3.3 - Esquema do processo sol-gel para obtenção de vidros . ....	21
Figura 3.4 - Polimerização. ....	22
Figura 3.5 - Tempo de gelação em função do pH [44]. ....	25
Figura 3.6 - Estruturas de géis [48]. ....	26
Figura 3.7 - Mudança na morfologia [47]. ....	29
Figura 3.8 - Ilustração do modelo microscópico. a) Meniscos com mesmo raio de curvatura. b) Grandes tensões em poros pequenos levando ao trincamento. ....	37
Figura 3.9 - Isotermas de adsorção. ....	49
Figura 3.10 - Representação da isoterma para o caso hipotético de material poroso com um único tamanho de poro [75]. ....	51
Figura 3.11 - Representação de isotermas para o caso hipotético de material poroso com diferentes tamanhos de poros [75]. ....	51
Figura 3.12 - Tipos de histerese propostos por de Boer [75]. ....	52
Figura 3.13 - Formas geométricas para poros [75]. ....	53
Figura 3.14 - Modelo geométrico de poros. ....	59
Figura 3.15 - Exemplo de barreiras para os radionuclídeos. ....	64
Figura 3.16 - Formas de contenção [92]. ....	67
Figura 4.1 - Esquema de obtenção de géis. ....	72
Figura 4.2 - Fluxograma de obtenção de géis (metodologia I). ....	74
Figura 4.3 - Gel na solução de CsCl. ....	75
Figura 4.4 - Fluxograma de obtenção de géis incorporados com chumbo. ....	76
Figura 4.5 - Frasco de Teflon®. ....	78
Figura 4.6 - Distribuição de tamanhos de fragmentos. ....	79
Figura 5.1 - Superfície específica em função da temperatura. ....	81
Figura 5.2 - Fração volumétrica de poros em função da temperatura. ....	83
Figura 5.3- Raio do poro em função da temperatura. ....	84
Figura 5.4 - Conectividade em função da temperatura. ....	84
Figura 5.5 - Permeabilidade em função da temperatura. ....	85
Figura 5.6 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis tratados a 105 °C e 400 °C. ....	86
Figura 5.7 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis tratados a 700 °C, com e sem irradiação. ....	86

Figura 5.8 - Distribuição de tamanhos de poros em géis tratados a 105 °C e 400 °C. ....	87
Figura 5.9 - Distribuição de tamanhos de poros em géis tratados a 700 °C, irradiados e não irradiados. ....	88
Figura 5.10 - Volume cumulativo de poros em géis tratados a 700 °C, irradiados e não irradiados. ....	89
Figura 5.11 - Difratoograma de géis da batelada 02, tratados à 800 °C. ....	90
Figura 5.12 - Difratoograma de géis da batelada 02, tratados à 900 °C. ....	91
Figura 5.13 - Gel incorporado com céσιο. ....	93
Figura 5.14 - Superfície específica em função da temperatura. ....	95
Figura 5.15 - Superfície específica em função do teor de céσιο. ....	96
Figura 5.16 - Microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico. ....	97
Figura 5.17 - Análise térmica diferencial em géis com diferentes teores de céσιο, tratados a 500 °C. ....	99
Figura 5.18 - Análise térmica diferencial em géis, com 1,14 % Cs na solução de vazamento, tratados em diferentes temperaturas. ....	100
Figura 5.19 - Análise térmica diferencial em géis com 4,93 % Cs e tratados a temperaturas diferentes. ....	100
Figura 5.20 - Análise térmica diferencial em géis irradiados e não irradiados. ....	101
Figura 5.21 - Perda de massa em função da temperatura para géis com diferentes teores de céσιο, na solução de vazamento, tratados a 500 °C. ....	103
Figura 5.22 - Perda de massa em função da temperatura para géis com 1,14 % de céσιο, na solução de vazamento, tratados a diferentes temperaturas. ....	103
Figura 5.23 - Perda de massa em função da temperatura para géis com 4,93 % de céσιο, na solução de vazamento, tratados a diferentes temperaturas. ....	104
Figura 5.24 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis secos, obtidos apenas com HNO <sub>3</sub> . ....	105
Figura 5.25 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis secos e tratados a 500 °C, com 0,035% em peso de céσιο na solução de vazamento, obtidos apenas com HNO <sub>3</sub> . ....	105
Figura 5.26 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis tratados a 500 °C, com diferentes teores em peso de céσιο na solução de vazamento, obtidos apenas com HNO <sub>3</sub> e HF. a) teores de 0% e 0,14% em peso de céσιο, b) teor de 1,14% em peso de céσιο. ....	106
Figura 5.27 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis com 1,14% céσιο em peso na solução de vazamento. ....	107
Figura 5.28 - Isotermas de adsorção-dessorção para géis com 4,93% em peso de céσιο na solução de vazamento. a) 400 °C, b) 800 °C. ....	108
Figura 5.29 - Distribuições de tamanhos de poros em géis secos, obtidos com HNO <sub>3</sub> . ....	110
Figura 5.30 - Distribuições de tamanhos de poros em géis secos e tratados a 500 °C, obtidos com HNO <sub>3</sub> . ....	111
Figura 5.31 - Distribuições de tamanhos de poros em géis tratados a 500 °C, com diferentes teores em peso de céσιο na solução de vazamento, obtidos com HNO <sub>3</sub> e HF. ....	112
Figura 5.32 - Distribuições de tamanhos de poros em géis com 1,14% em peso de céσιο na solução de vazamento. a) 500 °C + 800 °C, b) 500 °C. ....	113

Figura 5.33 - Distribuições de tamanhos de poros em géis com 4,93% em peso de céσιο na solução de vazamento. a) 400 °C, b) 800 °C.....	115
Figura 5.34 - Distribuições de tamanhos de poros em géis com 4,93% em peso de céσιο, na solução de vazamento, tratados a 800 °C, obtidos com HNO <sub>3</sub> e HF.....	116
Figura 5.35 - Volume cumulativo de poros em géis com 4,93% em peso de céσιο, na solução de vazamento, tratados a 800 °C, obtidos com HNO <sub>3</sub> e HF.....	116
Figura 5.36 - Superfície específica em função do teor de chumbo.....	118
Figura 5.37 - Densidade volumétrica em função do teor de chumbo.....	118
Figura 5.38 - Conectividade em função do teor de chumbo.....	119
Figura 5.39 - Permeabilidade em função do teor de chumbo.....	119
Figura 5.40 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.....	120
Figura 5.41 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 1000 °C.....	121
Figura 5.42 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 105 °C.....	121
Figura 5.43 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.....	122
Figura 5.44 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis secos incorporados com nitrato de chumbo, tratados a 105 °C.....	122
Figura 5.45 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com nitrato de chumbo, tratados a 900 °C.....	123
Figura 5.46 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.....	124
Figura 5.47 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 1000 °C.....	124
Figura 5.48 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 105 °C.....	125
Figura 5.49 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.....	125
Figura 5.50 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com nitrato de chumbo, tratados a 105 °C.....	126
Figura 5.51 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com nitrato de chumbo, tratados a 900 °C.....	126
Figura 5.52 - Quantidade relativa de céσιο liberada em função do tempo. Teste de lixiviação à temperatura de 95 °C ± 5 °C.....	129
Figura 5.53 - Quantidade relativa de silício liberada em função do tempo. Teste de lixiviação à temperatura de 95 °C ± 5 °C.....	130
Figura 5.54 - Quantidade relativa de céσιο liberada em função do tempo. Comparação com resultados	

da referência [141].....	131
Figura 5.55 - Difratoograma da amostra MCsHF4-3/3, antes do teste de lixiviação.....	132
Figura 5.56 - Difratoograma da amostra MCsHF4-3/3 após o teste de lixiviação.....	132

## **TABELAS**

Tabela 1.1 - Combustível não consumido devido à energia nucleoeleétrica (1973-1990). .....	3
Tabela 1.2 - Capacidade instalada e produção total de energia elétrica e contribuição da energia nuclear em 1992. ....	4
Tabela 3.1 - Exemplos de sistemas binários e ternários estudados envolvendo SiO <sub>2</sub> para obtenção de sílica vítrea pelo processo sol-gel. ....	17
Tabela 3.2 - Características dos géis de SiO <sub>2</sub> [52]. ....	31
Tabela 3.3 - Tempo de gelação [52]. ....	33
Tabela 3.4 - Propriedades de géis para diferentes catalisadores [52]. ....	33
Tabela 3.5 - Efeito da temperatura no tempo de gelação [52]. (TEOS/H <sub>2</sub> O/EtOH/HCl=1/4/4/0,05 moles)34	
Tabela 3.6 - Correlação entre tipo de histerese e forma geométrica do poro.....	53
Tabela 3.7 - Classificação de rejeitos emissores beta/gama. ....	65
Tabela 3.8 - Classificação de rejeitos emissores alfa. ....	65
Tabela 3.9 - Caracterizações em matrizes com rejeito nuclear. ....	70
Tabela 4.1 - Condições da solução de vazamento (H <sub>2</sub> O/TMOS = 16,0).....	77
Tabela 4.2 - Tipos de caracterizações realizadas nos géis. ....	80
Tabela 5.1 - Resultados de densidade verdadeira medida por picnometria com hélio. ....	82
Tabela 5.2 –Resultados de presença de fases por difração de raios X. ....	89
Tabela 5.3 - Concentrações de cério nas soluções. ....	92
Tabela 5.4 –Teores de cério nas amostras impregnadas.....	93
Tabela 5.5 - Resultados de tempo de gelação e densidade. ....	94
Tabela 5.6 - Análise química dos géis de sílica incorporados com cério sem HF.....	95
Tabela 5.7 - Resultados de difração de raios X em géis obtidos com HNO <sub>3</sub> .....	97
Tabela 5.8 - Resultados de difração de raios X em géis obtidos com HNO <sub>3</sub> e HF. ....	98
Tabela 5.9 - Teores de chumbo nos géis, após a secagem a 105 °C. ....	117
Tabela 5.10 - Características das amostras empregadas no teste de lixiviação.....	128
Tabela 5.11 - Concentrações de silício em mg/l, obtidas neste trabalho. ....	133
Tabela 5.12 - Concentrações de silício obtidas na referência [123]. ....	134
Tabela 5.13 - Opções de parâmetros para obtenção de vidro pelo processo sol-gel .....	135

## ***GLOSSÁRIO***

### aerogel

Gel obtido através de secagem hiper-crítica (pressão acima da atmosférica).

### alcóxido metálico

Classe de precursores metalorgânicos. Composto derivado do álcool pela troca de um hidrogênio da hidroxila por um metal. (Frequentemente é considerado erroneamente na literatura como organometálico.)

### armazenamento

Confinamento dos rejeitos radioativos por um período definido de tempo.

### colóide

Partículas sólidas em suspensão com diâmetros na faixa de ~1-1000 nm, em que a força gravitacional é desprezível e as interações entre as partículas são devidas às forças de van der Waals e às cargas de superfície.

### combustível queimado

Combustível nuclear que sofreu fissão nuclear.

### Curie (Ci)

Unidade de radioatividade. 1 Ci =  $3,7 \times 10^{10}$  desintegrações por segundo.

### dose absorvida

É o quociente entre a energia transferida pela radiação a uma determinada quantidade de material e a massa deste material. Unidade: J/kg = 1 Gy (gray)

### rad

Unidade de dose absorvida. 1 rad = 0,01 Gy

### deposição

Confinamento dos rejeitos radioativos em local específico e aprovado pelas autoridades competentes, sem a intenção de retirá-los.

### descomissionamento

Ações tomadas no fim da vida útil de uma instalação nuclear no sentido de liberar a área sem restrição quanto ao uso, atendendo ao requisito de segurança ao meio ambiente e ao homem.

### gel

Material interconectado, formado a partir de um sol, que possui alguma resistência elástica, contendo poros com dimensões nanométricas.

gerência de rejeitos radioativos

Conjunto de atividades administrativas e técnicas envolvidas na coleta, segregação, manuseio, tratamento, acondicionamento, transporte, armazenamento, controle e deposição de rejeitos radioativos.

metalorgânico

Composto em que um ligante orgânico é ligado a um metal ou metalóide.

organometálico

Composto que apresenta ligação direta metal-carbono.

precursor

Composto que consiste de um elemento metálico ou metalóide rodeado por vários ligantes (não metálico ou metalóide). Reagente utilizado no processo sol-gel.

quelação

Tipo especial de formação de um composto através da associação de duas ou mais espécies estáveis (íons ou moléculas neutras), independentemente uma das outras.

radiação

Termo genérico e inclui fenômenos como luz e ondas de rádio. No contexto deste trabalho, significa feixe de partículas ou fótons que ao passar pela matéria pode ionizá-la.

radiação alfa ( $\alpha$ )

Consiste de partículas pesadas com carga elétrica positiva. São constituídas de 2 prótons e 2 nêutrons.

radiação beta ( $\beta$ )

Consiste de elétrons. Como são menores que as partículas alfa são mais penetrantes que elas.

radiação gama ( $\gamma$ )

São radiações eletromagnéticas similares aos raios X, sem carga elétrica e massa. São bem mais penetrantes que as partículas alfa e beta.

radioatividade

Termo usado para descrever a desintegração de átomos. O decaimento radioativo é expresso em becquerel que é igual a uma desintegração por segundo.

radionuclídeos

Termo utilizado para designar átomos que exibem o fenômeno da radioatividade.

rejeito radioativo

Material resultante de atividades humanas que contém ou está contaminado com radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados por um órgão regulatório.

rejeito transurânico

Rejeito contendo nuclídeos com número atômico acima de 92, em quantidades e/ou concentrações acima dos limites de isenção especificados por um órgão regulatório.

repositório

Depósito destinado a receber, em observância aos critérios estabelecidos pelo órgão regulatório, os rejeitos radioativos provenientes de armazenamentos iniciais, depósitos provisórios.

reprocessamento

Conjunto de processos de recuperação de material fissil e fértil presente no combustível queimado.

Si(OH)<sub>4</sub>

Ácido silícico ou espécie monomérica que existe em solução aquosa de silício, com pH < 9.

sol

Suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido.

TEOS

Tetraetil-ortossilicato (etóxido de silício).

TMOS

Tetrametil-ortossilicato (metóxido de silício).

xerogel

Gel obtido através de secagem em condições normais de pressão.



## RESUMO

Rejeitos radioativos são gerados em todas as etapas do ciclo do combustível nuclear, em centros de pesquisa, em universidades, hospitais, indústrias etc., e apresentam grande diversidade, tanto na forma física, quanto na forma química, requerendo assim um gerenciamento próprio. Esse gerenciamento inclui basicamente três etapas: imobilização do rejeito, armazenamento temporário e deposição final. A matriz de contenção do rejeito radioativo é a primeira barreira a impedir a liberação do radionuclídeo para o meio ambiente. A imobilização envolve o encapsulamento do rejeito em uma matriz, tendo como produto final um sólido com boas propriedades relativas à permeabilidade, resistência mecânica, térmica e química. O processo sol-gel surge como boa opção para obtenção da matriz de imobilização de rejeitos, uma vez que, diferente do processamento convencional de vidros e cerâmicas, em que pós são processados a alta temperatura, ele é baseado em reações de hidrólise e condensação, em solução líquida a temperaturas próximas da ambiente. Além da menor temperatura de processamento, esse processo tem como vantagem a flexibilidade na obtenção de forma, tamanho médio e distribuição de tamanho de poros. Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade do processo sol-gel, via hidrólise e condensação do tetrametil-ortossilicato, para se obter uma matriz de sílica vítrea nanoestruturada em que seja possível a incorporação de rejeitos radioativos e de outros materiais. Utilizaram-se os sais de cloreto de céσιο, nitrato de chumbo e acetato de chumbo como elementos de incorporação. O cloreto de céσιο foi, também, utilizado como simulador de rejeito nuclear. Realizou-se a parte experimental, aplicando-se duas metodologias, mistura direta e impregnação, para a incorporação do céσιο e uma metodologia, mistura direta, para a incorporação do chumbo na matriz de sílica pura. Foi possível obter-se um material resistente à corrosão aquosa, através de tratamentos térmicos e do controle de porosidade. Uma comparação de resultados de teste de lixiviação em material convencional com o obtido neste trabalho, ambos relativos à retenção de céσιο na matriz, acena um grande potencial deste material para a incorporação de rejeito nuclear. Os resultados obtidos deixam em evidência a viabilidade de incorporação de um segundo elemento em matriz nanoestruturada, o que amplia as opções de exploração de uma diversidade de materiais compostos. Observou-se que existe um potencial a ser explorado com géis porosos, com função de incorporar elementos indesejáveis presentes em águas mananciais. O universo bem amplo de experimentos que se pode explorar para a

incorporação de rejeitos, em matriz vítrea, é que evidencia a importância de se ter obtido, neste trabalho, uma matriz de sílica com boa resistência à corrosão aquosa e com boa retenção do elemento céσιο. Os valores dos parâmetros de obtenção desta matriz são importantes pontos de partida para a continuação do desenvolvimento de um vidro, obtido a baixa temperatura, com propriedades adequadas para contenção de material radioativo.

## ABSTRACT

Radioactive wastes are produced in all stages of the nuclear fuel cycle, in research centers, hospitals, industries, etc., and show a wide diversity of physical and chemical forms requiring specific managements which basically present three steps: waste immobilization, temporary disposal and final disposing site. Matrix waste form is the first barrier used to avoid the radionuclide release to the environment. Immobilization comprises waste retention into a matrix that gives a final product with good properties concerning permeability, mechanical, thermal and chemical strength. Differing from conventional processing of ceramics in which powders are reacted at high temperatures, the sol-gel process appears as a good alternative for obtention of a waste immobilization matrix because it is based on hydrolysis and condensation reactions in liquid solutions near room temperature. Besides low processing temperature, the sol-gel process has the advantage of flexibility to design the pore morphology, pore mean size and pore size distribution. The purpose of this work is to analyse the applicability of sol-gel process by hydrolysis and condensation of the tetramethyl-orthosilicate to obtain a nanostructured silica vitreous matrix for waste immobilization and incorporation of other materials. Salts such as cesium chloride, lead nitrate and lead acetate were utilized as incorporation elements. Cesium chloride was employed as simulated waste. The experimental part consisted in the use of two methodologies for incorporation into the silica matrix: direct mixture and impregnation of the porous matrix. It was possible to obtain a material for cesium incorporation, simulating radioactive waste, with good properties relatively to water corrosion. For this purpose the Product Consistent Test was employed. It was also possible to incorporate a second element into the silica matrix, opening a wide field for developing composites materials. A large potential can be associated with porous gels that can extract elements from contaminated water. The large set of experiments which can be brought about to obtain a matrix with good cesium retention, evidences the importance of the results achieved in this work.

# 1. INTRODUÇÃO

A vida em uma sociedade industrializada tem seus riscos. O curioso é que muitos acreditam que ações governamentais possam eliminá-los a qualquer custo. Para se ter uma idéia, atrás da comercialização de um hambúrguer nos USA, existem 41.000 regulamentos, 200 estatutos e mais de 161.000 casos de corte acionados por consumidores [1].

O padrão de vida e o nível de industrialização de um país estão intimamente relacionados com o consumo de eletricidade, trazendo riscos inevitáveis à sociedade. Todo o conforto e tecnologia moderna repousam em grandes gastos de energia. Os esforços do homem para alcançar os benefícios oferecidos pela utilização de energia vêm sempre acompanhados de riscos para o meio ambiente e ao próprio homem. A crescente urbanização, que conduz a um acentuado aglomerado de pessoas e os esforços contínuos para melhorar o padrão de vida, levam ao aumento e concentração de diversos tipos de lixos, em geral, bastante específicos em qualidade, quantidade e localização; o urbano, o industrial, o hospitalar, o de instalações nucleares, emissão dos combustíveis fósseis (efeito estufa e chuva ácida) etc. O grande desafio para a sociedade atual e futura é a adequada gerência de todos esses rejeitos gerados.

O reaproveitamento ou reciclagem desses rejeitos, quando possível, permite que recursos naturais não renováveis como os metais, vidros e produtos oriundos do petróleo, como os plásticos, etc., possam ser reutilizados e que matérias-primas possam ser retornáveis às indústrias [2]. Em geral, a estratégia para a redução da quantidade de rejeito segue as seguintes ações: prevenção, reutilização, reciclagem, tratamento e deposição.

Observa-se, no cenário mundial, enorme preocupação em concentrar esforços na área de desenvolvimento de técnicas que têm como principais metas a imobilização de elementos agressivos ao meio ambiente e ao homem e o reaproveitamento de recursos naturais não renováveis. Toda tecnologia voltada para o problema dos rejeitos é importante sob o aspecto ecológico, social, econômico e político. Deve-se, no entanto, ressaltar que a solução para os rejeitos gerados não depende apenas de soluções técnicas mas também da vontade e ação políticas.

O advento dos novos materiais tem conduzido a mudanças significativas nos processos produtivos. É possível obterem-se compósitos interferindo nas propriedades destes

em nível molecular. Assim, com os resíduos urbanos ou industriais ou outro tipo qualquer, começa a ser viável confeccionar diversos tipos de compósitos que apresentam amplas faixas de estruturas e de propriedades. Em compósitos cerâmicos, as matrizes, cerâmicas ou vítreas, são reforçadas com fibras, particulados, “whiskers” etc. [3-6] oferecendo enorme potencial de aplicações em situações onde, por exemplo, é requerida uma redução de peso, uma resistência a alta temperatura ou uma estabilidade ambiental.

Além das questões ambientais, um fator determinante para a melhoria do padrão de vida é a disponibilidade de recursos energéticos.

A geração de eletricidade em larga escala é baseada em um pequeno número de fontes de energia e de tecnologias. A maior parte vem de três fontes principais: combustão de combustível fóssil (75-80%); fissão de combustível nuclear (~5%) e fontes de energia renováveis (18-20%). As três maiores fontes de combustível fóssil são o carvão, o óleo e o gás natural.

A geração de eletricidade a partir de fontes renováveis em larga escala tem sido dominada pelas hidrelétricas. A utilização do vento, da energia solar e biomassa para queima tem sido limitada, embora o desenvolvimento de tais fontes de energia esteja aumentando, podendo, no mínimo, fornecer quantidades significativas de eletricidade ao longo do próximo século.

Das três tecnologias de geração de energia em larga escala, a nuclear e a fóssil produzem rejeitos que requerem um gerenciamento próprio [7]. Ambas podem ser exploradas de maneiras diferentes.

A entrada da energia nuclear como geradora de eletricidade em larga escala ocorreu devido à crise do petróleo. Antes de 1973, o mundo se baseava no consumo de óleo para muitas aplicações energéticas, inclusive para produzir energia elétrica, cujo consumo vinha aumentando até então. Em 1973, mais de um quarto da produção mundial de energia elétrica foi gerada através da queima de óleo combustível. Com a crise mundial do petróleo, países que eram altamente dependentes da importação de petróleo tiveram enorme impacto sobre suas economias, particularmente no setor elétrico onde a geração de energia se baseava na operação de termelétricas a óleo combustível. Houve, então, interesse mundial pela utilização da energia nuclear para geração de energia elétrica, o que levou à construção de vários reatores nucleares.

Após a segunda crise de energia em 1979, o consumo de energia elétrica no mundo continuou a crescer mais que o consumo de petróleo e carvão e mais rapidamente que o consumo de energia primária.

No período de 1973 a 1990, a energia nuclear substituiu a utilização de 17,6 bilhões de barris de petróleo, 26 trilhões de metros cúbicos de gás natural e 2,2 bilhões de toneladas de carvão. Nessa avaliação, não foi suposta a substituição total da energia nucleoeleétrica por centrais térmicas a óleo. Dependendo de cada país, das características de seus sistemas elétricos e das disponibilidades de combustível, a substituição prioritária seria o carvão, a seguir o gás natural e, como última opção, os derivados de petróleo. A Tabela 1.1 apresenta esta avaliação por região [8].

Tabela 1.1 - Combustível não consumido devido à energia nucleoeleétrica (1973-1990).

Região	Petróleo (10 <sup>9</sup> barris)	Gás (10 <sup>12</sup> ft <sup>3</sup> )	Carvão (10 <sup>6</sup> toneladas)
América do Norte	5,2	7,9	1200
Europa Ocidental	7,5	8,1	360
CEI e Europa de Leste (*)	1,5	7,8	270
Resto do Mundo	3,4	2,4	400
<b>TOTAL</b>	<b>17,6</b>	<b>26,2</b>	<b>2.230</b>

(\*) CEI: Comunidade dos Estados Independentes, parte da antiga União Soviética.

Em apenas 30 anos, a energia nuclear aumentou a sua participação na produção total de energia elétrica de um valor extremamente pequeno de 0,1 % para um valor substancial de 17 %. Para se dar a perspectiva deste desenvolvimento importante, a energia hidrelétrica, cuja tecnologia vem sendo empregada há cerca de um século, participa no balanço energético mundial com cerca de 19 %, e as perspectivas de um aumento deste valor são limitadas a nível mundial, o que não é o caso da energia nuclear [8].

Pode-se perceber, então, que, após a introdução comercial da energia nuclear no setor energético, esta já é a segunda maior fonte para a produção de energia elétrica em países industrializados, e a terceira maior fonte a nível mundial, bem próxima da segunda, que é a energia hidrelétrica, conforme mostrado na Figura 1.1.

Na Tabela 1.2 [8], são mostradas a capacidade instalada e a produção total de energia elétrica e a participação da energia nuclear para a geração de energia elétrica.

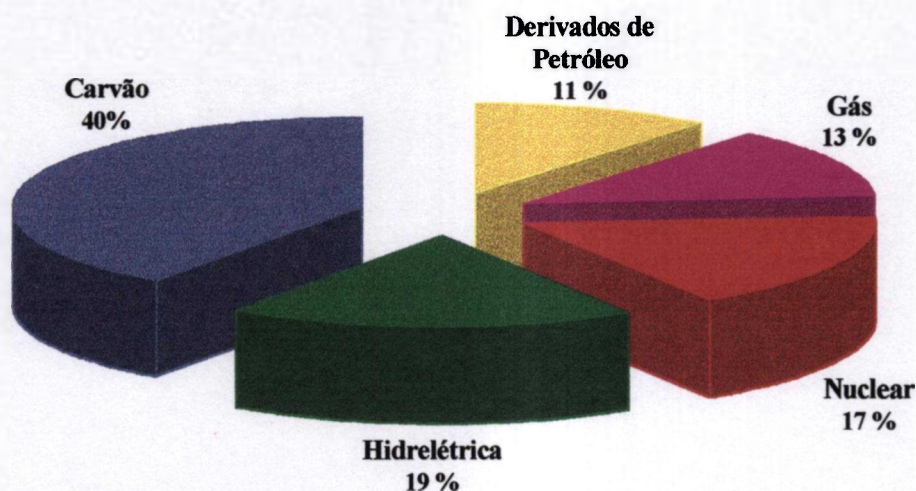


Figura 1.1 - Geração de energia elétrica no mundo.

Tabela 1.2 - Capacidade instalada e produção total de energia elétrica e contribuição da energia nuclear em 1992.

Região	Capacidade Total GWe	Produção Total TWh	Capacidade Nuclear GWe	Produção Nuclear TWh	Participação Nuclear (*) (%)
América do Norte	907	3648	113,6	694,9	19,0
América Latina	173	674	2,2	12,3	1,8
Europa Ocidental	600	2420	120,7	739,8	30,6
Europa Oriental	464	2150	44,0	258,4	12,0
África	77	335	1,8	9,3	2,8
Oriente Médio e Sul da Ásia	176	607	1,7	6,1	1,0
Sudoeste da Ásia e Pacífico	83	344	-	-	-
Extremo Oriente	447	1990	46,6	306,5	15,4
MUNDO	2927	12168	330,6	2027,3	16,7

(\*) Participação nuclear=[geração nuclear (Twh)/geração total (Twh)]\*100.

Fonte: IAEA-PRIS (International Atomic Energy Agency -Power Reactor Information System)

De acordo com as previsões da AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica), realizadas em junho de 1993, a capacidade nucleoeletrica instalada desenvolver-se-á, segundo um cenário pessimista, de 331 GWe existentes em 1992 a 387 GWe em 2010, o que corresponde a um aumento de 56 GWe no período, ou seja cerca de 3,1 GWe por ano, em média. Segundo um cenário otimista, a capacidade instalada atingiria cerca de 503 GWe em 2010, representando um acréscimo de 171 GWe no período, ou seja, 10 GWe por ano.

São várias e complexas as razões para a redução de construção de centrais nucleares. Cita-se inicialmente um decréscimo da taxa de crescimento da demanda de energia elétrica nos países industrializados em consequência da diminuição do crescimento econômico. Há, também, um aumento das preocupações do público com relação à energia nuclear, levando a cancelamentos ou atrasos de construção de usinas nucleares e a revisões de programas de expansão.

Há fortes sinais de que se inicia maior aceitação pelo público da energia nuclear nos dias de hoje. Uma das razões é a crescente preocupação sobre o aquecimento do planeta, devido ao efeito estufa e à ocorrência de chuvas ácidas provocadas pela geração de energia elétrica a partir de combustível fóssil. A outra razão se deve a um maior esclarecimento sobre energia nuclear junto à opinião pública.

Os aspectos ambientais da indústria nuclear como um todo, incluindo a produção de energia elétrica e toda a indústria do ciclo do combustível associada, se comparam favoravelmente com as alternativas existentes para a produção de energia elétrica em larga escala. A energia nuclear tem desempenhado um papel importante para a proteção do meio ambiente a nível mundial.

Experiências de vários países no que se refere a impactos positivos da energia nuclear sobre o meio ambiente demonstram que ela apresenta várias vantagens, quando comparada a centrais térmicas convencionais.

Desde 1973, devido ao uso da energia nuclear, foram evitadas as emissões, para o meio ambiente, de 13,4 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, 109 milhões de toneladas de dióxido de enxofre e 48 milhões de toneladas de óxidos de nitrogênio [8].

Uma tonelada de urânio retirada de uma jazida de minério é capaz de gerar energia em forma de calor, em um reator térmico, equivalente a 20000 toneladas de carvão. Nas Figura 1.2 e Figura 1.3 são apresentados esquematicamente os ciclos dos combustíveis fóssil e nuclear mais usuais [7].



Os rejeitos provenientes tanto do ciclo do combustível fóssil quanto do ciclo do combustível nuclear são diversos na forma, tipo e quantidade, e podem ser classificados em uma variedade de maneiras. As técnicas usadas no gerenciamento do rejeito nuclear e do fóssil são similares.

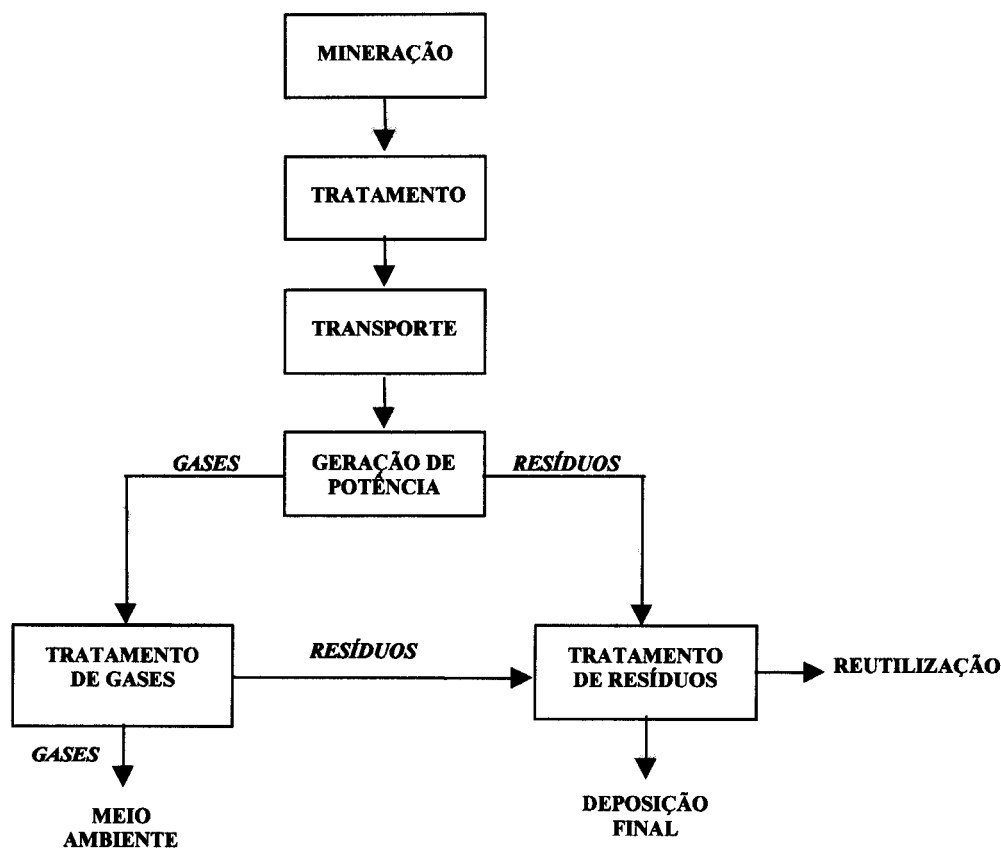


Figura 1.2 - Ciclo do combustível fóssil.

Os rejeitos oriundos da etapa de mineração do carvão são essencialmente similares aos da etapa de mineração do urânio. A mineração do urânio segue geralmente as técnicas adequadas a minério de baixo teor. Os processos de concentração mais comuns são os de lixiviação, de precipitação, de extração por solvente e troca iônica. Nessa etapa, são gerados os maiores volumes de rejeitos radioativos de todo o ciclo do combustível nuclear, os quais são de baixo nível de radioatividade.

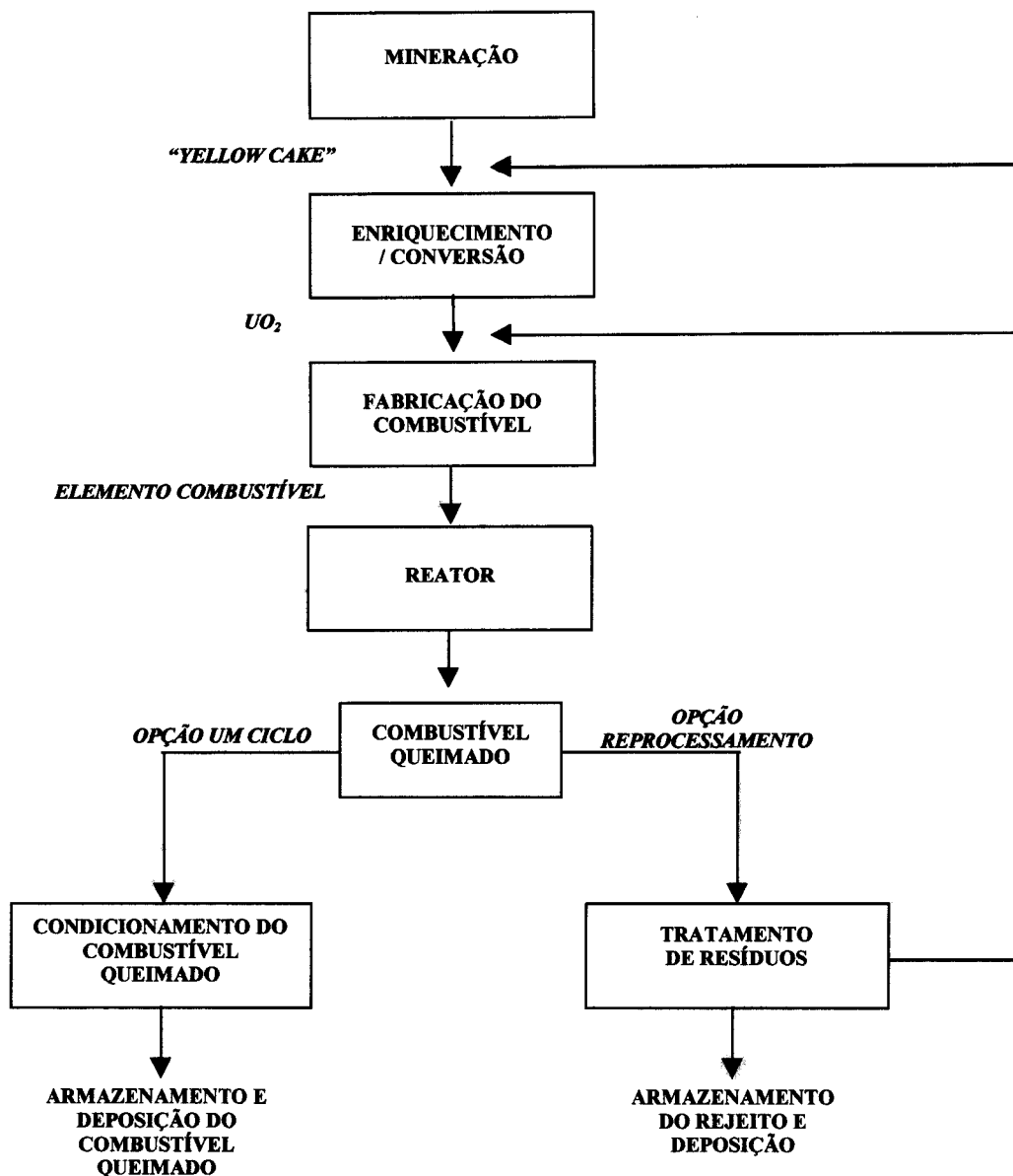


Figura 1.3 - Ciclo do combustível nuclear para um reator do tipo água leve pressurizada.

A quantidade de rejeitos sólidos, que é gerada durante as etapas do ciclo do combustível fóssil, é cerca de 1200 vezes superior à quantidade de rejeitos sólidos gerada no ciclo do combustível nuclear [7].

As usinas de reprocessamento geram rejeitos de baixa, média e alta radioatividade, que, em sua maioria, são rejeitos líquidos aquosos, incluindo também solventes orgânicos, resinas de troca iônica e rejeitos sólidos diversos. Os rejeitos líquidos de alta radioatividade são os de maior importância por conterem mais de 99% dos produtos de fissão não voláteis formados durante a queima do combustível [9].

Durante a operação de um reator de potência, somente uma pequena parte dos elementos radioativos formados é liberada para o refrigerante primário. Os rejeitos produzidos são de baixa e média radioatividade, enquanto a usina fóssil gera produtos de combustão em grandes quantidades [7].

O descomissionamento de uma usina nuclear resulta numa quantidade substancial de rejeitos não radioativos de demolição, similar ao resultante do descomissionamento de uma usina de combustível fóssil.

A mineração e combustão de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade ou outros usos resulta na emissão de uma variedade de rejeitos que podem causar efeitos ambientais em uma área bem ampla. Do ponto de vista ambiental, os rejeitos fósseis mais importantes são os gases de combustão. Geralmente, os impactos ambientais da mineração de carvão são de caráter local, enquanto os impactos ambientais da combustão do carvão podem ter implicações nacionais e mesmo internacionais.

A produção de carvão pode causar problemas ambientais relacionados com a exploração e operação da mineração e necessidade de acondicionar enormes quantidades de resíduos que, além de causar substancial dano à propriedade e à terra, podem poluir a superfície, a água subterrânea, gerar poeira e ruído.

Os resíduos mais poluidores do carvão são as emissões da combustão do carvão. Os gases de combustão contêm óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, particulados e compostos orgânicos. Cada um desses itens atua de alguma forma indesejável no impacto ambiental. Essas formas incluem dano à saúde humana, corrosão de materiais e danos à vegetação. A deposição de ácido, principalmente devido à liberação de óxidos de enxofre e nitrogênio, é agora reconhecida como um sério problema internacional. Isto resulta na acidificação de lagos, riachos e água subterrânea, causando danos à vida aquática, a florestas, a áreas agricultáveis e deterioração dos materiais feitos pelo homem. No caso do CO<sub>2</sub>, há um risco a longo prazo que é a mudança climática global do planeta devido ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

O CO<sub>2</sub> liberado na atmosfera está aprisionado há milhões de anos, ou seja, no seu ciclo geológico natural, ele seria eventualmente liberado talvez daqui a alguns milhões de anos e em taxas bem menores que aquelas provocadas por sua queima. A alteração do ciclo geológico natural do CO<sub>2</sub> pode provocar uma perturbação no planeta de conseqüências imprevisíveis [10-13]. Com isso, pode-se estar alterando o ciclo das eras glaciais, o equilíbrio dinâmico entre os oceanos e a atmosfera, o curso das correntes marítimas e a temperatura da

atmosfera, fazendo que o clima de todo o planeta venha a sofrer drástica transformação. Assim, regiões importantes poderão ser inundadas ou se tornarem inabitáveis, porque passarão a ser ou muito frias, ou muito quentes. A velocidade dessas transformações será a diferença entre um grande desastre econômico e político ou uma variação até mesmo pouco perceptível em larga escala.

Se essas alterações climáticas forem lentas o bastante para permitirem uma acomodação da humanidade, com consequências diluídas em uma escala temporal aceitável, e se elas não tornarem o nosso planeta inabitável, certamente os combustíveis fósseis continuarão a ser utilizados em larga escala nos próximos séculos. Se esse quadro, entretanto, for diferente, sua utilização deverá sofrer sérias restrições nas próximas décadas [11].

Nosso sistema de geração de energia está hoje fundamentado nos combustíveis fósseis. Esse é um forte argumento para que eles continuem competitivos e utilizados em escala crescente por países que demandarão muita energia para impulsionar seu desenvolvimento econômico. Além disso, não há ainda reação organizada sobre as consequências de sua utilização, como acontece com a energia nuclear.

Portanto, caso as evidências sobre as alterações climáticas não sejam perceptíveis para o homem comum e não haja reação pública organizada, os combustíveis fósseis deverão continuar a ser utilizados em escala crescente.

O movimento axiológico, que vitimou a energia nuclear nos países do primeiro mundo deverá ser estendido para outras fontes de energia. Com isso, abre-se nova oportunidade para a energia nuclear, que tem sido colocada como uma alternativa para a proteção ao meio ambiente, porque ela não emite CO<sub>2</sub> para a atmosfera [14,15]. No entanto, seu uso em larga escala implicará no desenvolvimento da tecnologia de reprocessamento, transporte de plutônio através dos oceanos e construção de repositórios para receber os rejeitos radioativos. Se esses fatos forem bem esclarecidos para o cidadão comum, através de técnicos envolvidos na área nuclear e não ficar a cargo das organizações ambientalistas, a tendência é aumentar a aceitação sobre essa alternativa energética [11].

O futuro da energia nuclear dependerá bastante do futuro da utilização dos combustíveis fósseis e da evolução, em escala mundial, da política energética. Caso a utilização dos combustíveis fósseis não sofra restrições sérias devido ao aquecimento do planeta, a energia nuclear deverá apresentar um modesto crescimento ou até mesmo uma redução, causada pela desativação de centrais nucleares antigas. Caso a utilização dos combustíveis fósseis sofra restrições, a energia nuclear deverá tomar o lugar destinado a

novas centrais elétricas. Nesse quadro, mesmo que, no futuro, a energia solar venha a ser utilizada em larga escala, deverá ser observado significativo crescimento das centrais nucleares nas próximas décadas.

Do ponto de vista do gerenciamento do rejeito, a escolha do combustível e do conceito de geração (combustão ou fissão) são extremamente importantes. Essas escolhas é que vão dar origem ao espectro de desafios esperados pelo gerenciamento de rejeitos.

Dentro dessa importante discussão, concentrada nas duas formas de fontes de energia mais adequadas para a utilização em larga escala, observando o lado crucial da questão de geração de rejeitos, é que se busca, na área de materiais, as possíveis soluções técnicas para o acondicionamento e deposição temporária ou final dos rejeitos produzidos.

A tecnologia sol-gel está sendo considerada promissora na obtenção de vidros para a incorporação de elementos radioativos [16,17]. Esse fato deve-se, principalmente, à ausência de poeira durante as etapas de processamento [17], à menor temperatura de trabalho e à obtenção de vidros mais homogêneos com maior capacidade volumétrica de contenção de rejeitos do que os vidros de borossilicato usualmente utilizados [17,18]. Além disso, com esse processo, é possível ter-se um controle das propriedades finais do vidro, atuando nas etapas intermediárias do processamento onde pode-se, por exemplo, alterar a morfologia, o tamanho e a distribuição dos poros presentes na matriz [19].

Uma grande vantagem do processo sol-gel é que ele é aplicável a qualquer sistema, desde que se tenham disponíveis os precursores ou reagentes químicos necessários. Na Figura 1.4 estão hachurados os sistemas em que o processo sol-gel já foi comprovado [20], sendo que o mais estudado é o da sílica.

Na Figura 1.5, é apresentada uma comparação entre as energias estruturais de vidros obtidos por diferentes processos [20]. Comparando-se os processos por fusão e sol-gel (polimérico e coloidal), para uma mesma composição, nota-se que existe grande diferença de energia livre e, assim, uma diminuição acentuada na temperatura de processamento.

Neste trabalho é avaliada a aplicabilidade do processo sol-gel, via hidrólise e condensação do tetrametil-ortossilicato, na obtenção de uma matriz vítrea nanoestruturada visando à incorporação de rejeitos radioativos e de outros materiais. Os sais cloreto de cézio, nitrato de chumbo e acetato de chumbo foram utilizados como elementos de incorporação, sendo que o cloreto de cézio foi também utilizado como simulador de rejeito nuclear. Na parte experimental, adotaram-se duas metodologias, mistura direta e impregnação, para a incorporação do elemento cézio e uma metodologia, mistura direta, para a incorporação do



## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade de obtenção de vidros nanoestruturados pelo processo sol-gel visando a incorporação de rejeito nuclear e outros materiais, via hidrólise e condensação de um alcóxido.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Obtenção de Matrizes pelo Processo Sol-Gel

##### 3.1.1 Introdução

Novos materiais tais como polímeros, semicondutores e supercondutores, cerâmicas avançadas, metais amorfos, compósitos e biomateriais estão surgindo e dando impulso ao desenvolvimento tecnológico, com conseqüências, em geral, de grande alcance. Cada novo composto químico e cada nova liga são materiais que podem potencialmente revolucionar as vidas das pessoas de maneira similar, como ocorreu com o surgimento das primeiras ferramentas de pedra. A Figura 3.1 mostra uma classificação usual dos materiais.

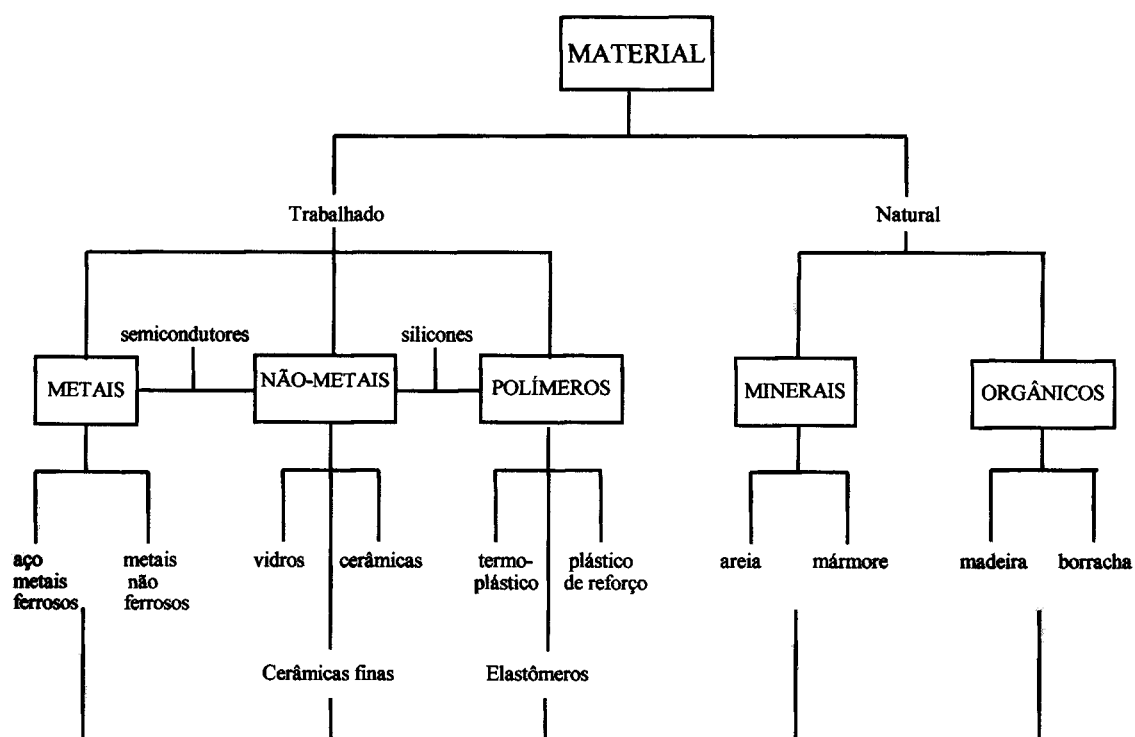


Figura 3.1 - Classificação dos materiais.



No importante contexto de desenvolvimento tecnológico, há grande empenho dos Estados Unidos, do Japão e da Europa em dominar a tecnologia de fabricação de novos materiais, uma vez que esses estão cada vez mais presentes nas atividades do homem. Grande soma de recursos vem sendo investida em pesquisa e desenvolvimento pelos países mais industrializados, como uma estratégia para se garantirem quanto ao desenvolvimento social e econômico.

O avanço tecnológico, na área de materiais, só será possível na medida em que um conhecimento mais amplo das propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos materiais e dos mecanismos, associados ao desempenho desses materiais, for sendo adquirido, através da pesquisa básica. Como as propriedades são dependentes da matéria-prima e da microestrutura do material, busca-se obter um controle mais fino das características da matéria-prima e da microestrutura atuando nos processos em escala molecular. Dessa forma, um domínio do processamento e das técnicas de caracterização faz-se necessário.

Vê-se, pela literatura em geral, que essa pesquisa básica vem sendo realizada em diversas áreas de aplicação, sendo explorada de maneira bastante diversa. Nota-se um esforço enorme para se conseguir um maior controle sobre os parâmetros que mais influenciam nas propriedades dos novos materiais [21,22].

Dos processos que estão sendo explorados para a obtenção de materiais com muitas funções, destaca-se o processo sol-gel. Este processo permite a obtenção de materiais com propriedades superiores às obtidas pelos métodos convencionais, uma vez que variações localizadas na físico-química das superfícies e interfaces podem ser controladas [23].

O processo sol-gel é utilizado na síntese de vários materiais avançados [24-28]. Este método permite a preparação de um sólido na forma de gel à temperatura ambiente a partir da mistura de constituintes em nível molecular. Sais inorgânicos ou compostos orgânicos metálicos são dissolvidos em solventes de tal modo que sóis são formados como partículas inorgânicas finas compostas de ligações metal-oxigênio-metal.

Assim, a obtenção de cerâmicas, vidros e compósitos de várias formas resultam da manipulação molecular e controle das estruturas formadas no estado de sol, como por exemplo, o tamanho e a morfologia das partículas que formam o sol na fase líquida. A partir desse controle é que se torna possível a obtenção de pós, fibras, filmes e monolitos.

O processo sol-gel surgiu em meados do século XIX, com estudos de Ebelman sobre sílica gel [29], com exploração em escala de laboratório. Ebelman sintetizou etil-ortossilicato, que foi convertido em gel e considerado o primeiro precursor para materiais vítreos. Porém

essa descoberta foi ao acaso e não resultou de uma pesquisa sistemática. A inovação de misturar precursores adequados para a obtenção de vidros e materiais cerâmicos parece ter surgido na década de 40, sendo que esse novo desenvolvimento passou a ser denominado processo sol-gel.

O processo sol-gel tem recebido, nos últimos anos, atenção muito grande entre os cientistas da área de vidro e de cerâmica. É esperado que, além de crescer o círculo de pesquisadores interessados na tecnologia sol-gel, o processo seja melhorado e simplificado e que sejam explorados todos os aspectos do processo sol-gel, mesmo que os custos, em princípio, sejam elevados.

Na prática, o método sol gel não está dirigido para competir com as técnicas mais clássicas de fabricação de cerâmicas, mas devido às características peculiares ao processo, esse método fornece um enorme potencial para produzir novos tipos de materiais com propriedades específicas, difíceis ou impossíveis de serem obtidas por métodos convencionais.

Pode-se fazer a seguinte pergunta: o que há de especial no processo sol-gel? Até que ponto ele é economicamente viável? A resposta à questão é a base de qualquer conjectura sobre seu desenvolvimento futuro, segundo Dislich [20]. É através do ganho de informações suportadas pela pesquisa básica que se pode chegar à resposta.

A tecnologia sol-gel abrange diversas áreas, como ilustrado na Figura 3.2, apresentada no trabalho de Dislich [20]. Segundo esse autor, tal tecnologia abrangerá mais áreas de aplicações, ou seja, mais “folhas nascerão na árvore” da tecnologia sol-gel.

As vantagens mais importantes do processo sol-gel [20,23,30] são:

- O método sol-gel torna possível a obtenção de produtos que são praticamente ou completamente não obtíveis por meios clássicos e cujas propriedades são muito desejáveis.
- A alta temperatura requerida pelo método convencional é drasticamente reduzida no método sol-gel, representando:
  - economia de energia;
  - minimização de perdas por evaporação;
  - minimização da poluição do ar (menores perdas por evaporação);
  - ausência de reação com os recipientes levando a uma maior pureza;
  - eliminação de separação de fase.
- A matriz pode ser controlada estruturalmente e é totalmente aberta para incorporação de outras fases.

- Melhor homogeneidade e maior pureza.
- Nas etapas intermediárias pode-se alterar a composição, a densidade, a morfologia dos poros.
- Obtenção de monolitos.
- Facilidade de moldagem em diversas formas próximas à forma final.

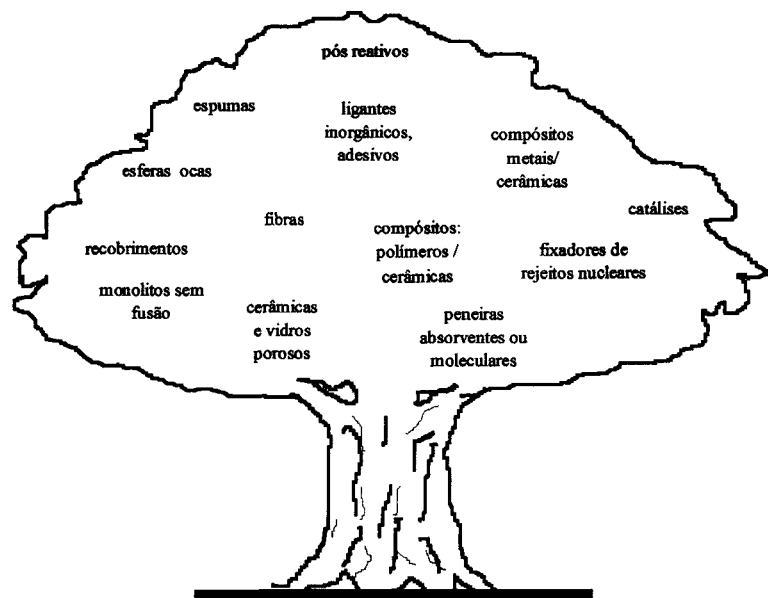


Figura 3.2 - Tecnologia sol-gel [20].

Uma grande vantagem do processo sol-gel é que ele é aplicável a qualquer sistema, desde que se tenham disponíveis os precursores ou reagentes químicos necessários.

Em geral, a economia de energia citada acima é insignificante perto do custo global do processo, ou seja, a princípio não se deve esperar que o processo sol-gel venha a substituir a produção em larga escala de produtos convencionais. No entanto, no caso da fabricação de vidros à base de flúor, para aplicação em laser, tem-se que o custo do processo sol-gel (US\$43,28/g) é menor que o do processo de fusão convencional (US\$188,82/g) [31].

Dentre as desvantagens do processo sol-gel [20,23] além do alto custo, citam-se:

- Grande encolhimento durante o processamento.
- Presença de poros finos residuais.
- Presença de hidroxilas residuais.
- Presença de carbono residual.
- Riscos à saúde devido ao manuseio de soluções orgânicas.
- Longo tempo de processamento.

Vidros porosos têm muitas aplicações tecnológicas tais como membranas de separação, matrizes para impregnação e para compósitos, suporte para catálise, etc. Esses vidros, além de poderem ser obtidos por processos convencionais de fusão, podem ser obtidos pelo processo sol-gel [32-34].

Na obtenção de sólidos porosos a partir do processo sol-gel, pode-se ter um excelente controle do tamanho médio de poros, da interconectividade e da distribuição de tamanhos de poros, atuando em variáveis de processo como: concentração e tipo de catalisador, tipo de precursor, temperatura de gelação, procedimentos de secagem e estabilização etc.

A síntese de vidros pelo método sol-gel está sendo ativamente investigada em muitos laboratórios. Na Tabela 3.1 (apresentada na referência [35]) são mostrados exemplos de sistemas binários e ternários envolvendo  $\text{SiO}_2$  que foram explorados para obtenção de sílica vítrea pelo processo sol-gel.

Tabela 3.1 - Exemplos de sistemas binários e ternários estudados envolvendo  $\text{SiO}_2$  para obtenção de sílica vítrea pelo processo sol-gel.

Sistemas	
<i>binário</i>	<i>ternário</i>
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2, \text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	$\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-SrO}$	
$\text{SiO}_2\text{-CaO}$	
$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	

Tem-se mostrado, no caso da obtenção de vidros, que, quando todas as possíveis diferenças em composição são consideradas, o vidro totalmente denso produzido pelo processo sol-gel é indistinguível do obtido por processos convencionais. Isto é devido ao fato de que, durante a sinterização, os processos de relaxação são suficientemente rápidos para eliminar as diferenças estruturais presentes no xerogel ou aerogel [24].

O processo sol-gel é essencialmente atrativo para a produção de componentes que requerem altas temperaturas de fusão. Com o processo sol-gel, por exemplo, o vidro de sílica pode ser obtido com temperaturas próximas de  $1000^{\circ}\text{C}$ , ao invés de cerca de  $2000^{\circ}\text{C}$  no processo convencional. A baixa temperatura de sinterização reduz os riscos de contaminação e a perda de componentes mais voláteis.

Pode-se comparar a dificuldade de se obterem vidros homogêneos pelo processo convencional, tomando-se, por exemplo, componentes necessários à obtenção de vidros que diferem enormemente em volatilidade ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e cuja massa resultante, após a fusão, tem elevada viscosidade. Neste caso, uma mistura eficiente dos constituintes é difícil e, em geral, é necessário fundir novamente a mistura original várias vezes até que se consiga alcançar uma homogeneidade adequada na composição requerida. Isso, por sua vez, aumenta a chance de contaminação das paredes dos cadinhos, particularmente a altas temperaturas ou durante repetidos procedimentos de moagem.

A maior parte dos estudos sobre a técnica sol-gel, com relação à obtenção de vidros, é relativo a sílica, e os resultados obtidos até aqui são excelentes. Entretanto a obtenção de géis multicomponentes pelo processo de hidrólise e condensação de alcóxidos é menos favorável. A diferença na velocidade de hidrólise de vários precursores alcóxidos pode introduzir micro-heterogeneidade em vidros, quando vários formadores de vidro estão presentes. Quando a sílica é introduzida na forma de alcóxidos ou colóides e também outros componentes como sais inorgânicos (ex. nitratos, acetatos), as reações finais ocorrem apenas após a decomposição térmica dos sais. Variações na composição muitas vezes ocorrem durante a secagem e a sinterização, especialmente durante a evacuação hiper-crítica do solvente [24].

Um espaço intensivo em pesquisa foi necessário para melhorar significativamente os diferentes estágios da tecnologia sol-gel. Diferenças na reatividade de vários componentes que levam a heterogeneidades foram atenuadas ou por pré-hidrólise de componentes mais lentos ou por quelação de componentes mais rápidos [24,36].

O uso de um solvente para aumentar a miscibilidade da mistura alcóxido-água pode ser substituído pela irradiação ultrassônica. Trabalhos mostram que a irradiação ultrassônica melhora a homogeneidade de sistemas multicomponentes e acelera as taxas de gelificação [24,37].

### 3.1.1.1 *Perspectivas do Processo Sol-Gel*

Em termos gerais, os objetivos industriais podem ser divididos em três grupos [24]:

- Melhoria nos processos de fabricação já existentes (otimização);
- Adição de valor ao produto existente (valorização);
- Criação de um novo produto (inovação).

A inserção da tecnologia sol-gel na indústria ainda está bem restrita. A obtenção de vidros, nas suas mais diversas formas, ainda é tipicamente mais barata pelo método convencional. No entanto, lentes óticas de  $\text{SiO}_2$ , com qualidade superior e sem a etapa de polimento, estão sendo obtidas em escala semi-industrial. O método de preparar tubos de  $\text{SiO}_2$  ou placas de compósitos  $\text{SiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  em que uma matriz de  $\text{SiO}_2$  é obtida via alcóxido e, em seguida, preenchida com particulados de  $\text{SiO}_2$ , ainda não está presente na indústria [24]. Atualmente, as aplicações industriais do processo sol-gel estão concentradas na área de recobrimentos [24,25]. A produção de fibras com composições de refratários é atrativa. Fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  estão disponíveis comercialmente como também grãos abrasivos, ferritas e os particulados que se utilizam na moldagem de monolitos.

Existe grande potencial do processo sol-gel agregar valor em várias áreas tais como a de recobrimento em vidros planos, a de obtenção de pós (para recobrimento), a de produção de fibras cerâmicas e a de formação de filmes magneto-ópticos [38].

Cabe ressaltar, que não é suficiente o produto obtido pelo processo sol-gel ser competitivo. Deve-se ter, também, vantagens substanciais que sejam interessantes para a indústria assumir o risco de troca de processo. É importante lembrar que o processo sol-gel não é um produto e sim um meio de obtenção de uma variedade de diversos tipos de produtos. Assim, segundo [24,39], as frentes de trabalhos com o processo sol-gel tendem a dirigir-se para:

- demandas específicas de determinados produtos,
- associações com outros materiais obtidos por outros métodos [40], agregando valores significativos ao produto final,
- aplicações em que o processo ofereça vantagens únicas como o controle da química de superfície em nanopartículas ou a obtenção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

Na área de pesquisa sobre o processo sol-gel as seguintes tendências têm sido identificadas [24]:

- diversificação de aplicações;
- crescente interesse em materiais híbridos;
- preponderância na geometria de filmes finos em detrimento de monolitos.

Há enorme interesse na fabricação de materiais com porosidade nanométrica e com estabilidade química para serem utilizados em ambientes hostis, materiais importantes na tecnologia de separação de gases onde os métodos convencionais não se mostraram adequados.

Em algumas aplicações recentes tem-se trabalhado com o gel de sílica como matriz hospedeira de componentes opticamente ativos, como também bioativos. Estudos de encapsulamento de proteínas, enzimas e biomoléculas em matrizes inorgânicas têm mostrado que as características químicas e a funcionalidade bioquímica desses elementos têm sido conservadas [24,25,41,42].

Prevê-se, portanto, que o processo sol-gel possa contribuir significativamente em áreas como tecnologia de informação, tecnologia de meio ambiente e de biotecnologia.

### ***3.1.2 Método sol-gel***

As descrições abaixo serão mais concentradas na sílica e no método de hidrólise e condensação de um alcóxido, porque além da maior parte dos estudos com o processo sol-gel ser relativo a sílica, empregou-se este método no trabalho experimental desenvolvido aqui.

Em geral, o processamento sol-gel é dividido em dois métodos:

- método I: gelação de uma solução coloidal;
- método II: hidrólise e condensação de um alcóxido.

No método I, por exemplo, dispersões coloidais de  $\text{SiO}_2$  são preparadas e em seguida desestabilizadas, através de tratamentos químicos e/ou térmicos, produzindo géis que se interconectam formando uma rede tridimensional aberta de partículas semi-rígidas, contendo grandes quantidades de líquido intersticial.

No método II, compostos metal-orgânicos são hidrolisados e polimerizados [35,43], gerando espécies poliméricas que crescem e se aglomeram levando à formação de uma extensa rede tridimensional, contendo grandes quantidades de líquido intersticial.

Os géis coloidais apresentam estruturas mais grosseiras, com tamanho de partículas e poros relativamente grandes (50-500 nm), enquanto os poliméricos apresentam estruturas mais finas, com tamanho de partículas e poros menores (1-4 nm) [35,43].

O processo sol-gel se divide, basicamente, nas seguintes etapas:

- formação de um sol;
- gelação;
- envelhecimento;
- secagem;
- estabilização;
- sinterização/densificação.

Essencialmente, no processo sol-gel os reagentes reagem a baixas temperaturas para formar um sol e em seguida um gel, o qual é secado e densificado. Após a obtenção do sol, a solução pode ser vazada em diferentes tipos de moldes, ou seja, pode-se moldar o gel numa forma final desejada, sendo essa uma grande vantagem do processo sol-gel, como citado anteriormente. A Figura 3.3 apresenta esquematicamente as etapas de obtenção de vidros pelo processo sol-gel.

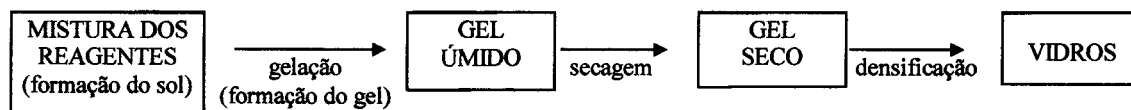


Figura 3.3 - Esquema do processo sol-gel para obtenção de vidros .

Na etapa de gelação, as partículas elementares interconectam-se na presença de uma fase líquida intersticial. Se a solução for à base de água, têm-se os chamados hidrogéis ou aquogéis e se for à base de alcóxidos, têm-se os alcogéis.

Após a etapa de gelação, vem a de envelhecimento, que é importante na formação da textura dos géis úmidos. Tanto na etapa de gelação quanto na de envelhecimento, tem-se a atuação de mecanismo de polimerização. Esse mecanismo atua, aumentando a conectividade da rede de gel produzida pelas reações de condensação, o que leva à formação de sóis e de géis (Figura 3.4), e que, segundo Zarzycki et al. [35] pode ser dividido em três estágios:

- polimerização de monômeros para formar partículas primárias;
- crescimento de partículas;
- ligação das partículas em cadeias formando uma rede.



As reações de polimerização ocorrem essencialmente pela condensação de grupos silanol (Si-OH) e atuam na formação de partículas primárias, no crescimento delas e na formação de ligações entre partículas.

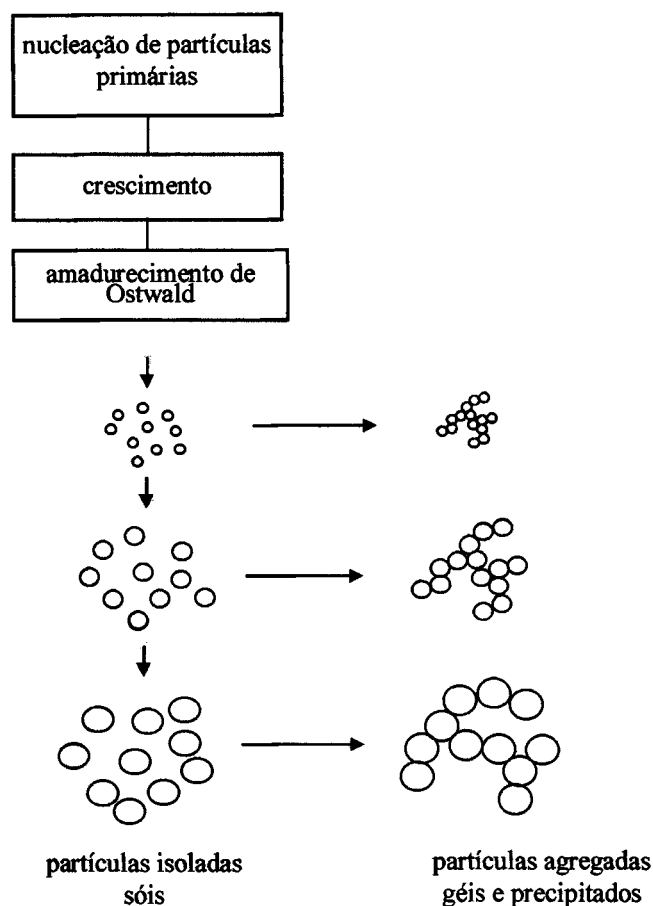


Figura 3.4 - Polimerização.

Em soluções aquosas, o ácido silicílico é estável a 25 °C por longos períodos de tempo, se sua concentração for menor que 100 ppm. Para concentrações maiores, o monômero polimeriza por condensação formando dímeros e espécies com maiores pesos moleculares (oligômeros).

Para pH acima de 2, a taxa de condensação é proporcional à concentração de íons OH<sup>-</sup> e abaixo de 2 a taxa de condensação é proporcional à concentração de íons H<sup>+</sup>.

O ácido silicílico tem uma forte tendência de formar um máximo de ligações Si-O-Si e um mínimo de grupos não condensados Si-OH, o que resulta, nos primeiros estágios da polimerização, na formação de cadeias poliméricas. Tais cadeias em seguida formam estruturas tipo anel, que se ligam formando polímeros cíclicos e cujas ligações subseqüentes

geram moléculas tridimensionais maiores. As reações de condensação formam estruturas compactas com os grupos Si-OH na parte externa dos condensados.

O crescimento desses polímeros leva à criação de núcleos com tamanhos de ~1 a 2 nm (processo de nucleação) os quais, devido a diferenças de tamanho, crescem através do mecanismo de maturação de Ostwald (ver seção 3.1.2.5).

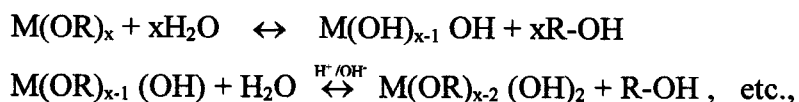
Para pH na faixa de 6 a 10,5, as partículas de sílica ficam carregadas negativamente e se repelem, crescendo sem agregação e formando um sol estável. Para baixo pH, as partículas têm pouca carga iônica e podem colidir formando uma rede contínua (gel). Esse processo pode envolver partículas primárias de diferentes tamanhos dependendo do valor do pH. É possível desestabilizar um sol alterando o pH da solução provocando a formação do gel através de agregação.

O mecanismo de ligações entre partículas envolve a ligação de duas partículas vizinhas de sílica para formar ligações Si-O-Si. Grupos de Si-OH neutros com Si-O<sup>-</sup> ionizados condensam na superfície das partículas, formando ligações através dos mesmos mecanismos que atuam na formação de partículas primárias [44]. Após as ligações entre as partículas, o fechamento da estrutura de rede se dá pelo transporte de material da parte externa das partículas para os pontos de contato entre elas, por causa de diferenças de solubilidade associadas à curvatura da superfície (ver seção 3.1.2.5).

### 3.1.2.1 Formação do sol e do gel

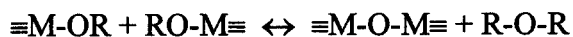
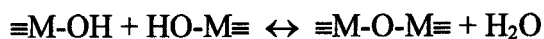
O sol é formado a partir de reações que ocorrem com a mistura dos ingredientes água, alcóxido, solvente (se utilizado) e catalisador. Vários tipos de reações estão presentes, tais como hidrólise, condensação (policondensação), re-esterificação (inverso da hidrólise). Essas reações finais podem ser representadas pelas reações simplificadas, mostradas abaixo, já que as reações intermediárias ainda não são bem conhecidas [45].

Hidrólise:



onde M representa um metal (por exemplo Si, Al, Ti, Pb) e R = C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> o radical alquila. Este radical, por exemplo, pode ser C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> no caso do TEOS e CH<sub>3</sub> para o TMOS.

Condensação:



Pela reação de hidrólise, vê-se que o grupo alquila é substituído pelo hidrogênio formando sílica hidratada, no caso de  $\text{M} = \text{Si}$ , com superfícies internas cobertas por grupos de  $\text{Si-OH}$ , e, ao mesmo tempo, o álcool correspondente.

As reações de hidrólise e policondensação resultam na formação da rede de sílica, sendo que o álcool e a água resultantes das reações permanecem nos poros da rede de sílica. Essas reações iniciam-se em numerosos sítios dentro da solução, a partir da mistura do alcóxido (exemplo TMOS) com a solução aquosa. Quando as ligações  $\text{Si-O-Si}$  são formadas em uma região, elas respondem cooperativamente como um sol [46]. A transição de sol para gel ocorre gradualmente, com um aumento contínuo da viscosidade.

As reações de substituição nucleofílica são influenciadas pelo tipo de catalisador, que pode ser ácido ou básico. O tamanho das partículas do sol e as ligações cruzadas entre as partículas dependem do pH e da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_4$ . Dependendo da quantidade de água e do pH utilizados, pode-se obter estruturas de géis diferentes com formação de diferentes espécies poliméricas, desde cadeias de polisiloxano até partículas coloidais (Figura 3.6). Portanto, a cinética de hidrólise e condensação determinam a estrutura do gel.

### 3.1.2.2 *Gelação*

A gelação (às vezes referida como gelatinização) envolve a nucleação, crescimento e o entrelaçamento de unidades poliméricas para formar uma rede contínua que se estende através de um líquido, incorporando-o. Por causa do acentuado aumento da viscosidade, que acompanha a gelação, esta pode ser considerada um processo de enrijecimento em que uma estrutura num dado estado de polimerização é "congelada" no ponto de gelação [47]. A partir do ponto de gelação, o material passa a ser chamado de gel ou gel úmido. Na prática, esse ponto é determinado como sendo aquele em que a solução polimérica (ou coloidal) não mais desliza pelas paredes do recipiente que a contém. O gel passa então a ser considerado uma estrutura constituída das fases líquida e sólida. A fase sólida será chamada neste trabalho de rede do gel.

A gelação depende tanto do pH quanto da temperatura. Uma das razões da dependência com a temperatura é que a reação desidratação/policondensação entre os grupos silanóis, presentes nas superfícies das partículas do sol, é acelerada com o aumento da temperatura. Outra razão é o aumento da taxa de colisão entre as partículas, o que leva à formação de ligações que formam a estrutura rígida.

Estudos mostram que as cinéticas de reações de hidrólise e condensação podem ser controladas através do pH. A Figura 3.5 mostra o efeito do pH no tempo de gelação, conforme citado em [44], para o caso de silicatos aquosos. Comportamento similar tem sido observado no caso de reações de hidrólise e condensação com alcóxidos de silício [47].

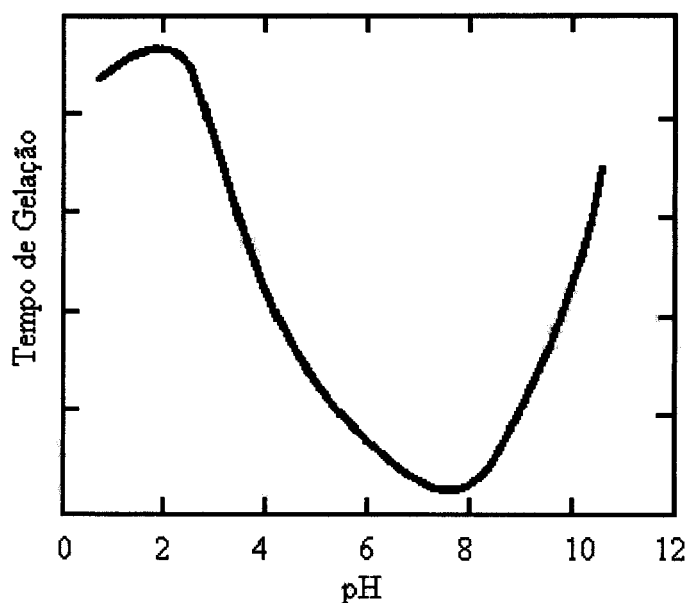


Figura 3.5 - Tempo de gelação em função do pH [44].

As condições de gelação empregadas na preparação de vidros monolíticos, normalmente, consistem na hidrolisação dos precursores alcóxidos com pouca ou muita água em excesso, para baixo e alto pH (~1-9). Essas condições resultam em géis com estruturas intermediárias entre cadeia linear e partículas coloidais.

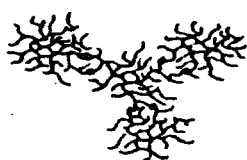
Por exemplo, no caso da sílica, a hidrólise de 1 mol de TEOS com 4 moles de água resulta em um polímero linear ou aleatoriamente ramificado para pH=1 e em uma estrutura polimérica discreta e altamente ramificada para pH=7 (Figura 3.6) [48].

Diferenças na estrutura do gel ocorrem para a mesma adição de água porque, para baixo pH (<~2,5), a hidrólise ocorre por um mecanismo que envolve ataque eletrofílico ao

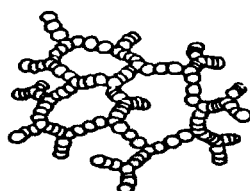
oxigênio do alcóxido. Para pH intermediário e alto ( $> \sim 2,5$ ) a hidrólise e a polimerização ocorrem por um mecanismo envolvendo ataque nucleofílico ao silício [48].



moléculas lineares  
entrelaçadas  
catalisador:ácido



feixes ramificados  
catalisador:base



partículas coloidais

Figura 3.6 - Estruturas de géis [48].

Sob condições ácidas ( $1 < \text{pH} < 3$ ), tanto as reações de hidrólise quanto as de condensação são catalisadas, mas a taxa de reações de hidrólise excede a de condensação resultando em tempos de gelação relativamente longos. Sob condições menos ácidas ( $3 < \text{pH} < 8$ ), a taxa de reações de condensação aumenta e a de hidrólise diminui, resultando num menor tempo de gelação. As taxas de reações de hidrólise e de condensação podem ser aceleradas ou retardadas através da alteração do meio ácido/básico [47]. Pode-se por exemplo, fazer uma hidrólise parcial e em seguida adicionar uma base, aumentando a taxa de condensação. O grau de condensação é limitado pelo número de espécies hidrolisadas [47].

É importante ressaltar que nem sempre o crescimento polimérico resulta na formação de sílica coloidal. A formação coloidal é esperada para hidrólise realizada em excesso de água e pH alto, onde a hidrólise e a polimerização são extensivas e a rede siloxana é solúvel, de forma tal que a despolimerização é também provável [46].

A relação água/alcóxido tem forte influência no tempo de gelação, assim como os tamanhos dos grupos alcóxidos e das moléculas do solvente (ver seção 3.1.2.7).

### **3.1.2.3 Envelhecimento**

A etapa de envelhecimento pode envolver os seguintes eventos: polimerização; crescimento de partículas e transformação de fase. Estes eventos podem ou não ocorrer simultaneamente.

A principal função da etapa de envelhecimento tanto em géis particulados quanto nos poliméricos é aumentar a resistência dos géis antes da secagem, para evitar o trincamento e/ou alterar a estrutura do gel úmido, e subsequente do xerogel.

Estudos [47] mostram que a condensação dos géis continua após a gelação, por causa da grande concentração de grupos silanol. Através da criação de novas ligações (aumento de conectividade), devidas às reações de polimerização, ocorre o aumento da resistência e da rigidez da rede do gel. Três fenômenos podem potencialmente contribuir para isso:

- espécies de silicato podem continuar a interagir com a rede de gel;
- reações de condensação podem continuar causando a sinérese (ver seção 3.1.2.4);
- o fluido do poro pode reagir com a rede do gel, causando a substituição de grupos da superfície e/ou clivagem das ligações siloxanas. Repetidas reações de clivagem das ligações siloxanas formam espécies monoméricas ou oligoméricas chamadas de silicatos solúveis.

A presença de líquidos orgânicos pode retardar o envelhecimento por causa da adsorção de grupos silanol e conseqüente inibição das reações de condensação [47].

### **3.1.2.4 Sinérese**

Sinérese é o encolhimento do gel resultante da eliminação espontânea de líquido dos poros. Esse fenômeno parece ser causado pelas mesmas reações de condensação que levam à gelação [47].

Tem sido sugerido por Scherer, conforme citado em [47], que a contração é devida à tendência de reduzir a área interfacial sólido-líquido do gel. Nesta referência, também, é citado que muitos estudos sobre sinérese têm sido realizados por Kysotskii usando sílica gel obtida por neutralização do silicato com ácido. Mostrou-se, nesses estudos, que a taxa de

encolhimento aumenta com a concentração da fase sólida no gel e que a sinérese apresenta um mínimo no ponto isoelétrico da sílica ( $\text{pH} \approx 2,0$ , ponto em que a carga na superfície é nula). A mesma reação (condensação) é a responsável pela gelação e sinérese uma vez que as taxas de gelação e sinérese são afetadas pelas mesmas condições químicas.

Conforme Brinker et al. [47], a sinérese de géis derivados de alcóxidos é conduzida pelo mesmo tipo de reações de condensação como em sistemas aquosos. A taxa de encolhimento durante a sinérese é mais lenta para géis maiores e depende da composição do líquido que ocupa os poros.

A cinética de encolhimento e a dependência da taxa com a temperatura dependem das propriedades mecânicas e da permeabilidade da rede como também da cinética das reações. A ausência de sinérese em géis, com pequena presença de fase sólida, pode indicar que o baixo módulo da rede é inadequado para expulsar o líquido para fora dos poros a uma taxa apreciável.

### ***3.1.2.5 Crescimento de Partículas (Amadurecimento de Ostwald) e Modificações Estruturais***

O crescimento de partículas, conhecido como amadurecimento de Ostwald, que ocorre a partir da formação de partículas oriundas do mecanismo de nucleação, é um processo de dissolução de partículas pequenas e re-precipitação nas superfícies de partículas maiores que ocorre devido a diferenças de solubilidade. Após a ligação entre as partículas, o processo de dissolução/re-precipitação continua, também, devido à diferença de solubilidade de superfícies com diferentes raios de curvatura, e que pode ser expresso pela equação de Kelvin [49]:

$$R \ T \ \ln S/S_0 = 2 \ \gamma \ V_m \ 1/r \ , \quad (3.1)$$

onde  $S$  é a solubilidade na superfície de raio  $r$ ,  $S_0$  é a solubilidade na superfície plana,  $\gamma$  é a tensão interfacial sólido/líquido,  $V_m$  é o volume molar do sólido,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $r$  é o raio de curvatura.

Nota-se na Equação (3.1) que, quanto menor a partícula, maior sua solubilidade. Em consequência, as menores partículas se dissolvem precipitando-se nas superfícies das maiores partículas. Depressões e pescoços entre partículas têm raios de curvatura negativos de modo que há uma tendência de se acumular material dissolvido nessas regiões. O resultado da

dissolução/reprecipitação é a redução da curvatura da fase sólida: pequenas partículas desaparecem e pequenos poros são preenchidos com material dissolvido, de modo que a área interfacial não produz encolhimento do gel, uma vez que os centros das partículas não se aproximam. Para que isto ocorra, é necessária a remoção de material da região do pescoço (ver Figura 3.7).

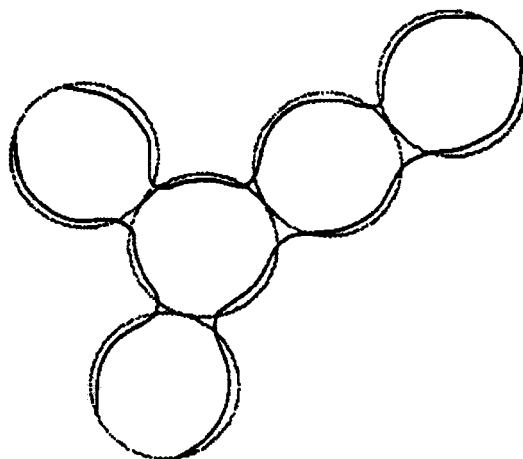


Figura 3.7 - Mudança na morfologia [47].

Embora a maneira mais fácil de visualizar-se o aumento da rigidez da rede de gel seja através do crescimento dos pescoços entre as partículas coloidais, isto é igualmente verdade para géis poliméricos, onde os “clusters” se comportam como espécies discretas.

A contração que ocorre durante a secagem depende da rigidez da rede [48], sendo que esta depende da solubilidade da rede. Se o gel é envelhecido sob condições de alta solubilidade, a rede pode resistir à compressão por forças capilares durante a secagem.

O pH influencia na solubilidade da sílica e na ionização de grupos silanol presentes na superfície, atuando, portanto, no processo de crescimento das partículas e, conseqüentemente, na estrutura de poros.

No caso de géis de sílica, a solubilidade da sílica aumenta para pH muito baixo. O envelhecimento em soluções ácidas fortes pode levar a um aumento do tamanho médio dos poros e conseqüentemente a uma diminuição da quantidade de microporos [47].



### **3.1.2.6 Transformações de Fase**

Vários tipos de transformações de fase podem ocorrer durante o envelhecimento e podem ser aceleradas sob condições hidrotérmicas. Pode, por exemplo, ocorrer:

- a microsinérese, em que a fase sólida separa da líquida, formando grandes bolsas de líquido livre;
- a segregação do líquido em duas ou mais fases (ex. alcóxidos de silício hidrolisados por estabilizadores em que ocorrem regiões isoladas de alcóxidos não reagidos). Quando um gel desse tipo é banhado em água pura, este torna-se branco e opaco devido à segregação de gotas de alcóxidos parcialmente reagidas;
- a cristalização (muitos sóis e precipitados são amorfos, quando formados, mas cristalizam-se durante o envelhecimento em soluções aquosas).

As mudanças estruturais que ocorrem durante o envelhecimento têm um importante efeito na etapa de secagem. A pressão capilar que aparece durante a secagem é proporcional à área interfacial do gel. Se esta área é reduzida pelo crescimento de partículas, a pressão capilar máxima diminui. Quanto mais rígida e forte a rede se tornar, maior será sua capacidade de suportar as pressões capilares, facilitando a obtenção de géis sem trincas.

### **3.1.2.7 Elementos que influenciam no tempo de gelação e nas propriedades físicas dos géis**

Dentre os elementos que influenciam a taxa de crescimento das partículas alterando a solubilidade dessas, citam-se os seguintes: concentração e tipo de solvente, tipo de catalisador, temperatura e concentração de água [50,51]. Abaixo são apresentadas as influências desses elementos nas propriedades físicas dos géis.

#### **3.1.2.7.1 Solvente**

Embora o uso de solvente possa ser substituído pela agitação ultra-sônica para a obtenção de um líquido homogêneo, o solvente é utilizado em muitos sistemas de obtenção de géis [47]. Os solventes mais usados são os álcoois, em geral, contendo o mesmo tipo de radical do alcóxido utilizado.

Mackenzie [52] sugere que a quantidade de solvente perdida, durante a gelação, deva ter significativa influência na densidade do gel, e portanto em sua porosidade e, provavelmente, no tamanho médio dos poros. Mackenzie realizou um estudo sistemático em géis de sílica sobre a influência do tipo de solvente no tempo de gelação e nas propriedades físicas, tais como nas superfícies específicas em géis tratados a 150 °C e 600 °C para diferentes tipos de solventes (diferentes pressões de vapor). A Tabela 3.2 mostra a influência do tipo de solvente nas propriedades físicas dos géis, os quais, na etapa de preparação, tiveram 1% da superfície da solução reagente exposta à atmosfera ambiente.

O tipo de solvente pode, de uma maneira menos pronunciada, alterar também a viscosidade e a tensão superficial da solução.

Tabela 3.2 - Características dos géis de SiO<sub>2</sub> [52].  
(TEOS/H<sub>2</sub>O/EtOH/HCl=1/4/4/0,07)

			Características do Gel			Propriedades Físicas		
compostos de partida	solvente	pressão de vapor a 25°C (torr)	tempo de gelação (h)	volume inicial (cm <sup>3</sup> )	V <sub>gel</sub> / V <sub>inicial</sub> (% vol)	densidade (g / cm <sup>3</sup> )	densidade aparente (g / cm <sup>3</sup> )	superfície específica (m <sup>2</sup> / g)
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	56,7	152	24,0	70	1,59	2,18	169
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	56,7	242	27,7	63	1,59	2,21	180
Si(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	56,7	243	36,0	85	1,30	2,00	773
Si(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	56,7	1	25,0	100	1,17	2,11	605
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	122,0	44	16,5	70	1,56	2,04	385
Si(OCH <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	122,0	108	21	70	1,64	2,19	160
Si(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	122,0	64	29,0	96	1,24	2,01	673
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	19,7	131	24,2	89	1,38	2,09	305
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	19,7	246	28,3	83	1,64	2,12	285
Si(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	19,7	550	37,5	79	-	-	-

### **3.1.2.7.2 Catalisador**

O tipo de catalisador e a sua concentração têm efeito muito grande na velocidade de gelação, nas propriedades físicas e na microestrutura de géis de sílica obtidos via alcóxidos [45-47,53]. O catalisador pode modificar a estrutura da rede sem alterar a composição. As Tabela 3.3 e Tabela 3.4 mostram a influência dos diferentes tipos de catalisadores no tempo de gelação, nas propriedades físicas e na microestrutura, conforme Mackenzie [52]. Nesses resultados a concentração molar foi mantida constante (4 moles de etanol, 4 moles de água, 1mol de TEOS) em um sistema parcialmente fechado mantido a 20 °C. Na Tabela 3.4 também são apresentados os resultados de géis tratados termicamente a 600 °C durante 24 horas.

Segundo Mackenzie, a diferença entre os catalisadores HF, HCl, HI, HBr está associada ao tamanho dos seus ânions. Para os ácidos (Tabela 3.3), as diferenças no tempo de gelação não são explicadas pelas diferenças de pH.

A maneira como o catalisador atua na hidrólise e na polimerização dos géis é um problema complexo e ainda não resolvido. Sabe-se, essencialmente, que a polimerização depende do tipo de catalisador.

### **3.1.2.7.3 Precursores**

É esperado que o tipo de precursor, como, por exemplo, alcóxidos para obtenção de sílica, influencie no tempo de gelação, nas propriedades físicas e na estrutura dos géis.

Alguns resultados obtidos por Mackenzie [52] para géis de sílica, são apresentados na Tabela 3.2 para ilustrar os efeitos do material de partida (reagentes) na preparação de géis de sílica .

Tabela 3.3 - Tempo de gelação [52].

Catalisador	Concentração (mol:TEOS)	pH da Solução	Tempo de Gelação (h)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05*	92
HBr	0,05	0,20	285
HI	0,05	0,30	400
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05*	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	0,05*	106
HOAc	0,05	3,70	72
NH <sub>4</sub> OH	0,05	9,95	107
sem	0,05	5,00	1000

• entre 0,00 e 0,05

Tabela 3.4 - Propriedades de géis para diferentes catalisadores [52].

Catalisador	25°C			600°C			
	Contração Volumétrica (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Contração Volumétrica (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza Vickers
HOAc	84,0	1,32	1,33	-	2,08	2,12	666,5
HCl	81,3	-	-	85,2	2,06	2,12	429
HNO <sub>3</sub>	79,9	1,14	1,16	85,2	1,82	2,02	470
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71,6	-	-	80,0	1,46	2,12	224
HF	78,4	0,54	1,24	82,7	0,71	2,13	75
NH <sub>4</sub> OH	67,8	0,49	1,13	71,7	0,70	2,21	28
sem	87,5	0,95	2,09	-	1,25	2,21	-

### 3.1.2.7.4 Temperatura

Pela natureza das reações envolvidas no processo sol-gel, é óbvio que a temperatura deve ter efeito na taxa de gelação. No entanto, praticamente não existem informações sistemáticas publicadas sobre os efeitos da temperatura na taxa de gelação. Alguns resultados obtidos por Mackenzie são apresentados na Tabela 3.5. A gelação foi realizada em sistema fechado para evitar a perda por evaporação.

Os efeitos da temperatura são reportados por Yamane e Okoma, conforme citado em [52], em experimentos com géis de sílica em sistemas abertos. Verificou-se que as densidades dos géis decresceram de 1,46 g/cm<sup>3</sup> a 54 °C para 0,98 g/cm<sup>3</sup> a 70 °C. Não existe qualquer explicação para esse resultado aparentemente anômalo.

Tabela 3.5 - Efeito da temperatura no tempo de gelação [52].  
(TEOS/H<sub>2</sub>O/EtOH/HCl=1/4/4/0,05 moles)

Temperatura (°C)	Tempo de Gelação (h)		
	HF	HCl	nenhum
4	48,5	1440	-
25	9,2	380	2520
70	0,3	20	27

### 3.1.2.7.5 Concentração de água

A quantidade de água em uma solução sol-gel de alcóxidos e álcool pode ter um efeito muito grande na estrutura e propriedades do gel, como mostrado por Yoldas e Klein conforme citado em [52].

### 3.1.2.8 Secagem

Segundo Zarzycki et al. [35], a etapa de secagem na escala macroscópica pode ser dividida na seguinte seqüência de eventos:

- a) encolhimento progressivo e endurecimento;
- b) desenvolvimento de tensões;
- c) fragmentação.

Durante a secagem, ocorre o encolhimento progressivo e irreversível da rede de gel [54,55]. Tal contração modifica a textura da rede, levando ao aumento da resistência mecânica do gel, o qual vai se transformando em um sólido poroso. Quando a secagem é realizada em condições hipercríticas, a rede não encolhe, produzindo géis de baixas densidades que são chamados aerogéis. Quando a secagem é realizada à pressão atmosférica por evaporação térmica, ocorre o encolhimento da rede e os géis são denominados xerogéis. Em geral, na secagem, ocorrem fraturas na rede devido à tensões induzidas durante o encolhimento não uniforme. Esse é um problema bem conhecido e tratamentos quantitativos são ainda escassos. Assim, a etapa de secagem é de essencial importância para a obtenção de géis íntegros (monolíticos).

As seguintes ações podem ser tomadas para evitar-se a ocorrência de fraturas durante a etapa de secagem:

- aumentar a resistência mecânica do gel através do envelhecimento;
- diminuir as forças capilares;
- eliminar totalmente as forças capilares.

A taxa admissível de secagem é inversamente proporcional à dimensão linear do objeto. Na prática, um considerável tempo de secagem é necessário para preservar a monoliticidade (ou integridade) do gel.

#### 3.1.2.8.1 Análise das causas do trincamento e pressão capilar

A pressão capilar,  $\Delta P$ , desenvolvida através da interface curva com raios de curvatura principais  $R_1$  e  $R_2$  é expressa pela equação de Laplace:

$$\Delta P = \gamma ( 1 / R_1 + 1 / R_2 ) , \quad (3.2)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial.

Para um capilar cilíndrico de raio  $r$  e um líquido com ângulo de molhamento  $\theta$ , a pressão é dada por

$$\Delta P = P_R = 2 \gamma \cos\theta / r . \quad (3.3)$$

A altura  $h$  do capilar do líquido em um capilar vertical de raio  $r$  é determinada pela fórmula de Jurin,

$$h = 2 \gamma \cos\theta / r g (\rho_l - \rho_v) , \quad (3.4)$$

onde  $\rho_l$  e  $\rho_v$  são, respectivamente, as densidades do líquido e do vapor e  $g$  a aceleração da gravidade.

A magnitude das forças capilares depende do tamanho das partículas no sistema que gera tensões, que podem alcançar valores consideráveis. Géis com grandes áreas interfaciais podem desenvolver enormes pressões capilares.

Scherer [54] propôs um modelo microscópico para ilustrar a ocorrência de trincas durante a secagem. A Figura 3.8, para ilustração, mostra dois poros adjacentes de raios diferentes preenchidos com líquido durante o período de secagem à taxa constante. Os meniscos têm o mesmo raio de curvatura para poros de todos os tamanhos (ver Figura 3.8 a). Quando a evaporação começa a ocorrer, primeiro são esvaziados os maiores poros de modo que as desigualdades entre as pressões capilares provocam o aparecimento de tensões capilares (também desiguais), que comprimem os menores poros, causando tensões locais. Se a diferença entre as tensões locais exceder a tensão de resistência elástica da fase sólida ocorrerá o aparecimento de trincas no gel.

No início da secagem, o decréscimo de volume do gel é igual ao volume do líquido evaporado. Existe líquido suficiente para preencher os poros e nenhuma interface líquido/ar está presente, ou seja, não existem forças capilares. Mas, à medida que o volume é reduzido por uma quantidade muito menor que o volume de água perdida, numerosos meniscos são formados nos poros e a redução de volume pode resultar numa deformação elástica do sistema ou, se o sistema for rígido, num colapso.

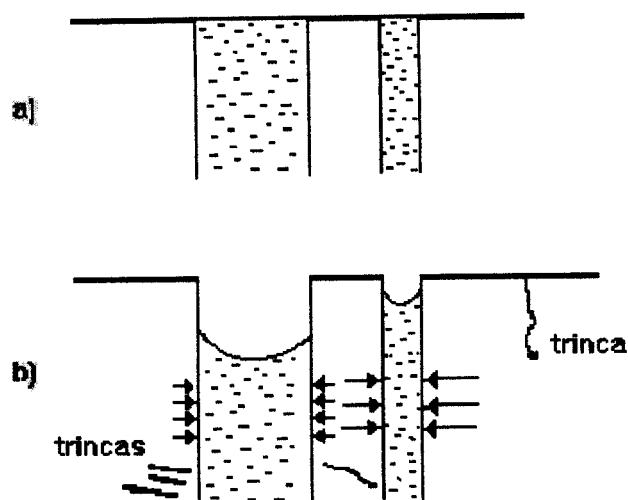


Figura 3.8 - Ilustração do modelo microscópico. a) Meniscos com mesmo raio de curvatura. b) Grandes tensões em poros pequenos levando ao trincamento.

### 3.1.2.8.2 Monoliticidade

O interesse em se obterem géis monolíticos vem do fato de se eliminar a etapa de prensagem antes da sinterização, a qual além de ser uma etapa a mais no processo, pode ser uma fonte de contaminação.

Estudos realizados em laboratórios mostraram que vários parâmetros devem ser otimizados para a obtenção de, por exemplo, aerogéis monolíticos. Os parâmetros mais importantes são:

- a velocidade de aquecimento;
- a proporção da adição de solvente;
- a concentração do precursor e da água de hidrólise;
- a geometria e tamanho da amostra;
- o envelhecimento prévio do gel.

A evacuação hiper-crítica é o único método que permite uma rápida obtenção de grandes monolitos de aerogéis sem o aparecimento de trincas [35].

### 3.1.2.9 Propriedades mecânicas

Em um gel é necessário distinguir entre as propriedades mecânicas da rede (fase sólida que permaneceria, se o líquido fosse retirado) e do gel (fase sólida + fase líquida). Se o gel



está sujeito a uma tensão hidrostática, a deformação é desprezível porque a fase líquida é quase incompressível e suporta a carga. Porém, o módulo de elasticidade da rede seria muito pequeno porque a fase sólida ocuparia uma pequena fração da fase líquida.

Uma deformação súbita em um gel causa mudança na forma mas não no volume, o que fornece uma medida do módulo de cisalhamento da rede. O módulo de elasticidade (módulo de Young) para um gel, só pode ser medido, se a carga for exercida durante um tempo tal que a pressão no líquido caia a zero de forma que a carga seja suportada apenas pela rede. Isso não tem sido levado em consideração em muitos trabalhos publicados na literatura: quando o módulo é medido por ensaio de flexão, este é usualmente reportado como módulo de elasticidade, mas pode ser mostrado [47] que o módulo, que é medido, é o módulo de cisalhamento.

Estudos [47] mostram que o módulo de cisalhamento aumenta a partir de zero no ponto gel, à medida em que novas ligações são formadas. Keesman et al., conforme citado em [47], mostraram que o aumento na taxa do módulo de cisalhamento, após a gelação foi influenciada pelo grau de hidrólise do precursor alcóxido. Isto é compreensível uma vez que a rigidez da rede resulta da formação de novas ligações por condensação de grupos hidroxila. Quanto maior a concentração de Si-OH, mais rápida a reação.

A resistência de aerogéis obtidos de soluções de tetrametil-ortossilicato (TMOS) aumentou de aproximadamente  $10^{-2}$  MPa, quando secos, para 100 MPa, quando densos [57] e a resistência dos géis preparados, a partir de soluções de tetraetil-ortossilicato (TEOS), aumentou de  $10^{-1}$  MPa, quando úmidos, para 20 MPa, quando secos [57].

A resistência de materiais porosos está usualmente relacionada com a carga compressiva sobre a seção reta da amostra, mas outros fatores tais como número de coordenação, raio da partícula, raio do pescoço e forma do poro devem ser considerados. Um exemplo de como é difícil prever o comportamento mecânico em géis é mostrado em um estudo que compara o módulo de ruptura de géis coloidais com géis poliméricos durante o envelhecimento [57]. Enquanto o módulo de ruptura de géis coloidais foi de 0,01 MPa, após duas semanas de envelhecimento, o de géis poliméricos foi de 0,14 MPa, após poucos dias de envelhecimento. Os géis poliméricos mostraram um comportamento elástico que foi atribuído às ligações químicas, e os géis coloidais uma deformação permanente que foi atribuída às ligações por meio de pontes de hidrogênio.

É importante reconhecer que as propriedades mecânicas dos géis são influenciadas pela pressão capilar presente nos poros que contêm líquido. O estudo do comportamento

mecânico dos géis é complicado, visto que as superfícies internas dos xerogéis são mais ou menos cobertas com grupos silanol (Si-OH). Esses grupos resultam das ligações siloxanas da reidratação que levam ao enfraquecimento do gel. Ao mesmo tempo, os silanóis podem preencher poros estreitos e aumentar a rigidez do gel.

### **3.1.3 Estabilização**

Tanto a estabilização térmica quanto a estabilização química são necessárias para permitir que o material possa ser utilizado a uma dada temperatura sem sofrer mudanças estruturais irreversíveis. A etapa de estabilização consiste num tratamento térmico, com temperaturas, em geral, na faixa de 200 °C a 900 °C, usualmente sob atmosfera controlada contendo compostos à base de cloro, os quais reagem completamente com os grupos silanol, formando HCl.

Nessa etapa, ocorre a diminuição da concentração de grupos silanol (Si-OH), presentes nas superfícies dos poros em materiais com grandes áreas superficiais ( $>400 \text{ m}^2/\text{g}$ ), até um nível crítico em que a superfície não se reidrata. Segundo Hench & West [46], quando ocorre a eliminação dos grupos silanol, a superfície do gel torna-se hidrofóbica, não havendo mais adsorção de água livre.

Os mecanismos de estabilização térmica e química estão inter-relacionados, devido às influências nas mudanças estruturais dos grupos silanol e da água quimicamente adsorvida nas superfícies dos poros. A água pode estar presente nos géis de sílica sob as seguintes formas:

- água adsorvida quimicamente (grupos hidroxila),
- água adsorvida fisicamente,
- água livre,
- água estrutural (grupos hidroxila no volume do gel).

A quantidade de água adsorvida fisicamente, presente dentro da ultraestrutura de poros, está diretamente associada ao número de grupos hidroxila presentes nas superfícies dos géis. A minimização da presença de água responsável pela obtenção de géis monolíticos estáveis porosos ou densos, se faz através da secagem, durante a qual são eliminadas a água livre e a maior parte dos produtos voláteis. Mecanismos importantes como a desidratação, a dilatação e a contração de géis de sílica com dessorção ou adsorção de água estão presentes na secagem.

Segundo Hench & West [46], durante as décadas de 50 e 60, vários pesquisadores contribuíram com informações importantes sobre os mecanismos de hidratação e desidratação do sistema sílica/água tais como: a água adsorvida fisicamente (pontes de hidrogênio) e os grupos silanol condensados nas superfícies dos poros começam a ser eliminados a  $\sim 170$  °C; a desidratação é completamente reversível até 400 °C; acima de 400 °C a desidratação é irreversível, devido à densificação e à sinterização. A quantidade de grupos hidroxila (água adsorvida quimicamente) presente na superfície é uma função inversa da temperatura de densificação; o fluxo viscoso ocorre acima de 850 °C, sendo que esta temperatura depende do tamanho dos poros.

Os grupos hidroxila isolados nas superfícies do gel reagem uns com os outros, aproximando partículas e, conseqüentemente, eliminando vazios dentro do gel. Se a água na superfície é incapaz de sofrer dessorção antes do fechamento dos poros, esta fica retida dentro do gel densificado.

### **3.1.4 Densificação/Sinterização**

Na etapa de densificação, os poros presentes no gel seco são eliminados e o material convertido em um vidro translúcido. A força impulsora deste processo é a energia superficial do gel poroso. Há a tendência de diminuir-se a interface, através da eliminação dos poros, sendo essa governada no caso de vidros pelo fluxo viscoso.

A densificação de géis de sílica ocorre na vizinhança de 1000 °C e depende dos raios de curvatura dos poros e das áreas superficiais. O controle da transição gel-vidro é um problema difícil, quando se quer manter a forma inicial do material de partida. É necessário eliminar os gradientes de densidade antes do fechamento dos poros. Durante a densificação/sinterização, ocorre a liberação de impurezas (água, resíduos orgânicos e carbono) e a expansão de resíduos gasosos, contidos em poros fechados prematuramente, pode causar a ocorrência de fraturas.

Pelo menos três características estruturais únicas aos géis contribuem para a elevada energia livre [48]: a área específica criada com a formação de microporos durante a secagem com 30-300 J/g (isto corresponde a 100-1000 m<sup>2</sup>/g de superfície); a polimerização exotérmica dos grupos silanol com uma contribuição de 25-250 J/g e o volume livre adicional, quando comparado com o vidro fundido, o qual é devido à baixa densidade de ligações cruzadas.

A natureza polimérica dos géis têm significativo impacto na cinética de densificação do gel. A baixa densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, maior volume livre reduz a energia de ativação para o fluxo viscoso. Entretanto, se a polimerização e/ou redução do volume livre ocorrem simultaneamente com a sinterização, a viscosidade aparente não é apenas uma função da temperatura, mas também do grau de polimerização do gel [48]. A viscosidade pode aumentar significativamente (mais de 200 vezes), quando a estrutura torna-se, então, similar ao vidro.

Durante a conversão térmica de gel em vidro, o gel seco varia exotermicamente tornando-se mais altamente polimerizado, reduzindo a área superficial e o volume livre.

A faixa de temperatura em que cada um dos mecanismos exotérmicos contribuem para o encolhimento do gel é, provavelmente, dependente das propriedades químicas e físicas tais como: tamanho dos poros, taxa de aquecimento, etc.

Muitos autores, conforme mencionado por Hench & West [46], reportam uma diminuição da área superficial quando a temperatura aumenta, mas certas amostras apresentam primeiro um aumento na área superficial até uma temperatura na faixa de 300 °C a 400 °C, e então decresce com o aumento da temperatura. Esse aumento na área superficial foi atribuído à remoção de água e resíduos orgânicos.

A sinterização observada por vários autores a temperaturas abaixo da temperatura de transição do vidro correspondente, deve-se à presença de uma quantidade significativa de água no gel [46]. Como a viscosidade do gel é dependente da concentração de água, que por sua vez determina o começo da sinterização, a quantidade de água tem uma forte influência no comportamento de sinterização do gel.

A evolução estrutural, durante a conversão gel-vidro, é de difícil quantificação, porque não existe uma estrutura definitiva para o gel. Uma conclusão importante tirada de vários estudos, é que, apesar da maneira complexa com que o gel evolui e se transforma em vidro, após a densificação acima da temperatura de transição do vidro, sua estrutura e suas propriedades tornam-se indistinguíveis das propriedades do vidro convencional [46].

Existem no mínimo 4 mecanismos responsáveis pelo encolhimento e densificação do gel: contração capilar, condensação, relaxação estrutural e sinterização viscosa.

Através de modelos pode-se descrever o mecanismo de sinterização de um gel. A teoria de Frenkel é válida para os primeiros estágios da sinterização, por causa das suas suposições geométricas [47]. O modelo de Scherer [47,58,59] descreve bem os primeiros estágios, bem como os intermediários. Neste modelo, supõe-se que a microestrutura consiste

de poros cilíndricos arranjados em uma estrutura cúbica. Para reduzir a área superficial, os cilindros tornam-se pequenos e espessos. O último estágio da sinterização é representado pelo modelo de Mackenzie-Schuttleworth, o qual só se aplica a sistemas com porosidade fechada e poros com forma esférica, conforme citado em [60].

Há, aproximadamente, 40 anos, Rhines [61] introduziu os conceitos topológicos que permitiram obter informações complementares sobre a estrutura do material e que não são visíveis considerando-se apenas parâmetros métricos. Vasconcelos [62] e Vasconcelos et al. [63] estudaram a evolução estrutural da transição gel-vidro, utilizando, pela primeira vez, conceitos topológicos durante o processo de sinterização. A densificação é o aumento da densidade do material como resultado do decréscimo da fração volumétrica dos poros (parâmetro métrico). Conseqüentemente, essa fração volumétrica tem sido tradicionalmente usada para caracterizar a estrutura do material durante a sinterização.

Em termos topológicos, a sinterização pode ser dividida em 3 estágios considerando-se apenas o número de poros e o genus (número de cortes que é possível fazer em uma forma geométrica sem dividi-la em duas ou mais partes). São esses os estágios: no primeiro, ocorre o crescimento de pescoços, enquanto o número de genus atinge um valor máximo; no segundo, ocorre o decréscimo do número de genus até zero e os poros tornam-se isolados e no terceiro, o número de poros vai a zero enquanto o número de genus permanece igual a zero.

### ***3.1.5 Métodos de controle de porosidade***

Vários métodos de controle de tamanho e distribuição de poros têm sido empregados na obtenção de matrizes pelo processo sol-gel [47,64]: empacotamento de partículas, agregação de fractais, atuação na pressão capilar, tamanho da espécie molecular do ligante orgânico, taxas relativas de condensação e evaporação e sinterização.

No empacotamento de partículas coloidais, criam-se poros cujas dimensões estão relacionadas ao tamanho das partículas coloidais. Partindo-se de uma distribuição monomodal de tamanho de partículas, obtém-se uma distribuição uniforme de tamanho de poros, também monomodal. No empacotamento aleatório, o volume de poros para partículas esféricas corresponde a 33% do volume total, indiferente do tamanho da partícula.

No método de agregação de fractais, os poros são formados pela agregação de sóis poliméricos desde que os “clusters” não se interpenetrem antes da secagem (espécies

discretas) [64]. A adição de polímeros na etapa de mistura dos reagentes, com a conseqüente associação de polímeros durante a gelação e a agregação durante a secagem, faz que sejam criados poros cujos tamanhos dependam do tipo de polímero e do meio ácido/básico da reação. Na secagem, as espécies poliméricas saem deixando o poro vazio.

A pressão capilar está diretamente relacionada com o tamanho do poro, através da equação de Laplace (ver seção 3.1.2.8.1). Variando-se a tensão capilar, pode-se alcançar o tamanho do poro desejado durante a remoção do solvente. Isto pode ser conseguido através de variações na pressão ambiente, na tensão superficial (p.ex. pela adição de aditivos orgânicos), e na composição do solvente.

A natureza dos grupos alcoxi ou do solvente influencia no controle do tamanho de poros, através do tamanho da espécie molecular do solvente ou do ligante orgânico. Em geral, quanto maior o grupo alcóxido, maior o tamanho de poros, ou seja, o poro aumenta no sentido metanol → isopropanol.

Uma maneira de controlar a porosidade é através das taxas de condensação e evaporação do solvente durante a síntese do gel, pelo processo sol-gel via condensação e hidrólise de alcóxidos. Quando a taxa de condensação excede a de evaporação, durante a secagem, o gel tende a ficar com uma maior porosidade. A elevada taxa de condensação aumenta a resistência do gel e limita a quantidade de encolhimento, que ocorre durante a secagem. Quando a taxa de evaporação excede a de condensação, o gel fica mais propenso a encolher, resultando em um material mais denso. A taxa de condensação pode ser controlada por fatores tais como a reatividade do alcóxido, o pH da solução, etc. A taxa de evaporação pode ser controlada por fatores tais como: volatilidade do solvente, temperatura de secagem, tipo de atmosfera, área superficial do gel [59].

Na sinterização, a partir de uma determinada temperatura, ocorre redução do volume de poros e alteração na distribuição de tamanho de poros. Como a cinética de sinterização é regida pela redução da energia interfacial sólido/vapor, esta pode ser alterada, por exemplo, modificando-se a superfície do gel ou a atmosfera ambiente.

## 3.2 Caracterização Estrutural

A estrutura de qualquer material pode ser avaliada através de uma série de conceitos básicos que foram surgindo com a necessidade de se conhecer melhor o desempenho do

material em diversas aplicações. O conjunto desses conceitos formam, hoje, a chamada área da estruturologia [61,65,66], que abrange todos os níveis da estrutura do material, os quais, em geral, são classificados em ordem decrescente de tamanho como: macroestrutura, microestrutura, subestrutura, nanoestrutura, estrutura de arranjo atômico, estrutura atômica e estrutura de partículas subatômicas.

Cada um desses níveis estruturais apresenta peculiaridades e propriedades próprias, que originam diferentes abordagens quanto ao seu estudo. Assim, as partículas subatômicas são geralmente tratadas como ondas eletromagnéticas e os elétrons como ondas e/ou partículas, as estruturas cristalinas são descritas por índices e as estruturas amorfas representadas por arranjos aleatórios de seus componentes básicos, como, por exemplo, tetraedros de sílica. A macroestrutura, por sua vez, apresenta interesse especial na indicação de pistas que levem à elucidação de formas de fratura, de corrosão, etc. Dessa forma, embora os conceitos de estruturologia sejam gerais e de aplicação irrestrita, eles são mais comumente empregados aos elementos estruturais dos materiais nas faixas de tamanho desde a nanoestrutura até a microestrutura. São exemplos típicos de elementos estruturais os grãos, os poros, as partículas de uma segunda fase e as inclusões.

O método da estruturologia, usualmente, consiste na aplicação de quatro pontos: avaliação de propriedades; avaliação da estrutura; obtenção de relações estrutura\propriedades e formulação de mecanismos [66].

Em geral, quanto mais complexo o uso de um material, maior será o número de propriedades necessárias de serem avaliadas para se determinar a sua aplicabilidade ou não.

Uma descrição completa da estrutura de um material envolve a caracterização qualitativa e quantitativa de cada nível estrutural. Dependendo do nível estrutural a ser analisado num determinado tipo de material, existem técnicas experimentais adequadas que baseiam-se ou na observação direta da estrutura (microscopia óptica e eletrônica) ou no uso de raios X ou elétrons para obtenção de imagens indiretas da estrutura. Tais técnicas “ópticas” são vastamente utilizadas na prática, embora não sejam as únicas. Dentre os métodos indiretos de obtenção de informações a respeito da estrutura de um material incluem-se como exemplo:

- adsorção de gases: área superficial; volume de poros; tamanho médio dos poros; distribuição dos poros por tamanho.
- porosimetria a mercúrio: volume, tamanho médio e distribuição de poros por tamanho.
- sedigrafia a raios X : tamanho médio e distribuição de partículas por tamanho.

- picnometria: densidade.

A descrição de uma nanoestrutura, subestrutura ou microestrutura é geralmente feita tendo-se como base os seguintes critérios:

- (1) Identificação da estrutura quanto à sua natureza. Não apenas a composição química deve ser especificada, mas também a forma de arranjo atômico (cristalina ou amorfa). Os componentes cristalinos são descritos, usualmente, quanto ao tipo de reticulado apresentado e a composição química. Os componentes amorfos são descritos, geralmente, quanto à composição química e arranjo molecular (quando presente). Os componentes arranjam-se na estrutura na forma de porções de matéria quimicamente homogêneas denominadas fases. A princípio, as fases apresentam interfaces e são mecanicamente separáveis de outras fases. No caso de materiais amorfos puros, por exemplo, a única interface presente é a superfície externa do material.
- (2) Identificação da estrutura quanto a sua geometria. A descrição geométrica envolve três aspectos distintos: uma descrição qualitativa dos componentes estruturais e características da estrutura, uma descrição quantitativa desses componentes e uma descrição topográfica da estrutura. As características geométricas são descritas por três tipos de propriedades : (a) propriedades métricas; (b) propriedades topológicas e (c) propriedades morfológicas.

As propriedades métricas fornecem as extensões dos elementos estruturais e dependem de sua forma e tamanho. Essas propriedades variam, quando a estrutura do material é torcida, esticada ou comprimida.

As propriedades topológicas são aquelas que permanecem invariáveis quando os elementos estruturais sofrem deformações sob torção, tração ou compressão e não quebram criando novas superfícies. Essas propriedades independem da forma e da dimensão do elemento estrutural e definem a continuidade da estrutura.

Como exemplos de propriedades métricas pode-se citar a fração volumétrica de elementos estruturais ( $V_v$ ) e a área superficial do elemento estrutural por unidade de volume ( $S_v$ ). Exemplos de propriedades topológicas são o número de elementos estruturais por



unidade de volume ( $N_v$ ) e a conectividade de elementos estruturais por unidade de volume ( $C_v$ ).

As propriedades morfológicas, por outro lado, são mais difíceis de serem descritas quantitativamente e, em alguns casos, mesmo uma descrição morfológica qualitativa pode ser complexa. Em muitos casos práticos, conceitos métricos e topológicos são utilizados na descrição da morfologia de uma estrutura.

Além dos aspectos qualitativos e quantitativos referentes às três propriedades geométricas citadas, também aspectos ligados à distribuição espacial (topografia) dos parâmetros geométricos devem fazer parte da caracterização estrutural. Por exemplo, a existência ou não de gradientes estruturais deve ser identificada e descrita.

### ***3.2.1 Descrição da Nanoestrutura de Matrizes Obtidas pelo Processo Sol-Gel***

Durante as etapas de desenvolvimento de um material poroso, uma completa caracterização de microestrutura faz-se necessária. Essa caracterização considera tanto as propriedades métricas quanto as topológicas, abrangendo diferentes níveis dimensionais, os quais dependem das propriedades que se desejam para um determinado desempenho do material.

No caso de caracterização de materiais porosos, os parâmetros mais importantes são a porosidade, a distribuição de poros, a área superficial, a conectividade e a permeabilidade. Esses parâmetros estão associados diretamente à aplicação do material poroso.

O material poroso obtido pelo processo sol-gel é obtido após tratamentos térmicos realizados no gel. Desde que um gel é basicamente um material bifásico, constituído de uma fase sólida não cristalina e de outra constituída de poros, que pode estar preenchida por um líquido ou um gás (exemplo ar), um estudo completo da estrutura do gel compreende:

- uma descrição da estrutura de fase sólida;
- um estudo da textura do material, isto é, da distribuição das duas fases;
- um estudo da interface.

A estrutura do material obtido pelo processo sol-gel depende de importantes parâmetros de processo tais como razão água / precursor, tipo de precursor, natureza do catalisador, temperatura e tempo de envelhecimento, tempo e temperatura de secagem [47].

Para fazer-se uma análise estrutural do material, identificando as fases presentes e sua estrutura, tem-se empregado uma variedade de técnicas tais como espalhamento de raios X,

espalhamento de nêutrons, espectroscopia infra-vermelho, Raman e NMR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM) e elipsometria [67-70].

A indentidade das fases cristalinas presentes é determinada pela técnica de difração de raios X, sendo que a identificação das fases é feita pela comparação dos ângulos de difração obtidos com dados conhecidos para materiais cristalinos.

O estudo da textura (estrutura de poros e da fase sólida) pode ser feito através da avaliação de distribuições de tamanhos das duas fases. Pode-se utilizar, por exemplo, técnica de adsorção de nitrogênio (BET), porosimetria com Hg e picnometria com He, conjuntamente com técnicas de microscopia eletrônica, espalhamento de raios X de pequeno ângulo ou de nêutrons.

Na maioria das vezes, essas técnicas são complementares, ou seja, às vezes é necessário utilizar mais de uma técnica para se obter melhor identificação da estrutura de um determinado material [71-74].

A caracterização da estrutura de poros envolve o acesso a parâmetros como tamanho médio de poros, distribuição de tamanhos de poros, volume de poros, morfologia, conectividade de poros, área superficial, densidade volumétrica e verdadeira, etc. Dependendo do tipo de parâmetro a ser avaliado, pode ser necessário assumir uma forma geométrica para os poros. Todos os vazios são assumidos estarem homogeneamente distribuídos na matriz.

A fase sólida pode ser modelada como uma coleção de partículas, fibras, etc., que podem ser de um único tamanho ou apresentar uma distribuição de tamanhos. A formação de um “cluster” secundário pode ser suposto, o qual se origina da organização hierárquia em um nível ou vários níveis. As ligações entre as partículas (formação de pescoços) podem também ser especificadas como em estudos de sinterização [47].

### *3.2.1.1 Tamanho de poro*

Cada método de determinação da distribuição de tamanhos de poros define o tamanho de poros baseado em um modelo geométrico para os poros que seja mais conveniente à quantidade física medida. O mesmo modelo de poros pode levar a distribuição de tamanhos de poros diferentes dependendo do tipo de experimento utilizado [75].

O procedimento geral consiste em medir alguma quantidade física em função de outro parâmetro físico que está sob controle do experimentador e, portanto, é uma variável no

experimento. Por exemplo, na porosimetria com mercúrio, o volume de mercúrio que penetra na amostra é medido como uma função da pressão capilar imposta ao mercúrio. O tamanho de poro, obtido através do volume de poros, é calculado a partir da equação de Laplace e da suposição de que a estrutura de poros seja constituída de feixes de tubos capilares.

O espaço de poros é representado por uma distribuição de poros de diferentes tamanhos, conforme são interpretadas as medidas de porosimetria com mercúrio e adsorção de nitrogênio. Em alguns sistemas, entretanto, são necessárias informações adicionais como gradiente espacial, tanto de tamanho quanto de conectividade dos poros.

Os métodos mais utilizados para a obtenção da distribuição de tamanho de poros em materiais com poros na faixa de 0,35 nm a 100  $\mu\text{m}$  são os de porosimetria com mercúrio e de adsorção de nitrogênio. A porosimetria com mercúrio cobre a faixa de tamanhos de  $\sim 2$  nm a  $\sim 100$   $\mu\text{m}$  e a adsorção de nitrogênio a faixa de  $\sim 0,35$  nm a  $\sim 10$   $\mu\text{m}$ . Como os géis obtidos neste trabalho abrangem uma faixa de tamanho de poros que pode ser medida por adsorção de nitrogênio, uma descrição mais detalhada deste método é dada a seguir.

### ***3.2.2 Adsorção de nitrogênio***

A adsorção ocorre devido ao desequilíbrio termodinâmico entre o gás ou vapor e a superfície sólida de contato. O equilíbrio é alcançado pela deposição de moléculas de gás ou vapor, ou seja, do adsorvato, na superfície (adsorvente) que leva à formação de camadas de adsorvatos até que o equilíbrio termodinâmico entre o adsorvato e o adsorvente seja alcançado.

No caso de atuarem apenas forças de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, a adsorção é denominada como adsorção física. Com este tipo de adsorção é que trabalham os métodos de determinação experimental do tamanho de poros e da superfície específica.

A relação entre a quantidade de gás adsorvida no equilíbrio e a pressão do gás, a uma temperatura constante, é chamada de isoterma de adsorção. Experimentalmente as isotermas são classificadas em cinco tipos, conforme mostrado na Figura 3.9. As isotermas do tipo I, IV e V estão associadas com a presença de porosidade. A isoterma do tipo I corresponde à presença de microporos, ou seja, poros com tamanho próximo ao da molécula do adsorvato. As isotermas do tipo IV e V são associadas com poros com raios da ordem de 15 a 1000 Å [76].

A adsorção de um gás em sólidos porosos apresenta um fenômeno conhecido como condensação capilar, que é mostrada nas isotermas apresentadas na Figura 3.9 pela ausência do comportamento assintótico da curva próximo da pressão de saturação. Observa-se também em materiais porosos que a curva de isoterma apresenta histerese e que essa histerese se repete em diversos ciclos de adsorção/dessorção. Em geral a presença da histerese é explicada pela condensação capilar [75].

Um grande número de equações teóricas ou semi-empíricas têm sido desenvolvido para descrever as isotermas de adsorção, sendo que, apenas a isoterma do tipo I é mais bem descrita pela equação de Langmuir [76], que considera a adsorção de uma monocamada de adsorvato. Os pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller [76,77] estenderam a abordagem de Langmuir para a adsorção de múltiplas camadas, equação conhecida como equação de BET (ver seção 3.2.2.3), e conseguiram descrever as isotermas do tipo I, II e III. Ambas as equações de Langmuir e de BET são utilizadas para calcular a área superficial do sólido.

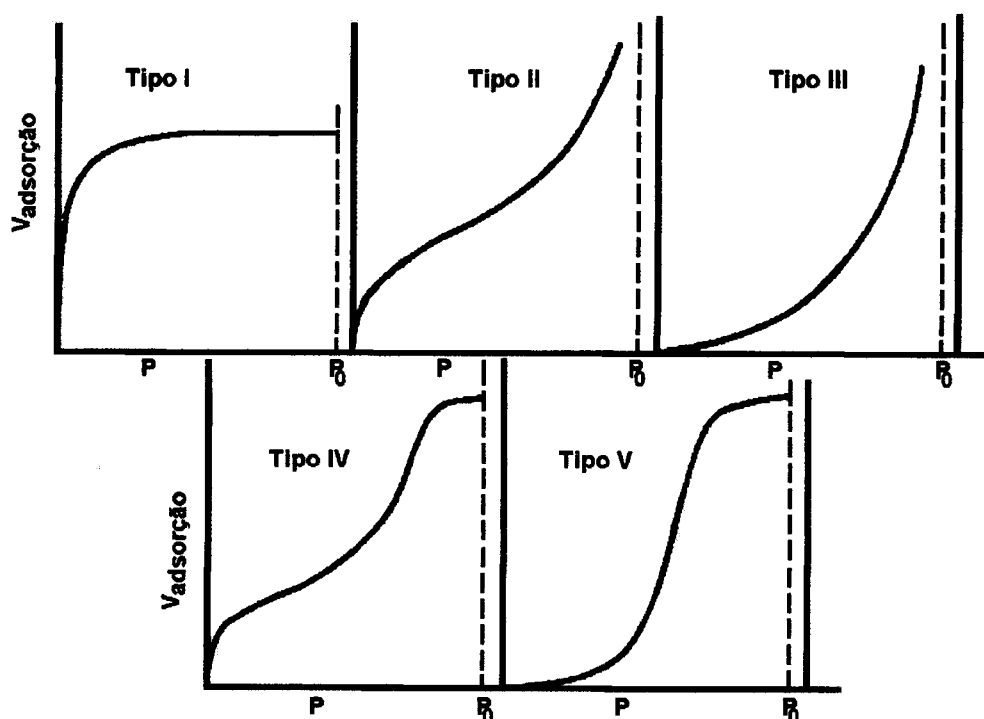


Figura 3.9 - Isotermas de adsorção.

Existem várias teorias que tentam explicar a presença da histerese. Zsigmondy [75] explica a presença da curva de histerese em sólidos porosos, através da diferença do ângulo

de contato na adsorção e dessorção, enquanto Bikerman sugeriu uma explicação em termos da dependência do ângulo de contato com a rugosidade da superfície.

Considerando, um exemplo hipotético, em que um sólido poroso, com todos os poros de mesmo tamanho, é colocado sob vácuo, e em seguida, sob um gás com temperatura abaixo da sua temperatura de condensação de vapor, cuja pressão é aumentada gradualmente, neste caso, obtém-se a isoterma mostrada na Figura 3.10. Nesta figura, tem-se que de O até A o gás é adsorvido por toda a superfície sólida e a forma da curva pode ser explicada pela teoria BET (múltiplas camadas). No ponto A, começa a ocorrer a condensação capilar e a quantidade de líquido adsorvido aumenta a uma pressão constante ( $P''=P_r''$  onde  $P_r''$  é a pressão de vapor do líquido presente nos poros) até o ponto em que o menisco alcança a superfície poro/fase sólida. Entre B e C, a continuação da condensação vai aumentando a curvatura do menisco até que, em C, o menisco fica nivelado à fase sólida, o vapor fica saturado e ocorre a condensação do líquido.

No caso de sólidos porosos com tamanho de poros diferentes (caso mais realístico), os poros pequenos são preenchidos primeiro e os maiores só começam a ser preenchidos após os meniscos dos menores já tiverem ficado nivelados com a superfície poro/fase sólida. Quando o valor da pressão relativa for igual a um (pressão de vapor é igual à pressão vapor de equilíbrio numa superfície plana), a condensação passa a ocorrer na superfície plana. A superfície líquida côncava tem uma pressão de vapor menor que uma superfície plana. Assim, a evaporação ocorrerá primeiro nos poros de maior raio. Nesses sólidos, a seção vertical AB da Figura 3.10 fica oblíqua, conforme mostrado na Figura 3.11. Este comportamento é explicado pela equação de Kelvin [49], expressa da seguinte forma:

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \frac{2\gamma\bar{V}}{rRT} \cos\theta \quad , \quad (3.5)$$

onde :  $P$  é a pressão de vapor de equilíbrio do líquido contido num poro de raio  $r$ ;  $P_0$  é a pressão de vapor de equilíbrio do mesmo líquido sob uma superfície plana;  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido;  $\bar{V}$  é o volume molar do líquido e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e a parede do poro.

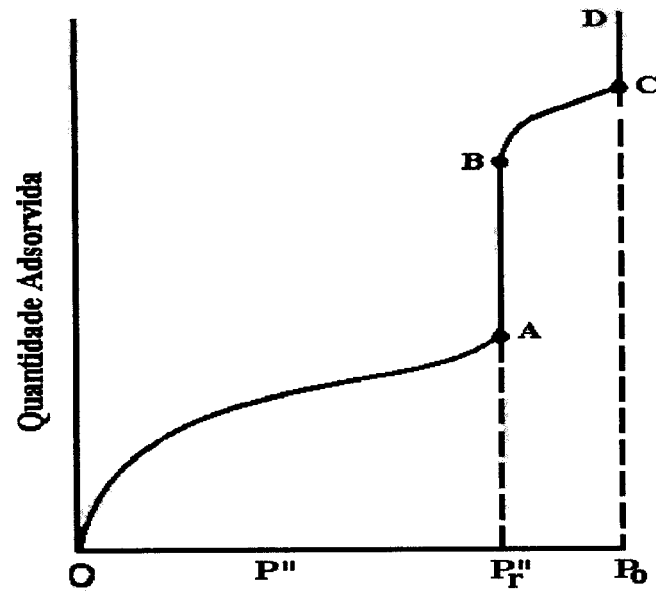


Figura 3.10 - Representação da isoterma para o caso hipotético de material poroso com um único tamanho de poro [75].

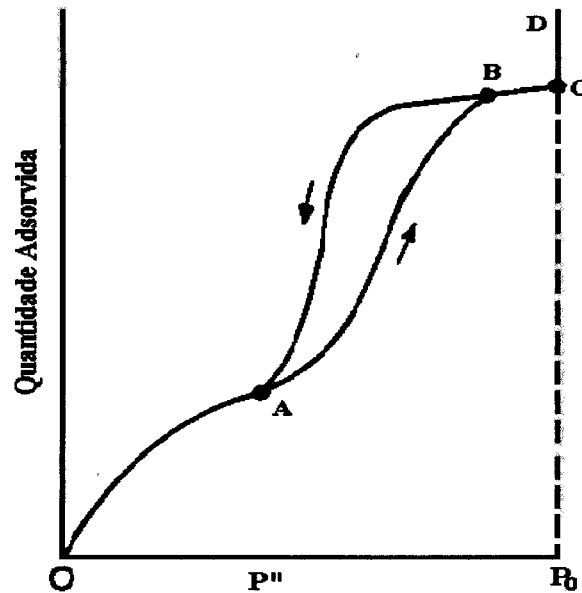


Figura 3.11 - Representação de isothermas para o caso hipotético de material poroso com diferentes tamanhos de poros [75].

### 3.2.2.1 Histerese e estrutura de poros

Os ciclos de histerese geralmente se fecham em pressões relativas iguais a 0,3. Conforme a equação de Kelvin (Equação (3.5)), os raios dos poros correspondendo a pressões relativas abaixo de 0,3 devem ser menores que 15 Å. Nesta faixa de tamanho de poros a validade da equação de Kelvin é questionável por causa das incertezas no volume molar e na tensão superficial.

De Boer [75] idealizou 5 tipos de isotermas para pressões relativas acima de 0,3, às quais ele correlacionou diferentes formas geométricas para os poros. A Figura 3.12 mostra essas curvas de histerese e a Figura 3.13, idealizada por de Boer, exemplos de formas geométricas para o poro. A Tabela 3.6 mostra a associação entre o tipo de histerese e a forma geométrica do poro.

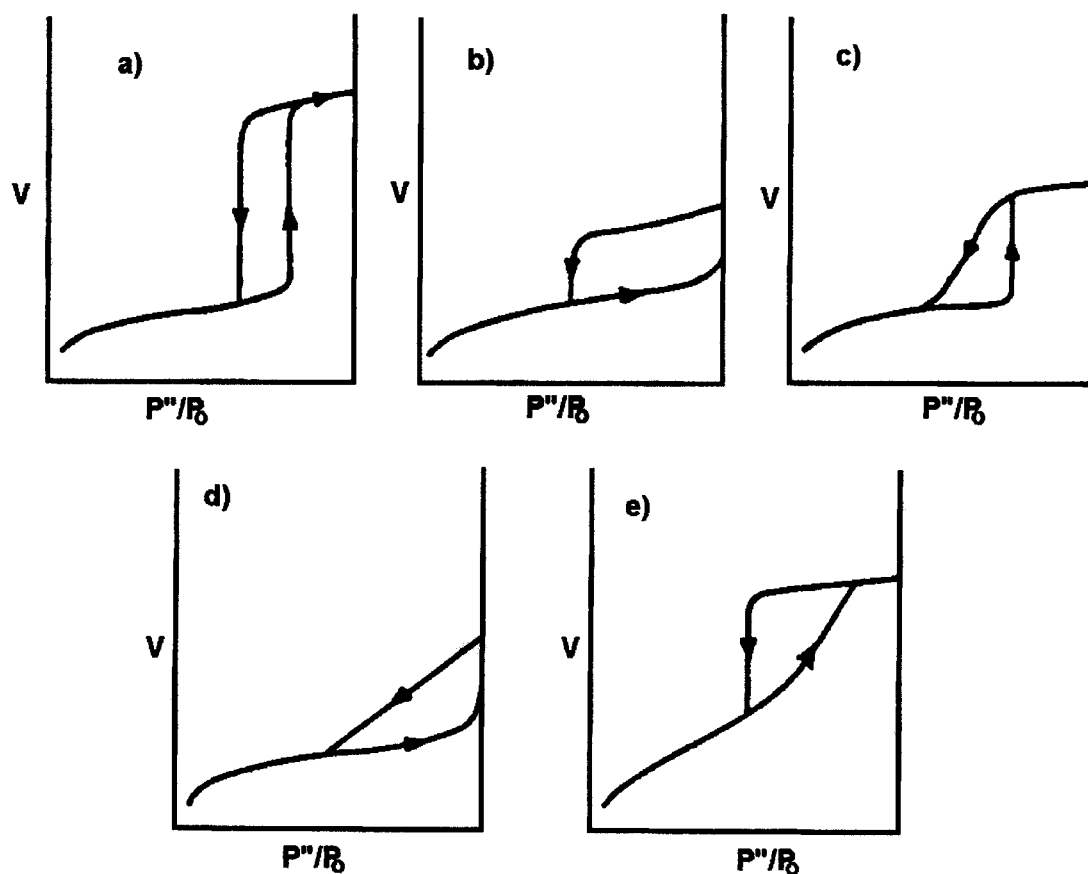


Figura 3.12 - Tipos de histerese propostos por de Boer [75].

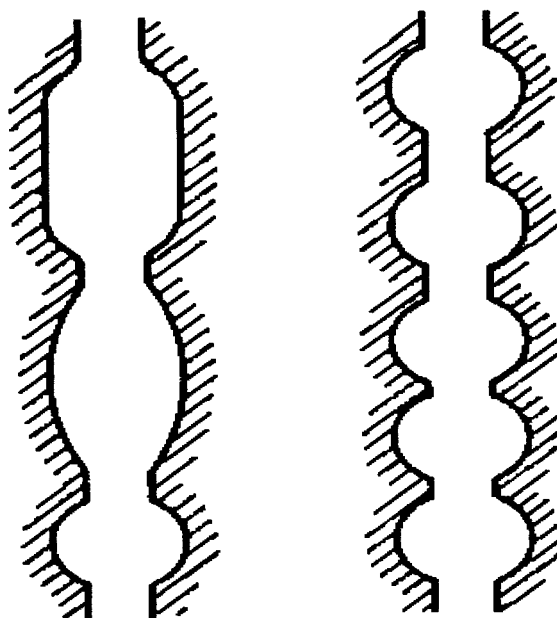


Figura 3.13 - Formas geométricas para poros [75].

Tabela 3.6 - Correlação entre tipo de histerese e forma geométrica do poro segundo de Boer [75].

Tipo de Histerese	Forma Geométrica
a	poros cilíndricos abertos em ambas extremidades
b	poros em forma de fendas entre placas paralelas
c	poros em forma de cunha abertos em ambas extremidades
d	poros em forma de cunha com aberturas estreitas nas extremidades que conectam poros adjacentes
e	poros cilíndricos com maior volume no centro e com extremidades estranguladas

### 3.2.2.2 Distribuição de tamanho de poros

Em geral, os métodos desenvolvidos para o estudo das isotermas de adsorção supõem que os poros têm forma cilíndrica com seção reta uniforme, fechada em uma das extremidades (modelo bem simplificado).



Na obtenção da distribuição de tamanhos de poros, a isoterma de dessorção é utilizada, a não ser em casos em que a geometria considerada para os poros é do tipo “garrafa”. O valor de pressão relativa na dessorção corresponde a uma condição mais estável do adsorvato [76].

Considerando o nitrogênio como adsorvato, o valor do raio do poro  $r_K$ , a uma dada pressão relativa  $P$ , é calculado através da equação de Kelvin, supondo  $\theta = 0$ , da seguinte forma:

$$r_K = \frac{4,15}{\log P/P_0} \quad , \quad (3.6)$$

com  $T=77$  K (temperatura de ebulição do nitrogênio nas condições padrões),  $\gamma=8,85$  erg.cm<sup>2</sup>,  $\bar{V}=34,6$  cm<sup>3</sup>/mol,  $R = 8,314 \times 10^7$  erg/mol K.

Levando em consideração  $t$ , a espessura do filme que se forma nas paredes do poro, o raio efetivo do poro é

$$r_P = r_K + t \quad . \quad (3.7)$$

A avaliação de  $t$  é feita pela equação de Halsey [76] dada por

$$t = 3,54 \left( \frac{5}{2,0303 \log P/P_0} \right)^{1/3} \quad . \quad (3.8)$$

O volume do poro é calculado por

$$V_P = \left( \frac{\bar{r}_P}{\bar{r}_K} \right)^2 \left[ \Delta V_{liq.} - (\Delta t \Sigma S) \right] \quad , \quad (3.9)$$

onde  $\Delta t$  é o decréscimo na espessura do filme (Equação (3.8)),  $\Sigma S$  é área do filme ( $\Delta t \Sigma S$  é a variação no volume do filme adsorvido que permanece nas paredes do poro após a evaporação),  $\Delta V_{liq.}$  é o volume de líquido correspondente a  $\Delta V_{gás}$  (variação do volume de gás adsorvido entre duas pressões relativas sucessivas). Calcula-se o  $\Delta V_{liq.}$  multiplicando-se o número de moles de gás adsorvido pelo volume molar do líquido. Os parâmetros  $\bar{r}_k$  e  $\bar{r}_p$  são os raios médios para duas pressões relativas sucessivas (Equações (3.6) e (3.7)).

A partir da Equação (3.9) pode-se calcular a área superficial dos poros através da seguinte equação:

$$S = \frac{2V_P}{r_p} \quad (3.10)$$

### 3.2.2.3 Medida de área superficial específica

As áreas reais de superfícies sólidas diferem das áreas geométricas, pois as superfícies são irregulares. A área efetiva de uma superfície sólida pode ser obtida a partir de isotermas de adsorção.

Um dos métodos mais utilizados para a avaliação da área superficial é o método BET, devido a sua simplicidade e aplicabilidade a vários tipos de isotermas. A medida é feita a partir da determinação da quantidade de gás adsorvida na superfície do pó. A equação BET [76] pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{P}{W \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{W_m \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad (3.11)$$

onde:  $W_m$  é a massa de moléculas necessária para formar uma monocamada completa;

$W$  é a massa de moléculas adsorvidas;

$P_0$  é a pressão de vapor do adsorvato, por exemplo, do nitrogênio;

$P$  é a pressão de equilíbrio do adsorvato;

$C$  é uma constante de equilíbrio.

A equação de BET tem validade apenas na faixa de valores de  $P/P_0$  de 0,05 a 0,35

[76] em que o gráfico de  $\frac{P}{W (P_0 - P)}$  versus  $P/P_0$  é uma reta. A partir da inclinação e do

intercepto desse gráfico obtém-se o valor de  $W_m$  em função de  $C$ . Quando essa reta é obtida através de vários pontos, o método de se obter o valor de  $W_m$  é chamado de método a vários pontos.

O valor de  $W_m$ , pode, também, ser obtido pelo método a um ponto onde o primeiro termo do segundo membro da Equação (3.11) é feito igual a zero, ou seja, faz-se uma única medida e traça-se uma reta passando pela origem das coordenadas. Isto leva a valores  $W_m$

menores que o medido pelo método a vários pontos. Nos casos em que o valor da constante  $C$  é relativamente alto, o termo  $(C-1)/C$  fica igual a 1 na Equação (3.11) e então o valor de  $W_m$  pode ser calculado da seguinte forma:

$$W_m = \frac{W \cdot (P_o - P)}{P_o} \quad (3.12)$$

O erro relativo introduzido pelo método a um ponto, avaliado pelas diferenças de  $W_m$  obtidos pelas Equações (3.11) e (3.12) não é constante, mas varia com a pressão relativa  $P/P_o$ . Quanto maior a pressão relativa, mais próximos ficam os valores de  $W_m$  obtidos pelos dois métodos, porém a faixa de validade da Equação (3.11) deve ser obedecida.

A precisão da medida obtida pelo método de um ponto pode ser melhorada se o valor da constante  $C$  for conhecido. Neste caso, a simplificação de se anular o primeiro termo da Equação (3.11) não é mais necessária.

O valor da constante  $C$  pode ser calculado, conhecendo-se  $W_m$  pelo método a vários pontos, através da equação

$$C = \frac{1 - P/P_o}{P \cdot W_m / W \cdot (P - P_o) - P/P_o} \quad (3.13)$$

Na referência [78], os autores realizaram medidas da constante  $C$  em uma variedade de amostras, utilizando-se o nitrogênio como adsorvato, e encontraram valores para  $C$  na faixa de 100 a 150, sendo que esta variação não causou erro apreciável na medida.

Conhecido o valor de  $W_m$ , a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$S_{BET} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A}{\bar{M} \cdot g} \quad (3.14)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogrado,  $A$  é a área ocupada pela molécula de adsorvato,  $\bar{M}$  é o peso molecular do adsorvato e  $g$  a massa da amostra.

### 3.2.3 Densidade

A densidade dos corpos sólidos é definida como a relação entre a massa e o volume. Enquanto a massa pode ser medida através de balanças analíticas com elevada precisão, é difícil a determinação do volume com alta precisão.

Dependendo do volume que é tomado no cálculo da densidade, são definidos três tipos de densidades: densidade volumétrica, densidade aparente e densidade verdadeira. Na densidade volumétrica ( $\rho_{\text{volumétrica}}$ ), o volume da porosidade aberta (poros que se comunicam com o meio externo ao material) é subtraído. Na densidade aparente, o volume da porosidade aberta não é subtraído. Na densidade verdadeira ( $\rho_{\text{verdadeira}}$ ) tanto o volume de poros abertos quanto o volume de poros fechados são subtraídos. A porosidade da amostra pode ser obtida através da seguinte relação:

$$\rho_{\text{volumétrica}} = \rho_{\text{verdadeira}} (1 - P) \quad , \quad (3.15)$$

onde P é a porosidade total (fechada+aberta).

Um dos métodos mais utilizados para a determinação da densidade volumétrica é aquele que determina o volume através da pesagem do corpo mergulhado em um líquido baseado no princípio de Arquimedes. Com este princípio trabalham os métodos picnométrico e hidrostático. A diferença básica entre esses dois métodos é que, no hidrostático, o peso da amostra é medido em dois meios diferentes, usualmente, o ar e um líquido e no picnométrico apenas em um meio. Deve-se escolher um líquido de imersão que não danifique a amostra e que dê resultados com maior precisão.

Utilizando-se o método picnométrico com o mercúrio como fluido de imersão, a densidade é determinada pela seguinte expressão:

$$\rho = M \cdot \rho_{\text{Hg}} / M_{\text{Hg}} \quad , \quad (3.16)$$

onde M é a massa da amostra em *gramas*,  $\rho_{\text{Hg}}$  a densidade do mercúrio em  $\text{g/cm}^3$  e  $M_{\text{Hg}}$  a massa de mercúrio deslocada em *gramas*. O valor de cada massa de mercúrio é obtido pelo produto  $\rho_{\text{Hg}} \cdot V_{\text{Hg}}$ , sendo que  $\rho_{\text{Hg}}$  deve ser corrigido em função da temperatura.

### 3.2.4 Conectividade

A conectividade é uma propriedade do volume que está relacionada com a conexão entre os nós e os braços da rede estrutural. O genus é uma propriedade de uma superfície fechada. Segundo Rhines et al. [79], pode-se mostrar que o genus de uma superfície fechada é igual à conectividade dos volumes separados pela superfície. Pode-se dizer que a conectividade é uma medida do número de cortes que um elemento estrutural pode sofrer, sem que haja a criação de novas partes isoladas. Uma conectividade zero de um determinado elemento estrutural significa que não é possível cortá-lo sem separá-lo em duas partes isoladas, e uma conectividade igual a 1 significa que esse pode sofrer um corte, sem que surja uma nova parte isolada e assim sucessivamente.

#### 3.2.4.1 Modelo para avaliação da conectividade

Uma maneira de avaliar a conectividade da estrutura de poros de um material é através da utilização de um modelo geométrico para a estrutura de poros, o qual deve conter os aspectos essenciais da estrutura real. O modelo aqui escolhido foi proposto por Vasconcelos et al. [62]. Neste modelo, são consideradas as seguintes suposições: os poros apresentam geometria cilíndrica; o número de coordenação dos poros para géis secos é igual a 4; todo o volume e toda a área superficial estão associados aos braços da estrutura; os nós representam os pontos em que os braços se encontram. Os volumes dos nós são distribuídos nos volumes dos braços de modo que aos nós não são associados volumes. A Figura 3.14 mostra o modelo cilíndrico para os poros [62].

O modelo de Vasconcelos trabalha com a expressão geral para o genus por unidade de volume ( $G_v$ ) em que o número de braços  $B_v$ , o número de nós  $N_v$  e o número de partes separadas  $P_v$  estão correlacionados da seguinte forma [61,62]

$$G_v = B_v - N_v + P_v \quad , \quad (3.17)$$

onde o sub-índice  $v$  representa o parâmetro indicado por unidade de volume.

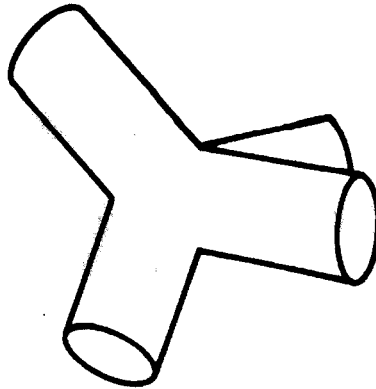


Figura 3.14 - Modelo geométrico de poros.

A avaliação da conectividade (ou genus) pode ser feita baseada nas expressões desenvolvidas por Vasconcelos et al. [62], em que o número de braços por unidade de volume para o gel de sílica seco ( $B_v^0$ ) é dado por

$$B_v^0 = \frac{S_v^3}{16\pi V_v(1-V_v)} \quad , \quad (3.18)$$

onde  $S_v$  e  $V_v$  são, respectivamente, a área superficial sólido-poros por unidade de volume e a fração volumétrica de poros. A Equação (3.18) é utilizada, quando o número de coordenação de poros (número de braços ligados a um único nó) fica na faixa de 2 a 4.

No caso do gel seco de sílica, o número de nós por unidade de volume é dado por

$$N_v^0 = \frac{B_v^0}{2} \quad . \quad (3.19)$$

Como no estágio, em que o gel de sílica permanece seco  $P_v$  é muito pequeno em relação aos demais parâmetros, esse é considerado igual a zero [62]. Substituindo, então, as Equações (3.17) e (3.18) na Equação (3.19), tem-se que a conectividade por unidade de volume (ou genus por unidade de volume) pode ser estimada através da seguinte expressão:

$$G_v = \frac{S_v^3}{32 V_v(1-V_v)} \quad . \quad (3.20)$$

### 3.2.5 Permeabilidade

A permeabilidade de um material sólido é um parâmetro dependente das dimensões dos poros e está relacionada com a capacidade de um material poroso permitir um fluxo de material através de sua matriz. Esse parâmetro pode ser avaliado através de modelos empíricos, baseados na aplicação de leis que governam o transporte de fluido através do meio poroso.

Existem muitos modelos para avaliar a permeabilidade de um meio poroso, nos quais os poros são representados por arranjos geométricos de tubos. Várias formas para a seção transversal dos tubos e possíveis distribuições têm sido consideradas, com suposições de presença ou ausência de constrições e interseções ao longo de seus comprimentos [47].

Uma estimativa bem simples da permeabilidade pode ser feita através da equação de Carman-Kozeny [80], a qual é expressa por

$$K_P = \frac{R_p^2 \cdot V_v}{K} \quad , \quad (3.21)$$

onde  $R_p$  é o raio médio dos poros,  $V_v$  a fração volumétrica dos poros e  $K$ , que em geral é considerada uma constante, depende da porosidade.

Para a avaliação da permeabilidade adotou-se o modelo desenvolvido por Lukasiwicz, citado em [81]. Neste modelo a permeabilidade específica de poros intericiais ( $K_p$ ) é calculada através da Equação (3.21) com as seguintes suposições: o poro apresenta geometria cilíndrica e  $K$  é uma constante igual a 8.

O raio médio dos poros foi avaliado, considerando-se os poros com geometria cilíndrica e de mesmo tamanho. A partir das expressões:

$$S_{BET} = \frac{2 \cdot n \cdot \pi \cdot R_p \cdot L}{m} \quad , \quad (3.22)$$

$$V_T = m \cdot V_P \quad e \quad V_T = n \cdot \pi \cdot R_p \cdot L) \quad ,$$

obteve-se o raio médio dos poros dado por

$$R_P = \frac{2 \cdot V_P}{S_{BET}} \quad , \quad (3.23)$$

onde  $n$  é o número de poros,  $m$  a massa da amostra,  $L$  o comprimento do poro,  $R_P$  o raio do poro,  $V_P$  o volume específico de poros,  $S_{BET}$  a superfície específica e  $V_T$  o volume total de poros.

### 3.2.6 *Análises Térmicas*

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida como uma função da temperatura, sob condições controladas. Há vários métodos que diferem basicamente nas propriedades medidas e na técnica de controle de temperatura. As técnicas empregadas são: termogravimetria (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial por varredura (DSC).

Na análise termogravimétrica, mede-se a perda de massa da amostra, variando-se a temperatura (geralmente a uma velocidade constante) ou o tempo. O principal equipamento para testes de termogravimetria é a termobalança que consiste de um forno elétrico, um sistema de pesagem e de unidades de coleta, análise e interpretação de dados. As curvas obtidas podem apresentar regiões tipo platô, onde o peso da amostra é constante, e degraus indicando perda de peso.

O método termogravimétrico é aplicado ao estudo de reações de decomposição e oxidação e ao estudo de processos físicos tais como vaporização, sublimação e dessorção [82]. Em geral, as informações fornecidas pela análise termogravimétrica são combinadas com as obtidas pela análise térmica diferencial ou pela análise calorimétrica de varredura, pois, por exemplo, uma variação na massa pode estar associada a uma variação no calor de transição.

A análise térmica diferencial é uma técnica que permite acompanhar as transições de fase ou as reações químicas através da determinação do calor absorvido ou liberado. É, especialmente, aplicável ao estudo das transformações estruturais, no interior de um sólido a temperaturas elevadas, onde poucos métodos são disponíveis. Em um aparelho típico de DTA, termopares, em contato com a amostra e com um material de referência, respectivamente, indicam a temperatura de teste e qualquer temperatura diferencial em



conseqüência de transição exotérmica ou endotérmica na amostra como função da temperatura ou do tempo. Com aquecimento constante, qualquer transição ou qualquer reação térmicamente induzida na amostra é registrada como um pico (evento exotérmico), ou uma depressão (evento endotérmico).

Os picos podem estar associados à perda de água adsorvida, à perda de água estrutural, à decomposição de algum composto, à alteração na estrutura cristalina etc.

Na análise por calorimetria diferencial de varredura, mede-se a diferença, no fluxo de calor na amostra de teste e na de referência como uma função da temperatura da amostra teste, na condição de ambas estarem sob um perfil controlado de temperatura. Neste caso, a curva obtida é similar à de DTA, porém, no caso do DSC, tem-se a medida quantitativa da área sob o pico endotérmico ou exotérmico, ou seja, a medida exata da energia fornecida ou liberada pela amostra. Com este tipo de análise, é possível estudar o comportamento de cristalização de um material amorfo em função da temperatura e taxa de aquecimento/resfriamento.

### **3.3 Rejeitos Radioativos**

#### ***3.3.1 Origem dos Rejeitos Radioativos***

Rejeitos radioativos são gerados em todas as etapas do ciclo do combustível nuclear, em centros de pesquisa, em universidades, hospitais, indústrias etc. [83,84]. Eles apresentam grande diversidade tanto na forma física quanto na forma química.

A produção de eletricidade, em centrais nucleares, utiliza o calor produzido pela fissão de átomos de urânio ou plutônio contidos no combustível, por exemplo  $UO_2$  revestido com zircaloy. A maior parte dos nêutrons é utilizada na fissão, mas alguns são capturados pelos átomos de urânio ou plutônio, ocorrendo em seguida o decaimento  $\beta$ , o que leva à formação de actínideos como Am, Cm, Np etc. Após a queima do combustível no reator nuclear, este pode ser armazenado como combustível queimado (opção um ciclo na Figura 1.3) ou reprocessado (opção reprocessamento na Figura 1.3) para a recuperação do urânio não utilizado e do plutônio formado durante a operação da central.

Durante o reprocessamento, o combustível é dissolvido em ácido nítrico e o U e o Pu utilizáveis são separados quimicamente. O líquido resultante não utilizável e as lamas insolúveis contêm apenas uma pequena fração de U e Pu, mas todos os outros produtos de fissão, incluindo os outros actínídeos e alguns produtos de corrosão (Zr, Fe, Ni, Cr etc.) [85]. A composição exata desse rejeito depende da queima, do espectro de nêutrons, duração das paradas do reator, do tempo de armazenagem antes do reprocessamento etc.

### **3.3.2 Gerência de Rejeitos Radioativos**

O gerenciamento de rejeitos radioativos desenvolve e aplica uma série de operações técnicas e medidas administrativas, de modo a assegurar a proteção à saúde humana e ao meio ambiente, tendo como cenário, não só a geração que produz rejeitos como as futuras gerações [7,86]. Portanto, o gerenciamento de rejeitos objetiva minimizar os riscos, satisfazendo a meta fundamental de proteger a esfera da atividade humana e o meio ambiente. As atividades técnicas e administrativas são relacionadas à redução de quantidades, manuseio, tratamento, acondicionamento, armazenamento, deposição dos rejeitos radioativos e minimização dos custos envolvidos.

O gerenciamento do rejeito nuclear inclui basicamente 3 etapas: imobilização do rejeito, armazenamento temporário (para o decaimento dos radionuclídeos a nível desejável) e a deposição final [7,87]. Assim, o processo de imobilização de rejeitos está inserido no sistema de gerenciamento de rejeitos. O rejeito deve ser solidificado em uma matriz estável e depositado em um repositório, como por exemplo, numa formação geológica, para minimizar a possibilidade dos radionuclídeos alcançarem a biosfera.

Em todos conceitos de deposição, está a criação de uma série de barreiras [88,89], contribuindo cada uma para retardar o transporte de radionuclídeo para o meio ambiente. A seqüência dessa série de barreiras apresenta-se da seguinte forma: matriz de contenção, barreiras de engenharia e barreiras geológicas (no caso de rejeitos de alta atividade e longa duração). Assim, a forma vitrificada para o rejeito é uma barreira primária neste sistema. A Figura 3.15 apresenta como ilustração um exemplo, numa forma simplificada, de uma série de barreiras.

A técnica adotada para a deposição do rejeito depende de seu tipo. Uma filosofia mundialmente aceita para os rejeitos de vida longa e de alto nível de radioatividade é a deposição em formações geológicas estáveis e profundas. Para os rejeitos de médio e baixo

níveis de radioatividade, a filosofia de deposição final é menos uniforme. Por exemplo, em países de menor densidade populacional, como nos Estados Unidos, considera-se adequado o aterramento em camadas de solo pouco profundas. Já em países densamente povoados, como a Alemanha Ocidental, considera-se de preferência a deposição de qualquer rejeito solidificado em instalações subterrâneas profundas [7].

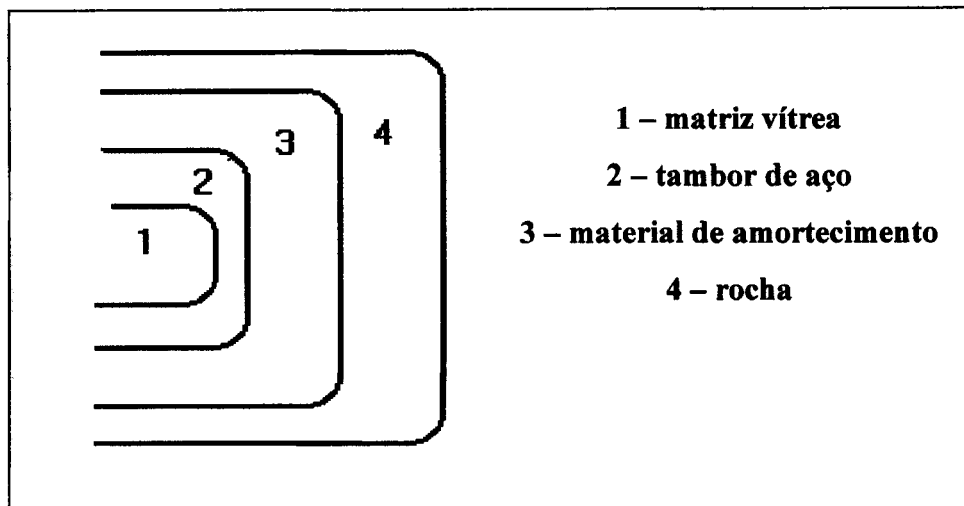


Figura 3.15 - Exemplo de barreiras para os radionuclídeos.

Várias alternativas, como deposição no fundo do mar [90], lançamento no espaço, deposição em camadas de gelo, partição e transmutação, são propostas para a deposição de rejeitos radioativos. Não apresentam, entretanto, segurança ou tecnologia bem desenvolvida.

O gerenciamento do rejeito nuclear é uma etapa crucial para a utilização da energia nuclear.

### ***3.3.3 Tipos de Rejeitos Radioativos***

Em geral, os rejeitos radioativos são classificados em três tipos de níveis (baixo, médio e alto) considerando-se, principalmente, os dois parâmetros seguintes:

- meia-vida ou seja período de tempo necessário para que a metade dos átomos iniciais se desintegrem (a radioatividade é dividida por 4, após duas meia-vidas e continua a reduzir dessa forma);
- atividade específica ou a “força” da fonte radioativa. É o nível de emissão de radiação por unidade de massa de rejeito.

Os rejeitos são distinguidos da seguinte forma: rejeitos radioativos de baixo nível; rejeitos radioativos de médio nível; rejeitos radioativos de alto nível. As Tabela 3.7 e Tabela 3.8 apresentam a classificação dos rejeitos conforme norma nacional CNEN-NE-6.05 [91].

Tabela 3.7 - Classificação de rejeitos emissores beta/gama.

nível de radiação	Estado Físico		
	líquido (C = concentração em Ci/m <sup>3</sup> )	gasoso (C = concentração em Ci/m <sup>3</sup> )	sólido (X = taxa de exposição na superfície em R/h)
baixo	$C < 1$	$C < 10^{-10}$	$X < 0,2$
médio	$1 < C < 10^3$	$10^{-10} < C < 10^{-6}$	$0,2 < X < 2$
alto	$C > 10^3$	$C > 10^{-6}$	$X > 2$

Tabela 3.8 - Classificação de rejeitos emissores alfa.

nível de radiação	Estado Físico	
	líquido (C = concentração em Ci/m <sup>3</sup> )	gasoso (C = concentração em Ci/m <sup>3</sup> )
baixo	$10^{-2} < C < 1$	$10^{-2} < C < 10$
médio	$1 < C < 10^3$	$10 < C < 10^3$
alto	$C > 10^3$	$C > 10^3$

Apesar de se definir os níveis de radiação em termos quantitativos, não existe uniformidade para essa classificação. Certos países adotam critérios diferentes. Essa diversidade se deve em parte ao estado de desenvolvimento da indústria nuclear.

### 3.3.3.1 Rejeitos radioativos de baixo nível (baixa radioatividade)

Rejeito radioativo de baixo nível tem como características principais o baixo nível de radiação e de geração de calor. É gerado, por exemplo, em todas as etapas do ciclo do combustível nuclear, na medicina, na indústria, na fabricação de terras-raras e de fertilizantes de fosfogipso [7], sendo tão radioativo quanto os materiais radioativos que ocorrem

naturalmente. Este rejeito é constituído principalmente de papéis, luvas, vidrarias, ferramentas e filtros contaminados com material radioativo. A maior fonte geradora desse tipo de rejeito é a indústria nuclear.

Em geral, esses rejeitos devem ser condicionados após uma redução prévia de volume. Esta se realiza por técnicas de triagem, incineração quando possível, compactação e fragmentação. Para o acondicionamento, os métodos mais usados são a incorporação em concreto ou betume. Este tipo de rejeito pode ser armazenado em instalações de sub-superfície ou em trincheiras.

### ***3.3.3.2 Rejeitos radioativos de médio nível (média radioatividade)***

Este tipo de rejeito tem como características principais o grau intenso de radiação penetrante (contém atividade beta/gama significativa e baixa atividade alfa), a vida média longa (faixa de 100 a 1000 anos) e o elevado nível de geração de calor, necessitando, então, de blindagem durante o manuseio e transporte. É proveniente também de instalações nucleares, hospitais, centros de pesquisas, universidades e indústrias farmacêuticas. Nesta categoria de rejeito, incluem-se resinas provenientes da operação de reatores, lamas da precipitação química solidificadas, sucatas imobilizada, equipamento, etc.

Esses rejeitos, similarmente aos de nível baixo, devem ter seus volumes reduzidos antes da etapa de imobilização. Esta redução se realiza por técnicas de triagem, incineração quando possível, compactação e fragmentação.

### ***3.3.3.3 Rejeitos radioativos de alto nível (alta radioatividade)***

Este tipo de rejeito tem como característica principal, o elevadíssimo nível de radiação apresentando uma meia vida bem mais longa que os rejeitos radioativos de médio nível. Representam mais de 95% dos radionuclídeos gerados pela indústria nuclear. Este tipo de rejeito apresenta os mesmos tipos de problemas que os rejeitos tóxicos não biodegradáveis, produzidos pela indústria, e é gerado em instalações de reprocessamento do combustível nuclear. O combustível irradiado, cujo reprocessamento não é previsto, é considerado rejeito de alto nível.

Em geral, o rejeito de alto nível, proveniente de usina de reprocessamento, contém ~ 40 elementos diferentes: produtos de fissão, cobrindo a faixa de elementos desde o Ga até o

Dy, produtos de corrosão, oriundos do revestimento de elementos combustíveis (usualmente zircaloy), elementos componentes do aço, oriundos de equipamentos (Fe, Ni, Cr, etc.), alguns actínídeos como Pu, Cm etc. [7,86].

### 3.3.4 Formas de Contenção de Rejeitos Radioativos

A matriz de contenção do rejeito radioativo é a primeira barreira a impedir a saída do radionuclídeo para o meio ambiente. Portanto, dá-se especial atenção à tecnologia de obtenção da matriz para incorporação de radionuclídeos. Como cada tipo de rejeito varia em radioatividade, toxicidade, composição química e geração de calor, diferentes técnicas de imobilização são empregadas.

A imobilização envolve o encapsulamento do rejeito em uma matriz tendo como produto final um sólido com boas propriedades relativas à permeabilidade, resistência mecânica, térmica e química. Vários materiais podem ser utilizados como matrizes, sendo que a escolha depende do tipo, forma física do rejeito e do custo envolvido. Pode-se citar como exemplos de matrizes: cimento, betume, polímero, vidro, cerâmico etc.

A Figura 3.16 mostra alguns exemplos de formas de incorporação de rejeitos ou radionuclídeos em matrizes cerâmicas e vítreas.

Existem dois tipos de imobilização: a reversível e a irreversível. Na reversível a matriz não interage com o elemento incorporado podendo esse ser removido na forma de óxido. Na irreversível, a matriz reage com o elemento incorporado, sendo esse muito difícil de ser removido [93].

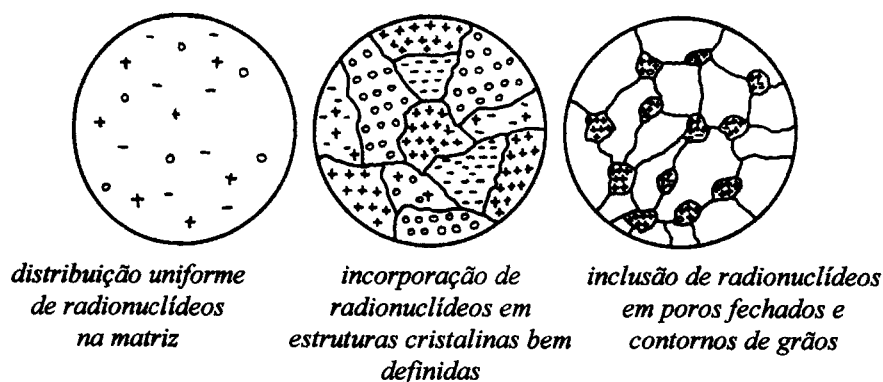


Figura 3.16 - Formas de contenção [92].

As formas de matrizes mais exploradas para contenção de rejeitos de alto nível são a vítrea [94-103] e a cerâmica [104-110]. Entre essas duas formas, o vidro é o material mais investigado, especialmente o vidro de borossilicato, por oferecer uma boa estabilidade de contenção, associada à habilidade de aceitar variações significativas na composição do rejeito [18,95]. Atualmente o vidro está sendo considerado, também, como material incorporador de rejeitos de outros níveis [18,94].

Os vidros de borossilicato são obtidos pela fusão dos óxidos contidos no rejeito que perfazem de 20 % a 35 % do peso do vidro, juntamente com 40 % a 50 % de sílica, de 5 a 10 % de óxido de boro, de 10 % a 15 % de óxidos alcalinos e mais alguns aditivos. A temperatura de fusão fica entre 1050 °C a 1150 °C.

Um processo típico de obtenção dessa forma de contenção é a fusão de uma massa semifluida de lama de rejeito, juntamente com fritas de vidro, em um forno de indução, sendo o vidro vazado em sua forma final em tambores de metal [95].

O objetivo inicial no desenvolvimento do processo de contenção utilizando vidro foi utilizar os equipamentos já existentes na indústria convencional de vidros. Muitas dificuldades surgiram, tais como volatilização de componentes radioativos como o céσιο e rutênio, corrosão e durabilidade do recipiente de fundição, etc. [94].

A redução da temperatura de processamento é importantíssima para diminuir significativamente essas dificuldades. Alguns vidros têm sido desenvolvidos com temperaturas de processamento mais baixas, mas não o suficientemente para eliminar as dificuldades existentes [94].

Dentre as vantagens de se utilizar o vidro como forma de contenção, podem-se citar [94]:

- taxas de liberação extremamente baixas em condições ambientais;
- excelente estabilidade térmica e mecânica;
- potencial de retenção mantido mesmo se o produto é danificado mecanicamente durante o armazenamento e deposição final;
- baixa geração de partículas respiráveis;
- maior poder de contenção, o que reduz os custos de armazenamento e de deposição final;
- maior flexibilidade para acomodar flutuações na composição do rejeito.

Uma forma cerâmica bem explorada é a SYNROC [109,110]. Esta é um material cristalino polifásico de alta densidade, ou seja, é uma rocha sintética que combina três minerais refratários e resistentes à lixiviação ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16} + \text{CaTiO}_3 + \text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), capazes de integrarem os constituintes do rejeito radioativo de nível alto nas suas redes cristalinas. Esta incorporação é efetuada a elevadas pressões e temperaturas (até 25000 psi, entre 1100 °C e 1200 °C).

A variedade de tipos de rejeitos com diferentes propriedades físico-químicas deixa bem claro que não se espera que apenas um tipo de material consiga abranger todo o espectro de rejeitos.

### ***3.3.5 Caracterização de Rejeitos Radioativos***

A matriz de contenção de rejeitos deve ter boas características quanto às estabilidades térmica, química e mecânica, de modo a permanecer indestrutível durante longo período de tempo, sendo bastante difícil provar a estabilidade da matriz a longo prazo. Várias caracterizações e testes de desempenho são realizados e diversos modelos são propostos e utilizados para prever-se o desempenho da matriz de imobilização [111-117]. As principais caracterizações que são realizadas na matriz incorporada com rejeitos radioativos estão listadas na Tabela 3.9.

O termo durabilidade química tem sido usado, convencionalmente, para expressar a resistência oferecida pela matriz incorporada com rejeito ao ataque por solução aquosa e agentes atmosféricos. Todos os vidros se dissolvem em alguma extensão, quando em contato com soluções aquosas. O processo de dissolução é usualmente referenciado como lixiviação. Não existe uma medida explícita para a durabilidade química e, no caso específico dos vidros, esses, usualmente são classificados entre eles, considerando as mesmas condições experimentais. Vários testes de lixiviação têm sido planejados para comparar as taxas de corrosão em vidros com diferentes composições, sob diversas condições padrões [116]. Existem vários métodos cuja escolha depende, principalmente, do campo de aplicação das informações obtidas. Como exemplo, pode-se citar : a avaliação radiológica para a estocagem do rejeito; a comparação de várias matrizes para a mobilização e o estudo dos mecanismos envolvidos no processo de lixiviação. Os métodos mais utilizados são os recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), pela International Standards Organization (ISSO) e pela American Nuclear Society (ANS).



Tabela 3.9 - Caracterizações em matrizes com rejeito nuclear.

Propriedades Físicas	Propriedades Mecânicas	Propriedades Diversas
homogeneidade densidade porosidade distribuição de tamanho de poros permeabilidade	resistência à compressão resistência à tração módulo de elasticidade resistência ao impacto	estabilidade química (principalmente o comportamento à lixiviação) estabilidade térmica estabilidade à radiação

A durabilidade química no meio aquoso, ou seja, a resistência à lixiviação, é a principal propriedade na caracterização de uma matriz, porque é ela que informa qual a capacidade de retenção de radionuclídeos quando a matriz entra em contato com o meio aquoso. O rejeito imobilizado e encapsulado em barreiras de engenharia pode estar sujeito a águas de chuva, de superfície, de lençóis subterrâneos ou a águas marinhas de modo que os radionuclídeos podem retornar ao meio ambiente.

Dentre os vários fatores que influenciam na durabilidade química da matriz incorporada, em contato com solução aquosa, tem-se o tempo de contato da matriz com a solução de lixiviação, a temperatura da solução de lixiviação, a relação entre área superficial da matriz exposta e o volume da solução de lixiviação, natureza da solução de lixiviação, composição da matriz, acabamento superficial, porosidade etc. [115,117-124]. Assim, as reações que ocorrem no vidro em meio aquoso são bastante complexas, governadas por diferentes mecanismos, sobre os quais se sabe muito pouco.

A liberação de radionuclídeos da matriz vítrea pode ser esquematizada na seguinte seqüência: corrosão da matriz; transporte de massa pelas camadas superficiais da matriz (região de difusão, região de precipitação, camada de gel); transporte de massa através das outras barreiras de engenharia e transporte de massa para a barreira geológica.

Todas as matrizes sólidas utilizadas para a contenção de rejeitos radioativos estão sujeitas aos danos por irradiação, através de produtos do decaimento nuclear [102,128]. Os efeitos mais comuns vêm do decaimento  $\alpha$  [102,125-127], em que uma partícula  $\alpha$  com poucos MeV é emitida, causando um recuo no núcleo de  $\sim 100$  keV. Desde que os danos por irradiação possam influenciar na taxa de lixiviação, alguns experimentos têm sido realizados para investigar essa influência. Conforme relatado em [102], em testes de lixiviação em rejeitos simulados, vitrificados, incorporados com emissores  $\alpha$  ( $^{238}\text{Pu}$  ou  $^{244}\text{Cm}$ ), com doses

equivalentes à aproximadamente  $5 \times 10^{18}$  decaimentos/grama , não foi observado aumento significativo na taxa de lixiviação. Os efeitos observados nas taxas de lixiviação não são significativos para causar sérias preocupações sob as condições de radiação esperadas em um repositório de rejeito radioativo [127,128]

O vidro sob radiação alfa, beta ou gama pode sofrer alterações em sua microestrutura, sendo que as mais sérias são a separação de fases, formação de poros e bolhas e microfraturas [102,125]. Em geral, a estrutura vítrea é suposta ser apta para acomodar os defeitos causados pela radiação. Em termos de estabilidade à radiação, o vidro de borossilicato não apresenta efeito significativo e, particularmente, não se verifica nenhuma deteriorização da estabilidade química ou física, após exposição a doses de radiação alfa, embora ainda se deva fazer investigação mais sistemática nesse sentido.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental teve como objetivo obter géis de sílica porosos, incorporar um segundo elemento em uma matriz de sílica, empregando-se duas metodologias e empregar diferentes técnicas de caracterização para analisar os géis quanto ao comportamento mecânico, térmico e químico.

As sínteses dos géis foram realizadas à pressão atmosférica, utilizando-se o processo sol-gel via hidrólise e condensação de um alcóxido metálico. Os reagentes utilizados foram: o tetrametil-ortossilicato (TMOS), como precursor; os ácidos nítrico e fluorídrico como catalisadores, e os sais cloreto de cério, nitrato de chumbo e acetato de chumbo como elementos de incorporação. Utilizou-se o cloreto de cério, também, como simulador de rejeito radioativo devido ao fato de ser a forma mais solúvel de rejeito contendo cério. O acetato de chumbo e o nitrato de chumbo foram utilizados por serem reagentes solúveis em álcool. As seguintes etapas básicas do processo sol-gel foram seguidas: mistura aquosa do alcóxido; vazamento; gelificação; envelhecimento e secagem.

A Figura 4.1 apresenta, em forma esquemática, a obtenção de géis incorporados via mistura direta (metodologia I) e de géis porosos impregnados (metodologia II).

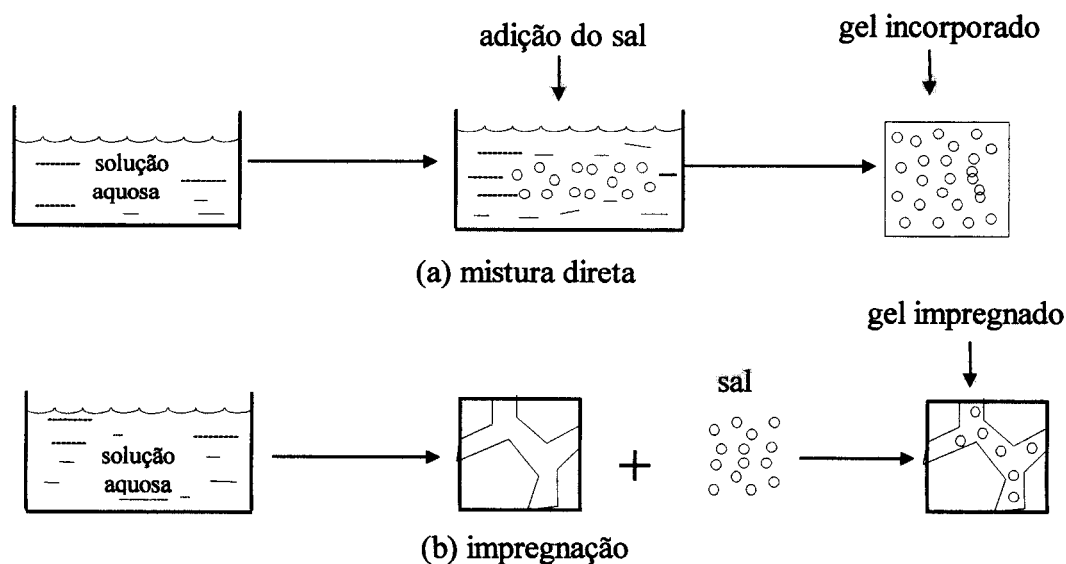


Figura 4.1 - Esquema de obtenção de géis.

## 4.1 Géis Porosos

Para a síntese de géis porosos, foram preparadas soluções com razão molar água/TMOS de 16, concentração de  $\text{HNO}_3$  igual a 0,82% e concentração de HF em 0,25 e 0,32% (porcentagem volumétrica) e com pH entre 0,5 e 1,5. As etapas de fabricação desses géis foram: vazamento, gelação, envelhecimento, secagem e estabilização.

Os sóis foram vazados em recipientes de plástico e mantidos à temperatura ambiente durante a gelação. Tomou-se o tempo de gelação, a partir do início do vazamento até o instante em que a solução deixou de fluir pelas paredes do recipiente. Após a gelação, os géis foram envelhecidos ao ar, à temperatura de 60 °C, em forno tipo mufla, por um período de 48 horas e secados, também ao ar, durante 48 horas à temperatura de 105 °C. Após a secagem, os géis foram submetidos a tratamentos térmicos de estabilização, ao ar, com temperaturas na faixa de 400 °C a 900 °C.

Os géis porosos obtidos com 0,25% e 0,32% de HF foram identificados respectivamente como batelada 01 e batelada 02.

### 4.1.1 Géis Incorporados com Césio via Mistura Direta (metodologia I)

Na síntese dos géis incorporados com césio, via mistura direta, foram preparadas soluções aquosas com teores de cloreto de césio na faixa de 0,035% a 0,47%, no caso de géis obtidos com  $\text{HNO}_3$ , e na faixa de 0,14 a 9,30%, com géis obtidos com  $\text{HNO}_3$  e HF, às quais se adicionou o TMOS. Foram considerados os seguintes parâmetros: pH igual a 1,5, razão molar água/TMOS igual a 16, concentração de  $\text{HNO}_3$  na faixa de 0,1% a 0,25% e concentração de HF na faixa de 0,16% a 0,32% (porcentagem volumétrica). Aplicando a mesma metodologia, foram preparados também géis puros (sem césio) para efeito de comparação.

As etapas de fabricação desses géis foram similares às dos géis descritos na seção anterior, com a inclusão da adição de cloreto de césio na etapa de mistura. A gelação ocorreu à temperatura ambiente, o envelhecimento ao ar a 60 °C por um período de 48 horas e a secagem também ao ar, à 105 °C, durante 48 horas. Os géis foram submetidos a tratamentos

térmicos em temperaturas na faixa de 400 °C a 1000 °C. A Figura 4.2 mostra as etapas do processamento de obtenção de géis incorporados com céσιο.

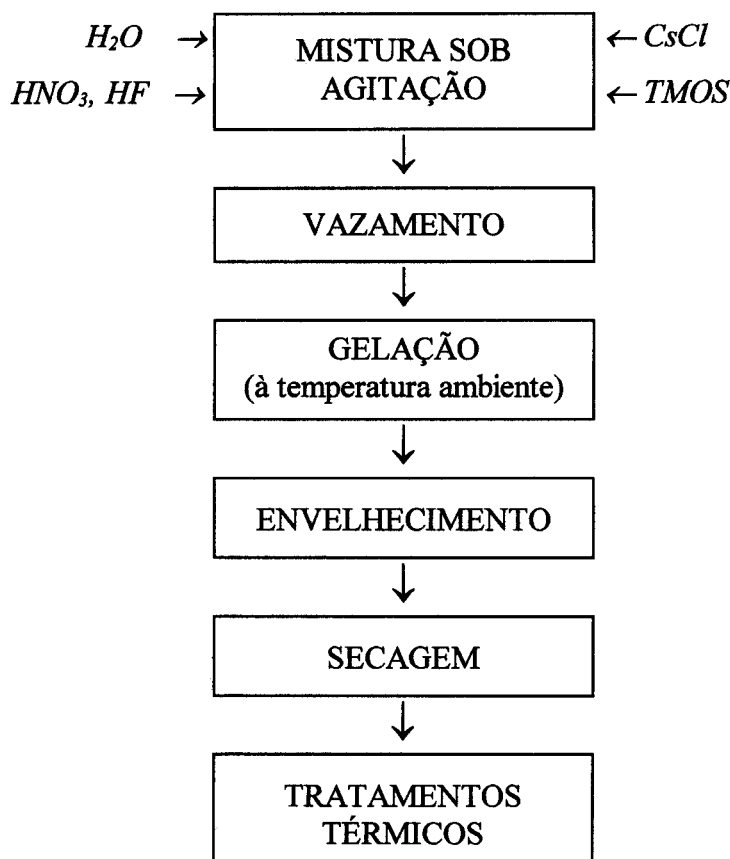


Figura 4.2 - Fluxograma de obtenção de géis (metodologia I).

#### 4.1.2 Impregnação de Céσιο em Géis Porosos (Metodologia II)

Após a obtenção dos géis porosos, realizaram-se os testes de impregnação com cloreto de céσιο. A experiência de impregnação consistiu em mergulhar os géis de sílica, tratados termicamente na faixa de 400 °C a 900 °C, em uma solução aquosa, contendo cloreto de céσιο, com pH igual a 1,5. As concentrações de céσιο na solução de imersão foram: 3 g/l e 27 g/l. A Figura 4.3 ilustra um gel submerso na solução de cloreto de céσιο.

Com os resultados obtidos com essas experiências, foi estabelecida a temperatura de estabilização de 700 °C para a impregnação, de modo que o gel não perdesse sua integridade física. Assim, géis estabilizados a 700 °C (batelada 02-ver 73) foram submergidos em uma solução de cloreto de céσιο com concentrações de céσιο em 3 g/l e 27 g/l, pH igual a 1,5 e,

em seguida, foram colocados na estufa à 35 °C, com os tempos de impregnação de 40 horas e 157 horas. Após esse tempo de impregnação, os géis foram retirados da solução e secados a 200 °C. Após a secagem, eles foram tratados termicamente a 500 °C e 800 °C.

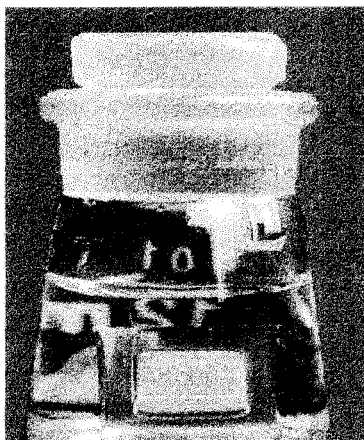


Figura 4.3 - Gel na solução de CsCl.

#### ***4.1.3 Géis Incorporados com Chumbo via Mistura Direta (Metodologia I)***

Os géis incorporados com chumbo foram obtidos por mistura completa de sal de chumbo (nitrato de chumbo ou acetato de chumbo) em uma solução aquosa ácida (catalisador  $\text{HNO}_3$ ), adicionando-se, em seguida, tetrametil-ortossilicato (TMOS). A síntese dos géis foi realizada à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

A Figura 4.4 mostra as etapas de obtenção dos géis incorporados com chumbo pelo processo sol-gel, via hidrólise e condensação.

Prepararam-se sóis, mantendo a razão molar água / TMOS igual a 16,0 e variando os seguintes parâmetros: teor de sal, pH e quantidade de  $\text{HNO}_3$ . O pH foi mantido na faixa de 1,5 a 4,0 e os teores em peso de chumbo (na solução de vazamento) na faixa de 0,17 a 5,32%. Os sóis foram vazados em recipientes de plástico e mantidos à temperatura ambiente durante a gelação. A Tabela 4.1 apresenta as condições das soluções de vazamento para os géis com chumbo.

Após a gelação, realizaram-se o envelhecimento ao ar, durante 48 horas à temperatura de 60°C, e a secagem, também ao ar, por 48 horas à temperatura de 105 °C. Após esta etapa, os géis incorporados com chumbo foram submetidos a tratamentos térmicos às temperaturas de 900 °C e 1000 °C.

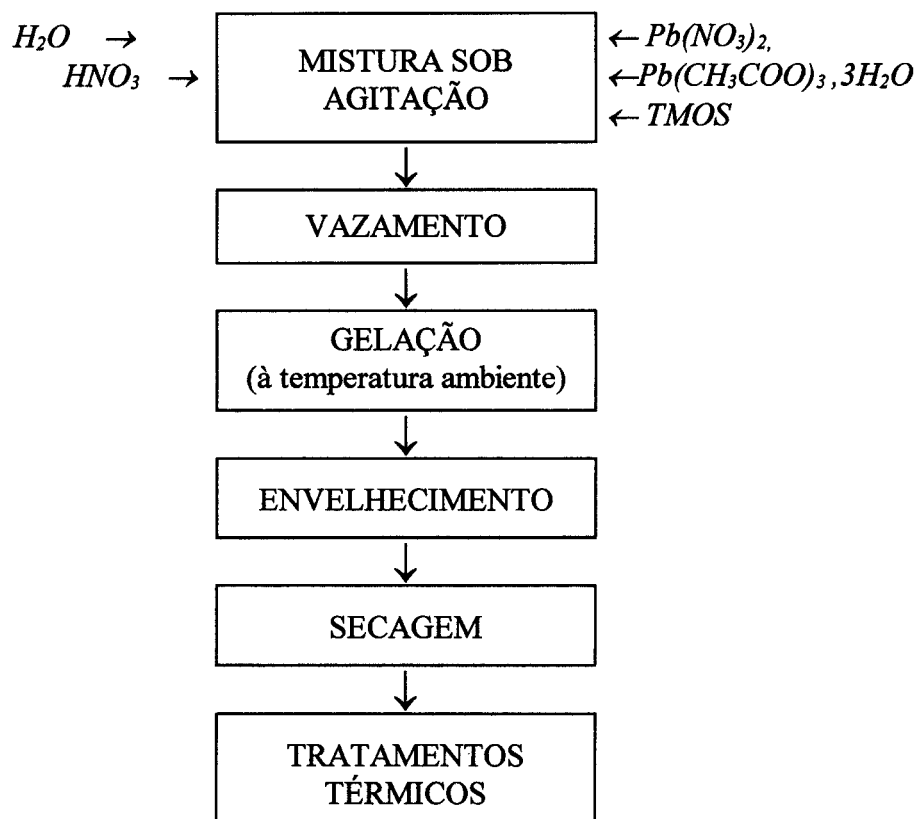


Figura 4.4 - Fluxograma de obtenção de géis incorporados com chumbo.

Tabela 4.1 - Condições da solução de vazamento ( $H_2O/TMOS = 16,0$ ).

Batelada N <sup>o</sup>	Tipo de Sal	Pb (% em peso)	pH
1	$Pb(NO_3)_2$	0,19	1,5
2	$Pb(NO_3)_2$	0,36	1,5
3	$Pb(NO_3)_2$	0,72	1,5
4	$Pb(NO_3)_2$	5,32	1,5
5	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,17	1,5
6	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,17	4,0
7	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,32	1,5
8	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,63	4,0
9	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,83	1,5
10	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,84	4,0
11	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	1,24	4,0
12	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	1,64	4,0
13	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	4,57	4,0

## 4.2 Testes de Irradiação

Os testes de irradiação foram realizados em uma célula de radiação  $\gamma$ , modelo Gammacell 220, utilizando-se dose absorvida de  $8,4 \cdot 10^5$  rads. Foram submetidos a esses ensaios géis incorporados com até, no máximo, 18,3% (em peso) de césio e sem césio, obtidos, tanto com  $HNO_3$ , quanto os obtidos com  $HNO_3 + HF$ , os quais foram tratados a 400 °C, 500 °C, 500 °C + 800 °C (significando que a amostra passou pelo tratamento térmico a 500 °C e depois por um tratamento térmico a 800 °C) e 800 °C, como também géis porosos, estabilizados a 700 °C, adequados para testes de impregnação.



### 4.3 Ensaios de Lixiviação

Alguns géis incorporados com cézio via mistura direta foram submetidos a ensaios de lixiviação. Tais ensaios foram baseados no Teste de Consistência do Produto (PCT), desenvolvido por Westinghouse Savannah River Company [123]. Este é um teste de lixiviação acelerada em que amostras fragmentadas são colocadas num meio aquoso em frascos de Teflon<sup>®</sup> bem fechados, e em temperaturas iguais ou acima de 90 °C, com duração de no máximo 28 dias. A Figura 4.5 mostra uma foto do frasco de Teflon<sup>®</sup> utilizado.

Os géis foram fragmentados e separados numa faixa de tamanho de 2,5 a 5,8 mm, considerando uma forma esférica para os fragmentos. A Figura 4.6 mostra um exemplo típico da curva de distribuição de tamanho dos fragmentos.

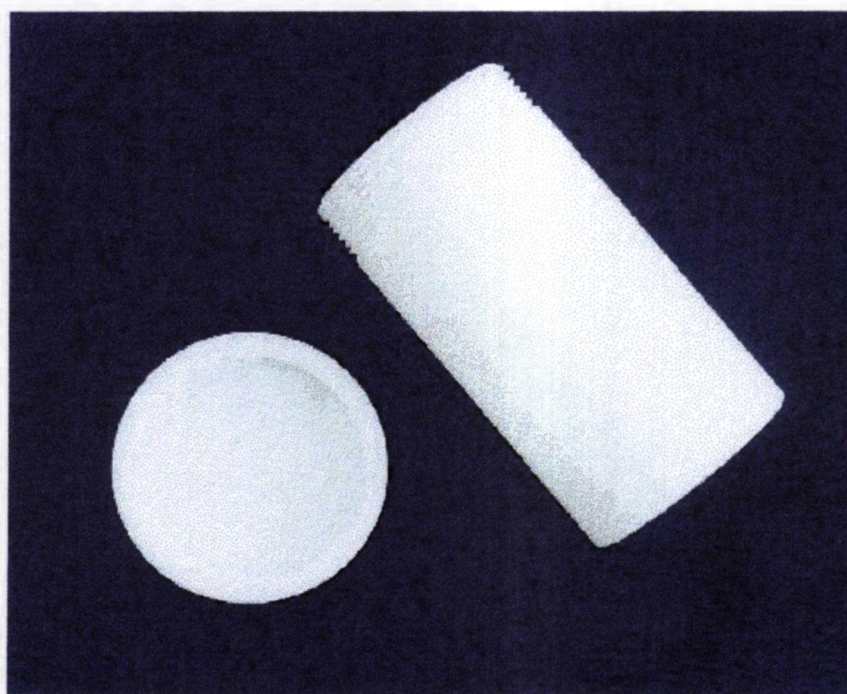


Figura 4.5 - Frasco de Teflon<sup>®</sup>.

Os recipientes de Teflon<sup>®</sup> foram lavados em água ultra pura, com resistividade de 18,2 M $\Omega$ , obtida do sistema de água ultra pura (equipamento Milli – Q<sup>UV</sup> Plus, modelo 1-800 Millipore), secados a 120 °C por 48 horas e, após a secagem, foram colocados no ultrassom, banhados em etanol (95%) durante 10 minutos. Em seguida, foram novamente lavados com

água ultra pura durante 2 minutos e secados a  $90^{\circ}\text{C}$  por 16 horas. As amostras não foram lavadas, e sim colocadas no ultrassom, durante 10 minutos, antes de serem submersas no lixiviante.

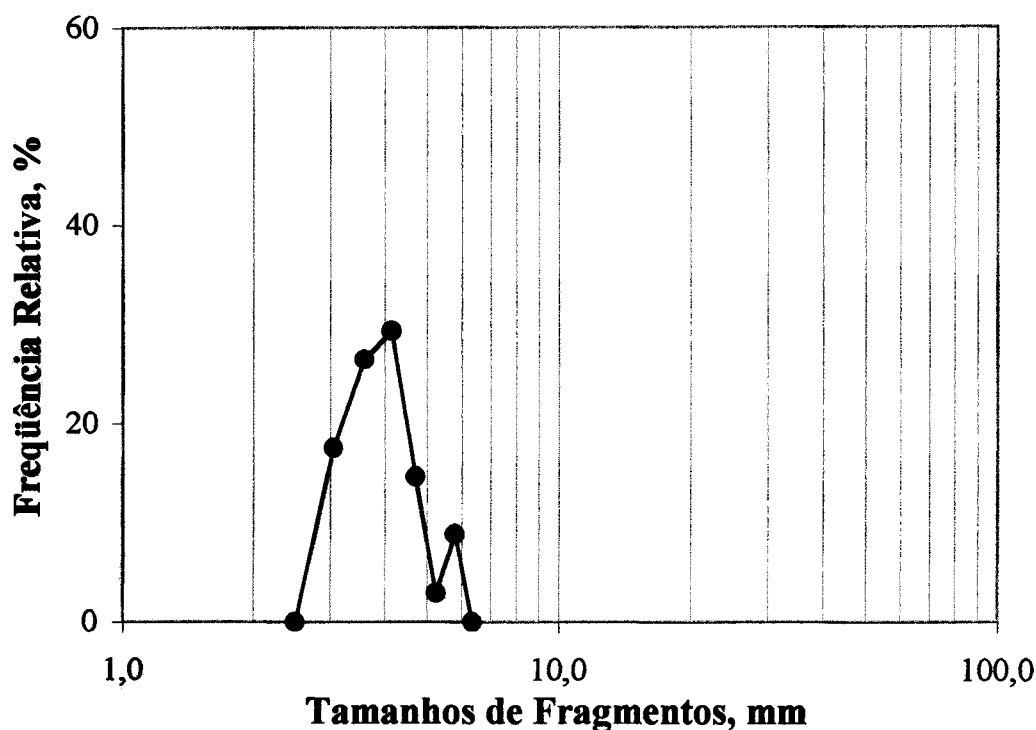


Figura 4.6 - Distribuição de tamanhos de fragmentos.

As amostras foram colocadas em água ultra pura, num recipiente de Teflon<sup>®</sup>, vedado com tampa que, em seguida, foram colocados na estufa à temperatura de  $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por um período de uma semana. Foram retiradas alíquotas para análise de silício e céσιο depois de 1 dia, 3 dias, 5 dias e 7 dias. A relação área da amostra/volume de lixiviante foi de 40 ml/g .

## 4.4 Caracterização dos Géis

As caracterizações que foram realizadas nos géis estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Tipos de caracterizações realizadas nos géis.

Tipo de Caracterização	Método	Equipamento
Aspecto visual	-	Olho humano
Densidade verdadeira	Picnometria com hélio	Multipicnômetro com hélio, Quantachrome
Porosidade: tamanho médio, distribuição de tamanho, volume de poros	Adsorção de nitrogênio, porosimetria de mercúrio e picnometria com mercúrio	Autosorb-1, Quantachrome Micromeritics, modelo 941
Área superficial específica	Adsorção de nitrogênio	Autosorb-1, Quantachrome e SASE*
Presença de água e produtos voláteis	Análise termogravimétrica (TGA) Análise térmica diferencial (DTA)	Shimadzu, modelo TG50 Shimadzu, modelo TG50
Grau de cristalinidade	Difração de raios X	Rigaku, modelo, Geigerflex
Microdureza	Vickers	Durimet, Leitz
Teor de cério	Absorção atômica Espectrofotometria de Absorção Atômica Fluorescência de raios X	Perkin Elmer, modelo 5000 Hitachi, modelo Z8200 Rigaku, modelo 3064
Teor de silício	Espectrofotometria UV-VIS Espectrofotometria de Emissão por ICP-Plasma	Perkin Elmer, modelo Lambda 20 Spectroflame ICP, modelo FMV 05 scanner

\*Sistema Automático para Medição de Superfície Específica, equipamento desenvolvido pelo CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear) [129].

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Géis Porosos de Sílica

Os géis porosos de sílica foram obtidos, aplicando-se a metodologia II (ver Seção 4) e caracterizados através das técnicas mostradas na Tabela 4.2. Os mesmos continuaram íntegros após tratamento térmico na faixa de 400 ° a 900 °C.

A superfície específica dos géis de sílica foi medida através da adsorção de nitrogênio, utilizando-se os equipamentos SASE e Autosorb-1. A influência da temperatura sobre a superfície específica é mostrada na Figura 5.1.

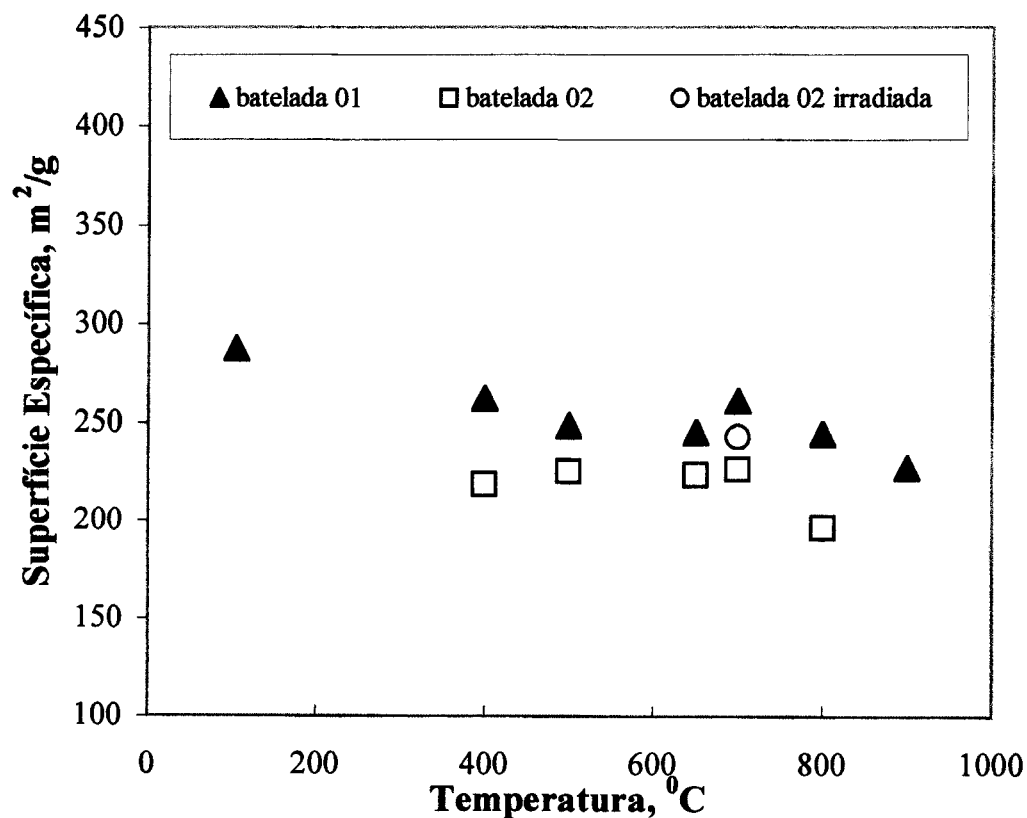


Figura 5.1 - Superfície específica em função da temperatura.

Comparando-se as curvas obtidas de superfície específica em função da temperatura com as mostradas na referência [63], nota-se que o comportamento das curvas são bem similares, ou seja, até uma temperatura de aproximadamente 800 °C a superfície específica praticamente não varia com a temperatura. Observa-se uma tendência de diminuição da superfície específica a cerca de 800 °C. Tal tendência de diminuição da superfície específica depende do tamanho de poro conforme mostrado em [63].

A fração volumétrica de poros foi obtida através da densidade volumétrica medida por picnometria com mercúrio, considerando a densidade verdadeira dos géis como 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Os resultados de fração volumétrica em função da temperatura são apresentados na Figura 5.2.

Em géis tratados a 700 °C, realizaram-se medidas de densidade verdadeira por picnometria com hélio. Com essas medidas e com as de volume de poros, obtidas com adsorção de nitrogênio (ver Tabela 5.1), calculou-se a fração volumétrica, cujos resultados estão, também, apresentados na Figura 5.2.

Tabela 5.1 - Resultados de densidade verdadeira medida por picnometria com hélio.

	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
*batelada 01	2,36	1,08
*batelada 02	2,33	1,34
batelada 02 irradiada	2,09	1,36

\*ver seção 4.1-pág. 73

Observa-se nos resultados apresentados, que a densidade verdadeira obtida para as bateladas 01 e 02, que não foram submetidas à radiação  $\gamma$ , são bem similares. Esses resultados são similares com os obtidos por Vasconcelos [63]. As frações volumétricas, avaliadas com essas densidades, ficaram acima das frações obtidas através de picnometria com mercúrio (Figura 5.2).

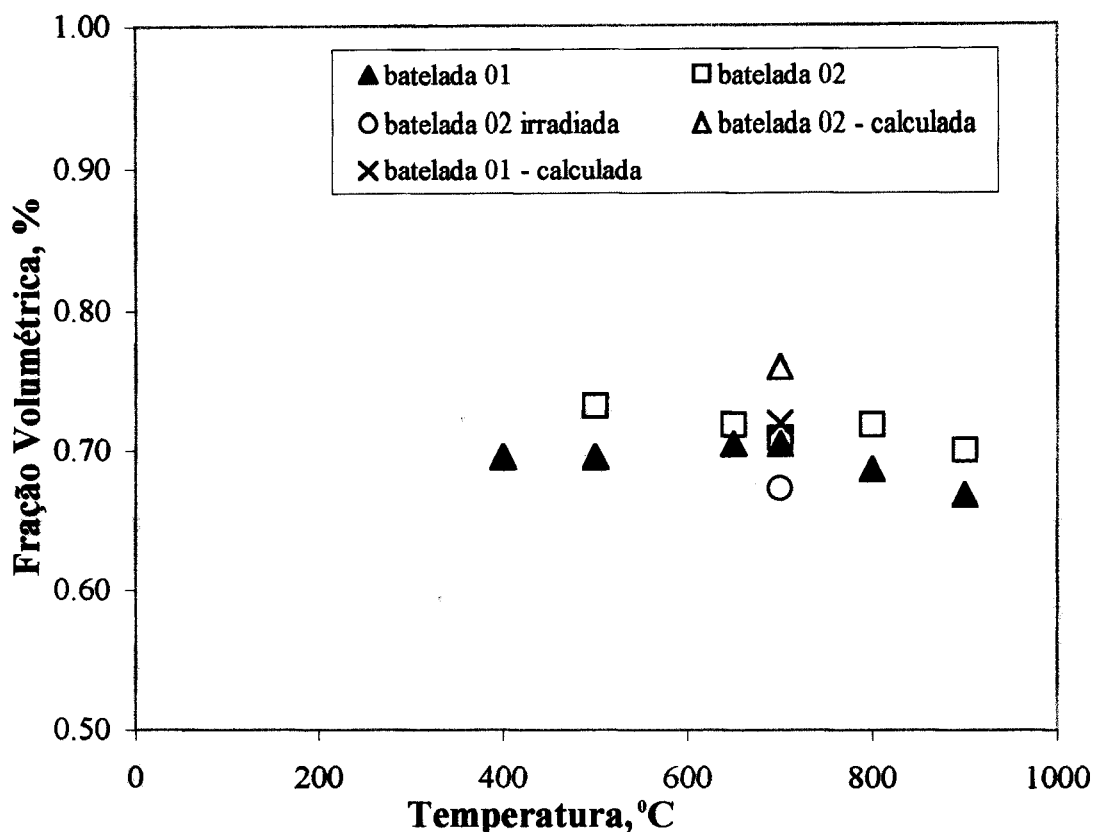


Figura 5.2 - Fração volumétrica de poros em função da temperatura.

Na avaliação de tamanho de poros assumiu-se que os poros tinham forma cilíndrica. Utilizou-se a seguinte expressão:  $R_p = 2 V_p / S_{BET}$ , onde  $R_p$  é o raio do poro,  $V_p$  o volume específico de poros e  $S_{BET}$  a área superficial sólido-poros. A Figura 5.3 mostra os resultados obtidos. As estimativas das conectividades para géis secos, obtidas através da Equação (3.20) (seção 3.2.4—pág.59) e das permeabilidades obtidas através da Equação (3.21) (seção 3.2.5—pág.60), encontram-se respectivamente na Figura 5.4 e na Figura 5.5.

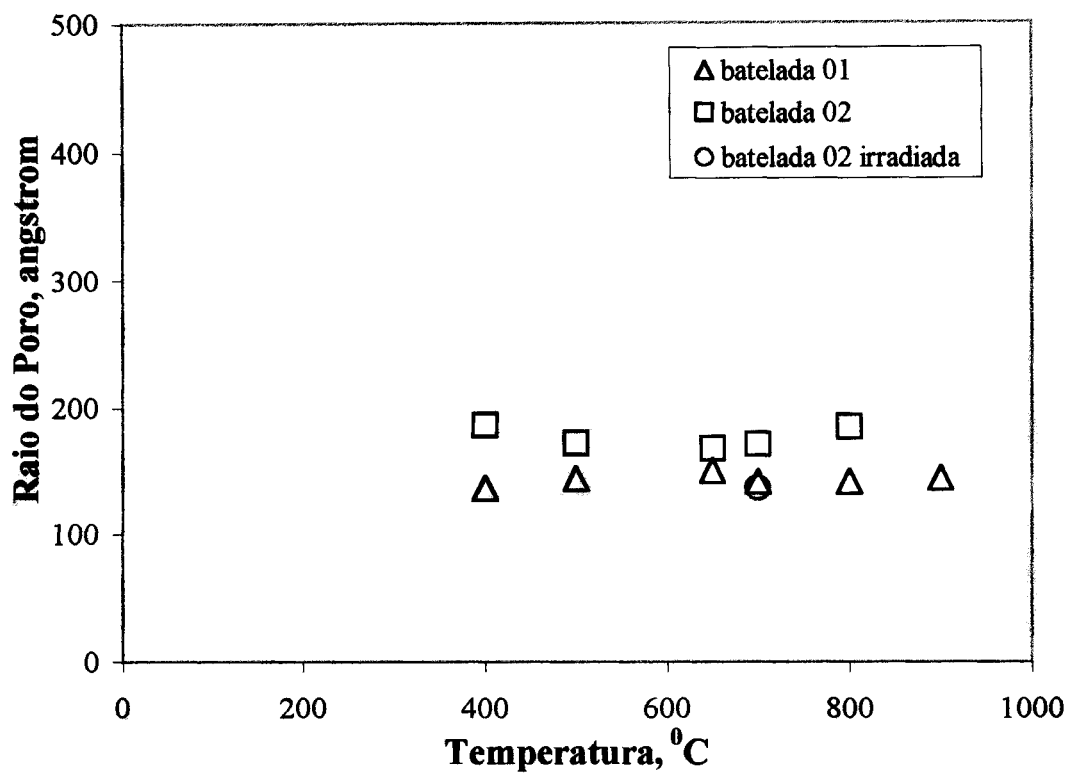


Figura 5.3- Raio do poro em função da temperatura.

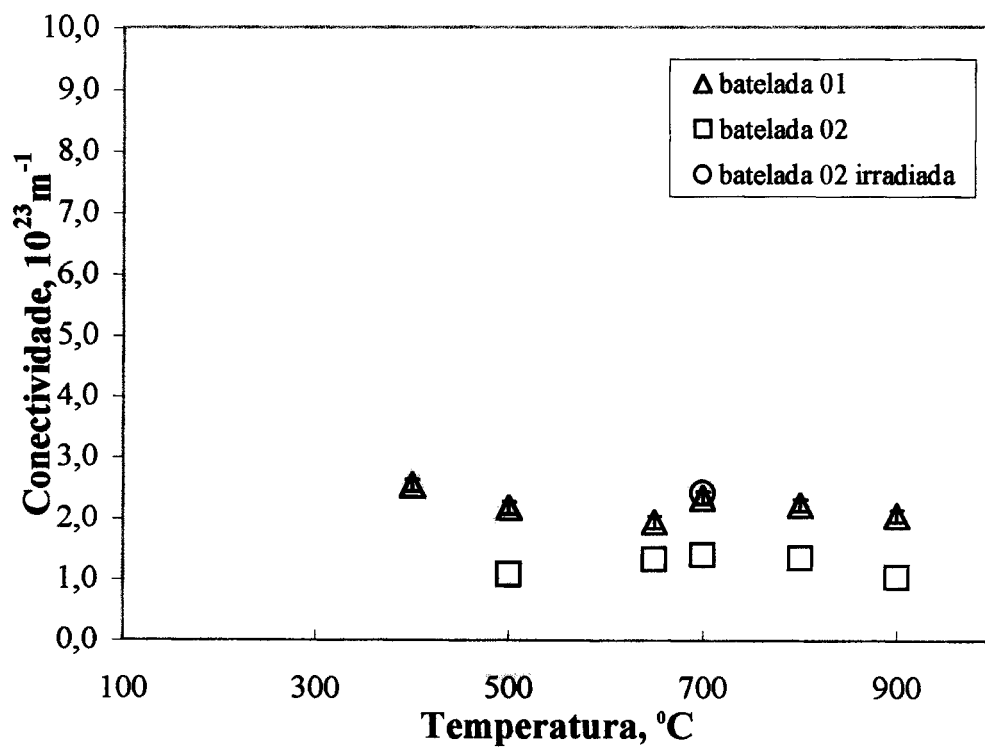


Figura 5.4 - Conectividade em função da temperatura.

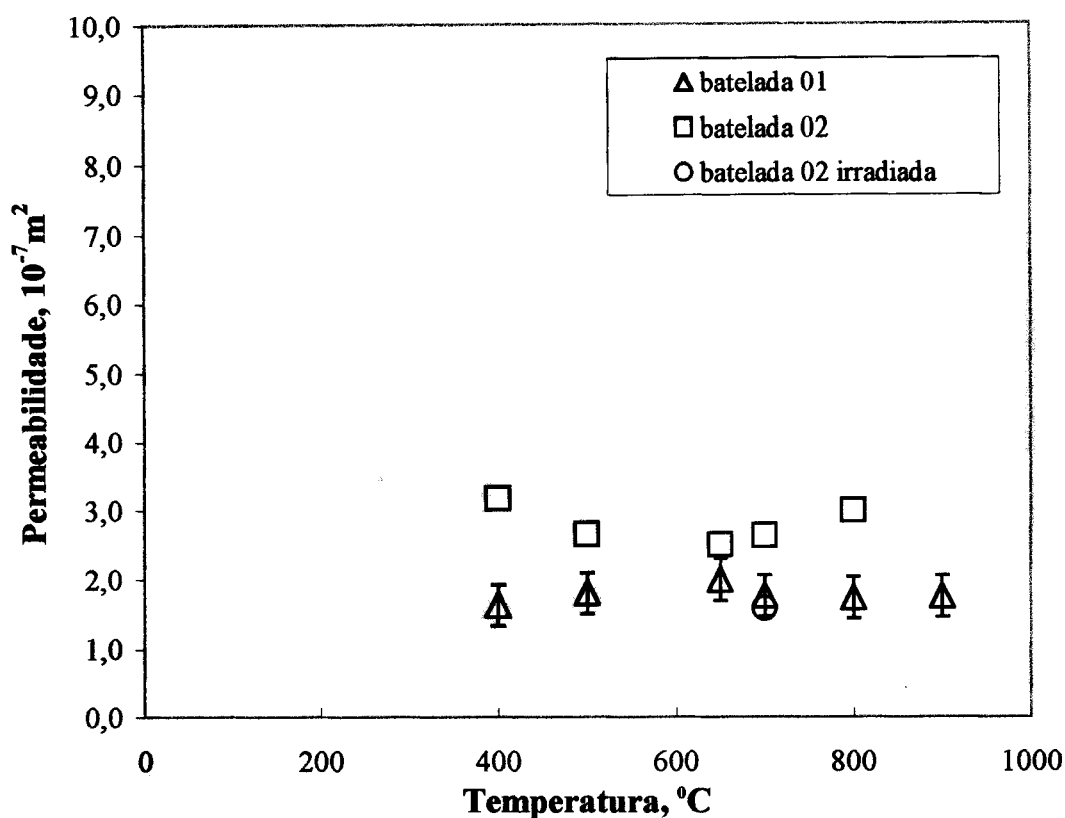


Figura 5.5 - Permeabilidade em função da temperatura.

Na Figura 5.3 e na Figura 5.4 observa-se, respectivamente, que na faixa de temperatura de 500 °C a 900 °C, não houve variações significativas nem no tamanho de poro e nem na conectividade. A ocorrência de uma faixa de temperatura em que não ocorre variação nesses parâmetros foi também observada na referência [63], para géis obtidos com HNO<sub>3</sub> e com tamanhos de poros na faixa de 12 Å a 81 Å.

Na Figura 5.5 estão mostradas barras de erro típicas obtidas, junto aos resultados da batelada 01.

A análise com adsorção de nitrogênio, possibilitou a obtenção de curvas de isotermas e distribuições de tamanhos de poros. As isotermas de adsorção-dessorção estão mostradas na Figura 5.6 e na Figura 5.7 e as distribuições de tamanhos de poros estão na Figura 5.8 e na Figura 5.9.



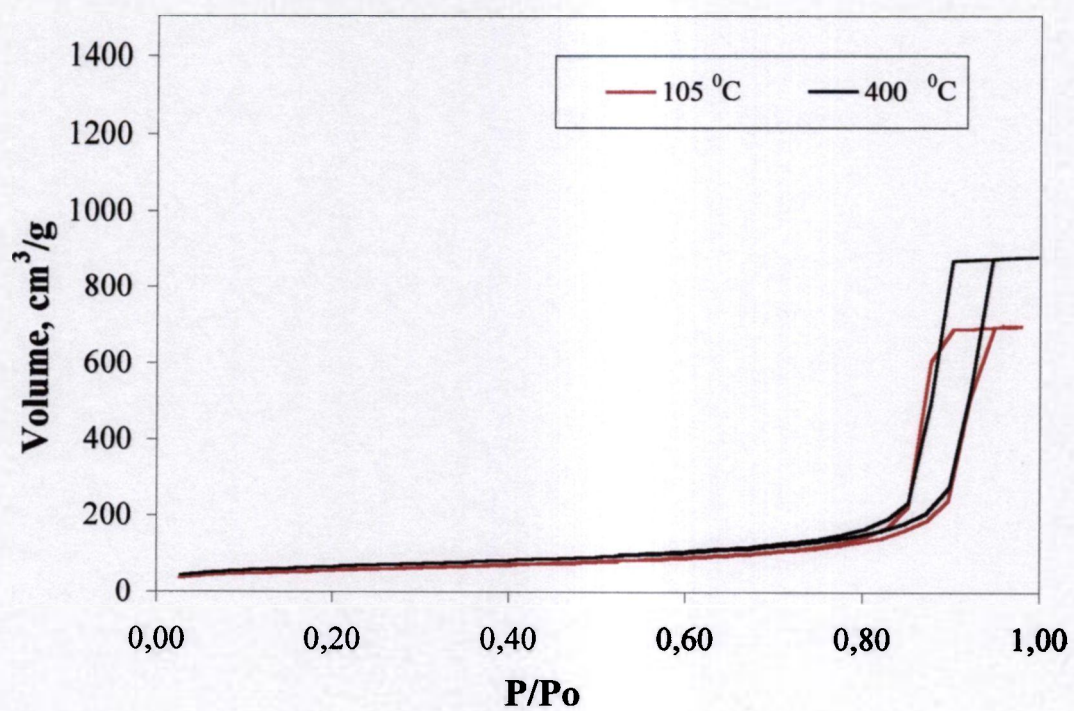


Figura 5.6 - Isothermas de adsorção-dessorção para géis tratados a 105 °C e 400 °C.

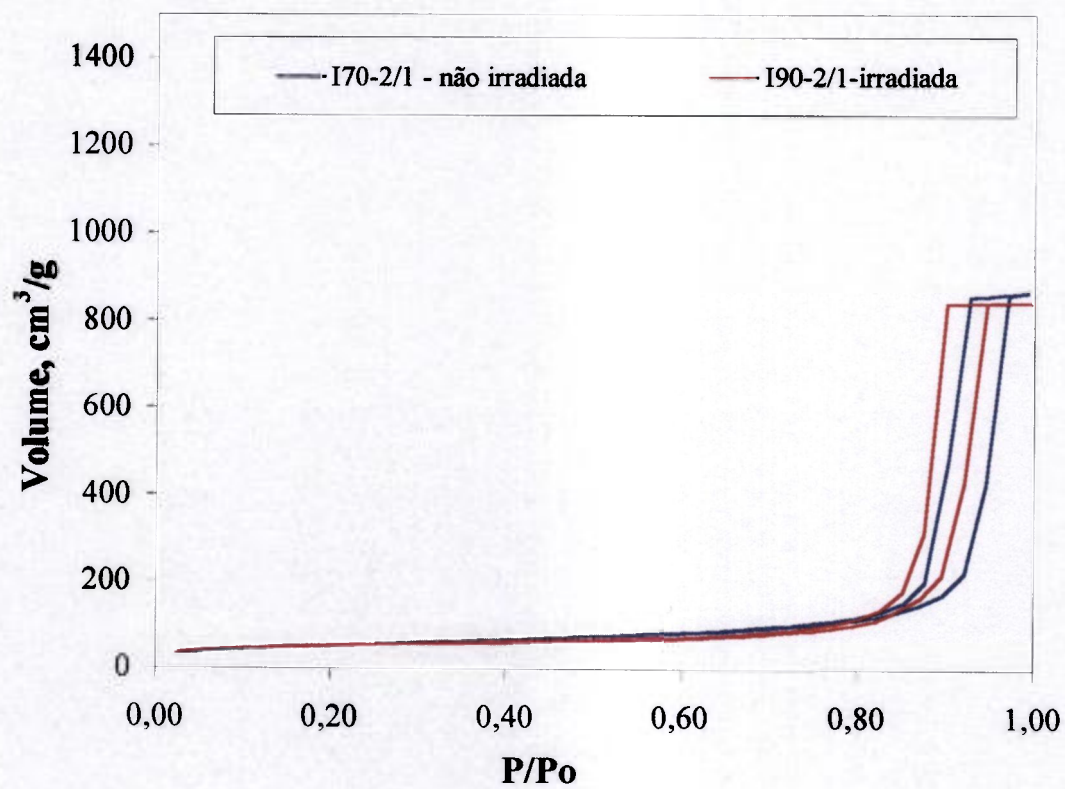


Figura 5.7 - Isothermas de adsorção-dessorção de géis tratados a 700 °C, com e sem irradiação.

Conforme mostrado em [76], a forma das isotermas obtidas por adsorção de nitrogênio, está associada à morfologia dos poros. A forma das isotermas de adsorção-dessorção apresentadas nas Figura 5.6 e Figura 5.7, representa poros com forma cilíndrica aberta nas duas extremidades. Esses resultados corroboram a suposição de poros cilíndricos nos cálculos do tamanho do raio de poro, apresentados na Figura 5.3. Isotermas com formas similares às apresentadas acima foram obtidas por [130] em géis de sílica obtidos apenas com  $\text{HNO}_3$ , com tamanho médio de poros na faixa de 12 a 90 Å e por [131] em géis obtidos com TEOS sem catalisador. Comparando-se as isotermas de adsorção-dessorção, observa-se que na faixa de temperatura de 105 °C a 700 °C a forma geométrica das curvas permaneceu inalterada, mesmo no caso da amostra irradiada.

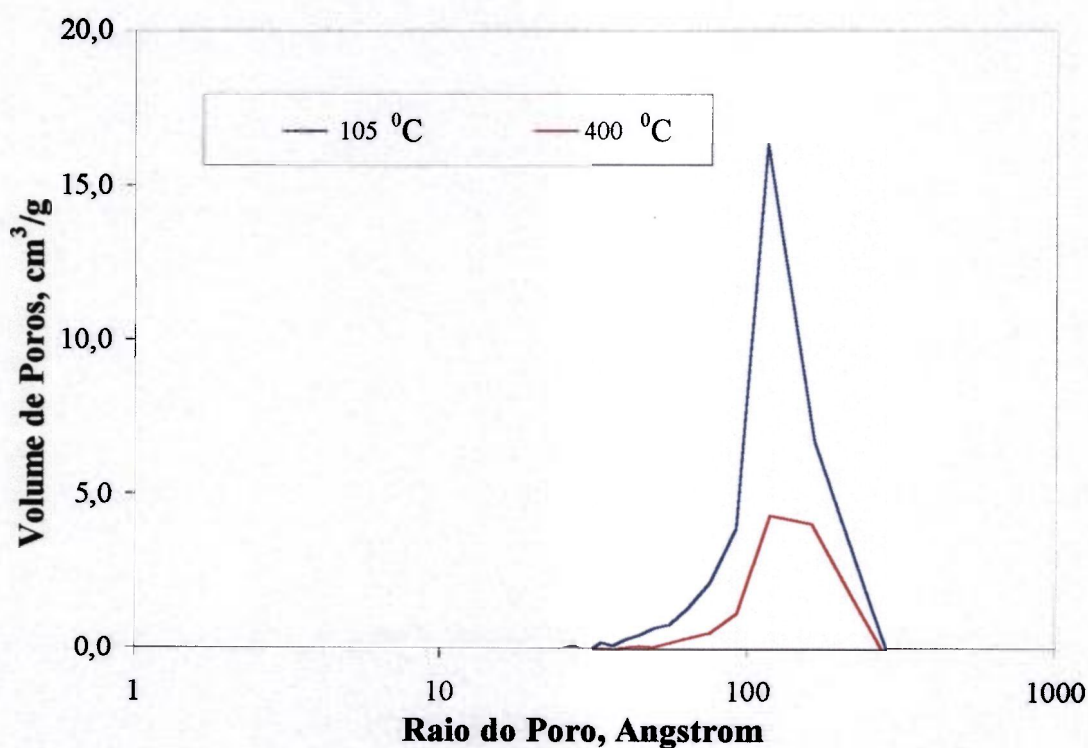


Figura 5.8 - Distribuição de tamanhos de poros em géis tratados a 105 °C e 400 °C.

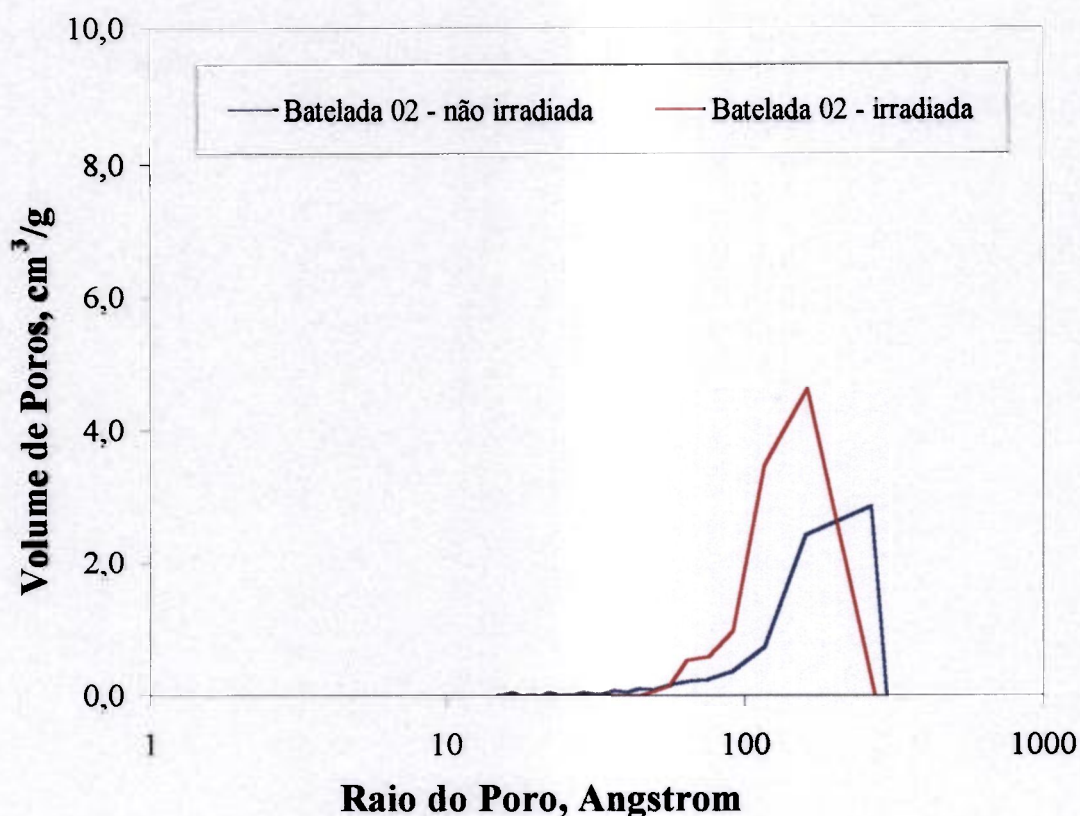


Figura 5.9 - Distribuição de tamanhos de poros em géis tratados a 700 °C, irradiados e não irradiados.

Nota-se nas Figura 5.8 e Figura 5.9 que as larguras das distribuições de tamanhos de poros quase não se alteraram no caso de géis tratados a 400 °C e a 700 °C. No entanto, observa-se nessas figuras, que o pico da distribuição deslocou-se para a direita com o aumento da temperatura, e que, no caso de géis tratados a 700 °C e em seguida submetidos à radiação  $\gamma$ , ocorreu um deslocamento da curva para a esquerda, sugerindo uma diminuição no tamanho médio de poros. A Figura 5.10 mostra que para esses géis, ocorreu um aumento na fração volumétrica de poros após a radiação  $\gamma$ .

Vidros podem apresentar inchamento ou densificação, dependendo da sua composição [126]. Shelby, conforme citado em [102], observou uma contração volumétrica de até 1% para a sílica e vidros comerciais de borossilicato, quando submetidos a radiação  $\gamma$  com no máximo  $10^{10}$  rad. Sato et al., também citados em [102], determinaram uma densificação na faixa de 0,003 a 0,005% em vidros com alto teor de sílica sob radiação  $\gamma$ , com dose de  $1,2 \times 10^9$  rad. Bibler (mencionado em [102]) notou uma variação na densidade menor que 0,05% em vidros de borossilicato expostos a doses de  $8,5 \times 10^{10}$  rad.

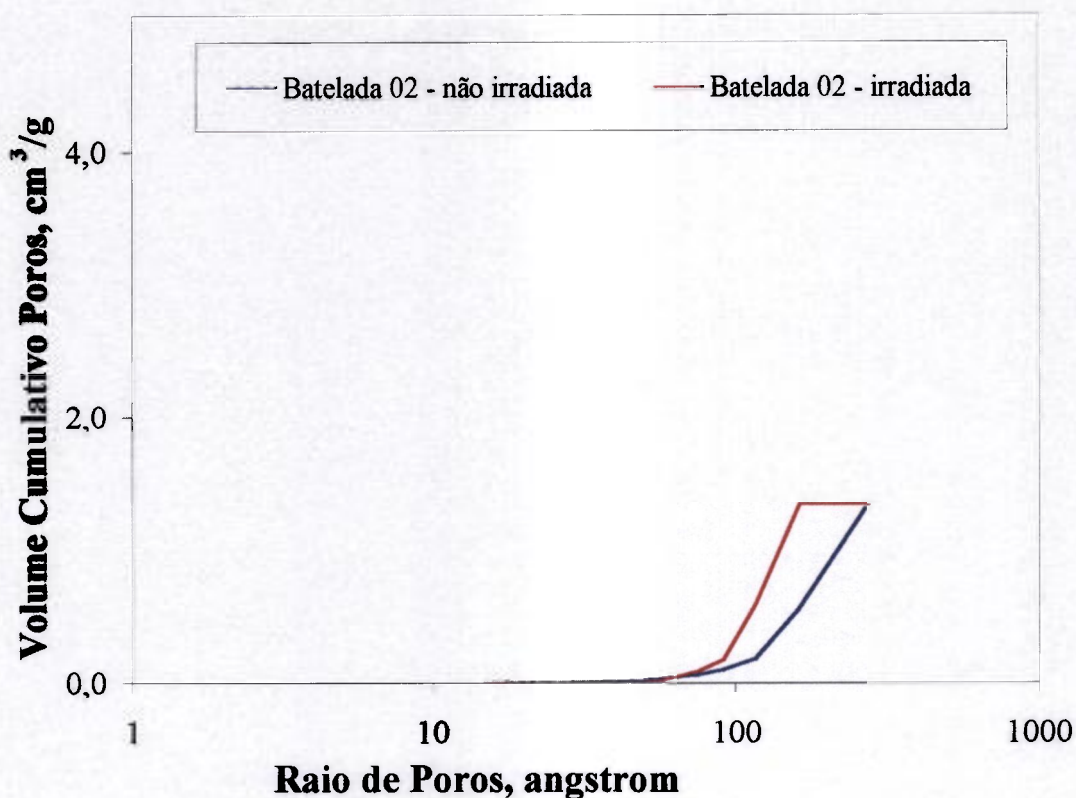


Figura 5.10 - Volume cumulativo de poros em géis tratados a 700 °C, irradiados e não irradiados.

Foram realizadas medidas de distribuição de tamanhos de poros também com picnometria com mercúrio sob pressão, utilizando-se o porosímetro de mercúrio. Entretanto, verificou-se, que para a faixa de tamanho de poros dos géis obtidos, apenas a técnica de adsorção era suficiente para a determinação da distribuição de tamanhos de poros.

A presença de fases cristalinas foi investigada através de difração de raios X com difratômetros do CDTN (Rigaku, modelo Geigerflex) e da EEUFMG (Philips, modelo PW3710). A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos no difratômetro do CDTN, e a Figura 5.11 e Figura 5.12 mostram os obtidos na EEUFMG. Observa-se que os géis são amorfos na faixa de temperatura estudada.

Tratamento Térmico	Batelada 01	Batelada 02
500 °C	amorfa	amorfa
600 °C	amorfa	-
650 °C	amorfa	amorfa
800 °C	amorfa	-
900 °C	-	amorfa

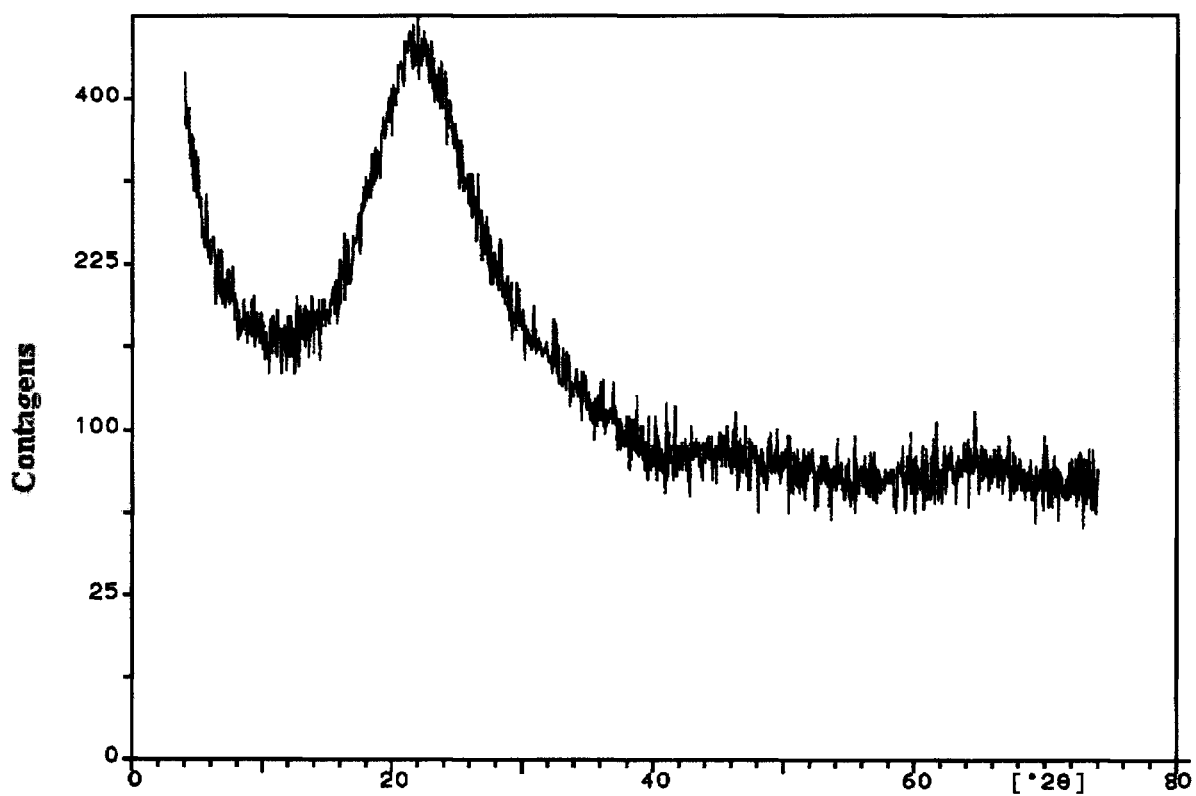


Figura 5.11 - Difratograma de géis da batelada 02, tratados à 800 °C.

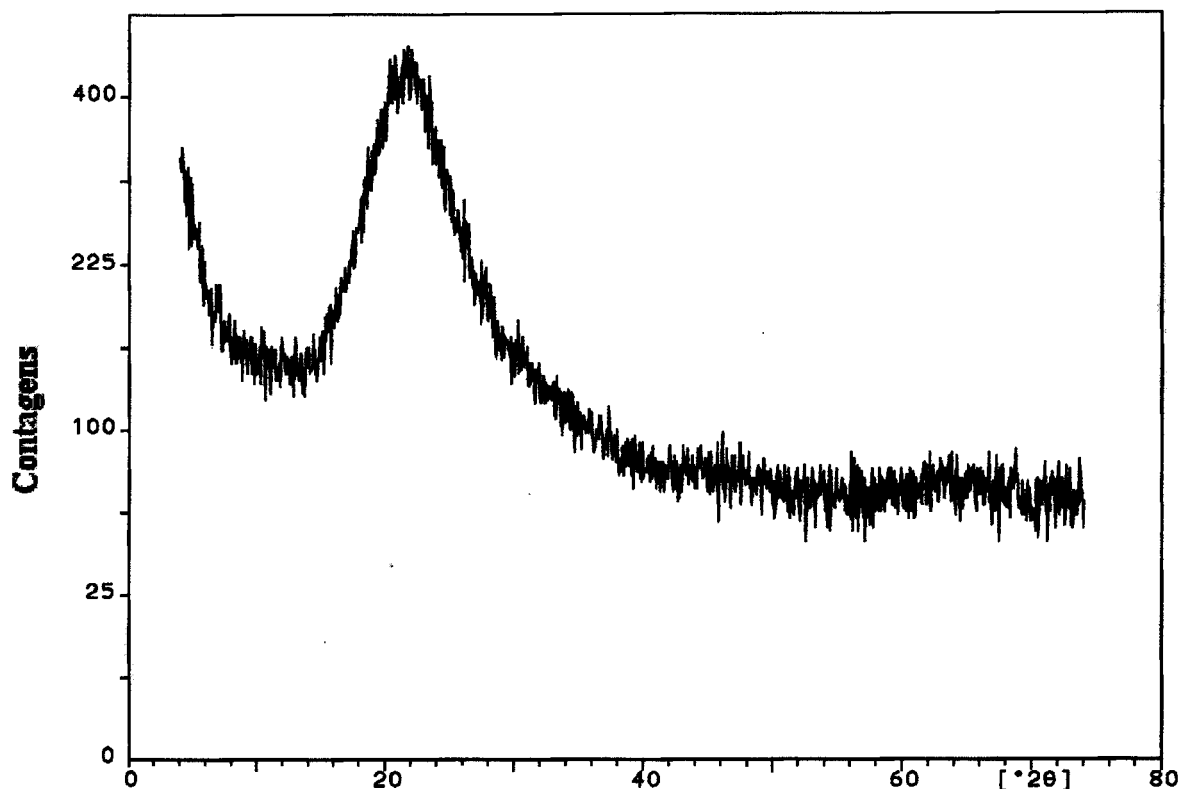


Figura 5.12 - Difratograma de géis da batelada 02, tratados à 900 °C.

## 5.2 Ensaio de impregnação

As amostras estabilizadas a 400 °C, ao serem submergidas na solução aquosa de cloreto de cério, apresentaram trincas internas. As amostras tratadas a 500 °C apresentaram uma interface água/gás, contornando a amostra. Durante a realização dos tratamentos, a interface foi-se deslocando em direção ao centro geométrico da amostra, até que a mesma se dividiu em duas partes. O tempo para a ocorrência de quebra da amostra foi menor para o gel imerso na solução com maior teor de cério (30 min para a solução de 27 g/l e 2 h para a solução de 3 g/l). O comportamento da amostra tratada a 600 °C, quando submersa, foi similar ao da amostra de 500 °C, porém o tempo de ocorrência de quebra da amostra foi bem maior (~ 23 h).

Os géis tratados a 650 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C não apresentaram trincas e a interface água/gás desapareceu, sem a ocorrência de trincas.

Com os resultados acima, foi escolhida a temperatura de 700 °C para fazer impregnações com dois tempos de impregnação, conforme Tabela 5.3. As concentrações de

césio na solução após a impregnação foram medidas por absorção atômica, cujos valores estão na 4<sup>a</sup> coluna da Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Concentrações de césio nas soluções.

N <sup>o</sup> da Solução	Tempo de Impregnação (h)	Concentração Inicial g/l	Concentração Final g/l
1	40	3	75
2	163	3	65
3	163	3	65
4	40	27	330
5	163	27	325
6	163	27	340

Pela Tabela 5.3, observou-se que a quantidade de césio impregnada foi independente dos tempos de impregnação estudados, em géis porosos com tamanho de poro na faixa de tamanho apresentada na Figura 5.9. Os valores de concentração final, mostrados na última coluna da Tabela 5.3, foram medidos nas soluções após a impregnação (temperatura de 35 °C). Com isto, os valores observados foram maiores que as concentrações iniciais devido à evaporação de água.

Após a impregnação, os géis foram secados a 200 °C e tratados termicamente a 500 °C e 800 °C. Em seguida, esses géis foram analisados por espectroscopia de emissão, quanto ao teor de césio. A Tabela 5.4 mostra os resultados encontrados. Nota-se, nessa tabela, que foi possível impregnarem-se géis porosos com césio e que no intervalo de temperatura de 500°C a 800 °C, ocorreu uma perda de césio impregnado.

Tabela 5.4 –Teores de césio nas amostras impregnadas.

Cs na solução (g/l)	% (em peso) de césio na amostra		
	200 °C	500 °C	800 °C
0,014	1,3	-	1,0
0,052	5,9	6,1	2,6
0,077	10,4	-	-
0,083	9,9	13,1	9,1

### 5.3 Incorporação de Césio em Géis de Sílica via Mistura Direta

Os géis obtidos foram caracterizados pelos métodos mostrados na Tabela 5.2. Os géis continuaram íntegros, após a etapa de secagem e após os tratamentos térmicos, sendo que, apenas os géis obtidos sem HF apresentaram trincas internas e fragmentaram-se. A Figura 5.13 mostra, como exemplo, um gel seco incorporado com césio.

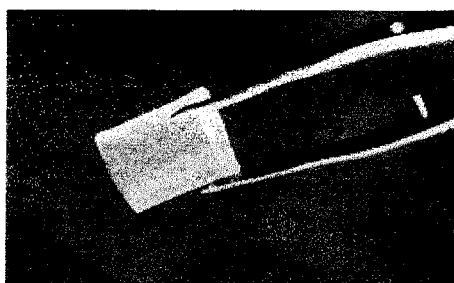


Figura 5.13 - Gel incorporado com césio.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de tempo de gelação e de densidade volumétrica, medida por picnometria com mercúrio. A densidade verdadeira dos géis foi assumida como  $2,2 \text{ g/cm}^3$  e o tempo de gelação como sendo aquele em que o sol não mais deslizou pelas paredes do recipiente.



Tabela 5.5 - Resultados de tempo de gelação e densidade.

% em peso de Cs (na solução de vazamento)	% HF	tempo de gelação	densidade volumétrica (g/cm <sup>3</sup> )
0	0	~8 dias	1,64
0,13	0	~7 dias	1,64
0,16	0	~7 dias	1,66
0,47	0	~6 dias	1,49
0	0,16	820''	0,64
0,14	0,16	870''	0,66
0,6	0,16	660''	0,72
1,14	0,16	640''	0,74
2,4	0,16	575''	0,75
4,93	0,16	510''	0,79
0	0,32	140''	0,47
0,14	0,32	50''	0,56
0,6	0,32	95''	0,56
1,2	0,32	215''	0,60
2,4	0,32	270''	0,67

Pela Tabela 5.5, verifica-se que para a concentração de 0,32 % de HF a presença do céσιο, para teores acima de 0,14%, aumentou o tempo de gelação, enquanto, sem o HF ou para a concentração de 0,16 % de HF, observou-se o contrário.

A Tabela 5.6, apresenta os resultados de análise química, fornecidos por absorção atômica para géis de sílica com céσιο, obtidos sem a adição do ácido fluorídrico. Para as amostras da batelada M2, foram comparadas as análises feitas, via absorção atômica e fluorescência de raios X, obtendo-se, respectivamente, valores médios de  $0,76 \pm 0,03\%$  e  $0,82 \pm 0,06\%$  em peso de Cs (intervalo de 95% de confiança). O teor de céσιο mais elevado, encontrado nas amostras tratadas termicamente, é devido à evaporação de água e o conseqüente aumento da quantidade relativa de céσιο na matriz.

A Figura 5.14 e a Figura 5.15 mostram, respectivamente, resultados de superfície específica em função da temperatura de tratamento térmico e do teor de céσιο na solução de vazamento. A Figura 5.16 apresenta os resultados de microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 5.6 - Análise química dos géis de sílica incorporados com céσιο sem HF.

Batelada	Teor de Césio na Solução de Vazamento (% em peso)	Tratamento Térmico (°C)	Teor de Césio, na amostra, após Tratamento Térmico (% em peso)
M1	0,13	110	0,69
		1000	0,87
M2	0,16	110	0,76
		500	0,82
		900	1,12
		1000	1,42
M3	0,47	110	2,7
		900	2,9
		1000	2,9

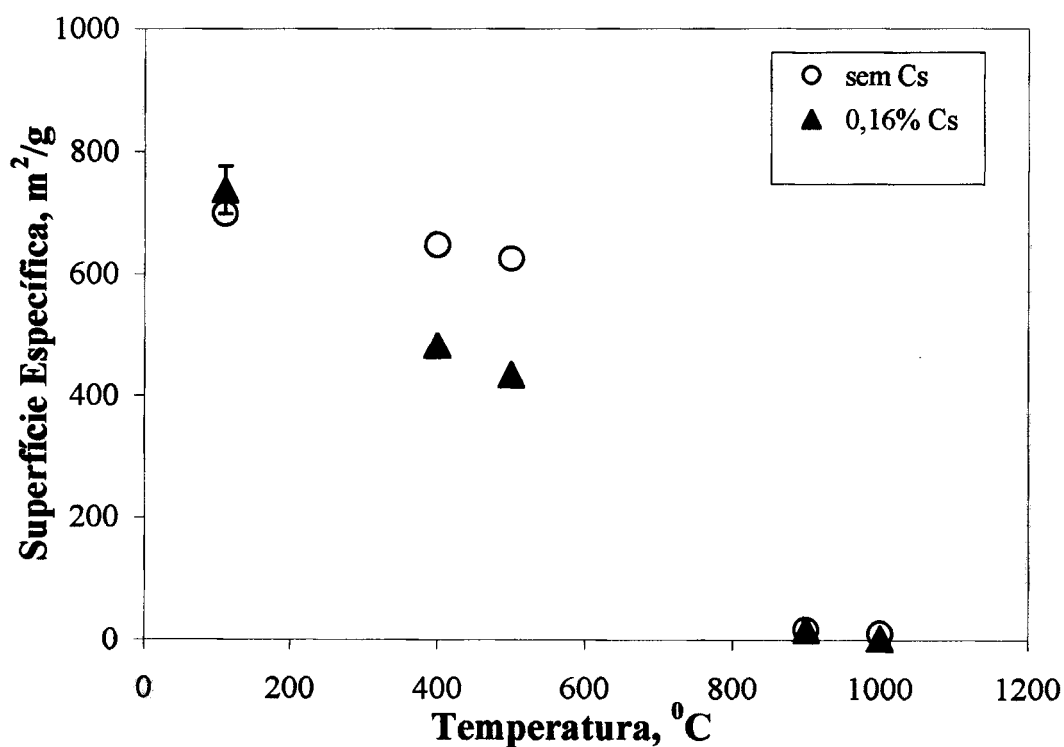


Figura 5.14 - Superfície específica em função da temperatura. O ponto correspondente à temperatura de 110 °C, mostra a barra do maior erro experimental observado ( $736,8 \pm 38,9$  m<sup>2</sup>/g, para um intervalo de 95 % de confiança).

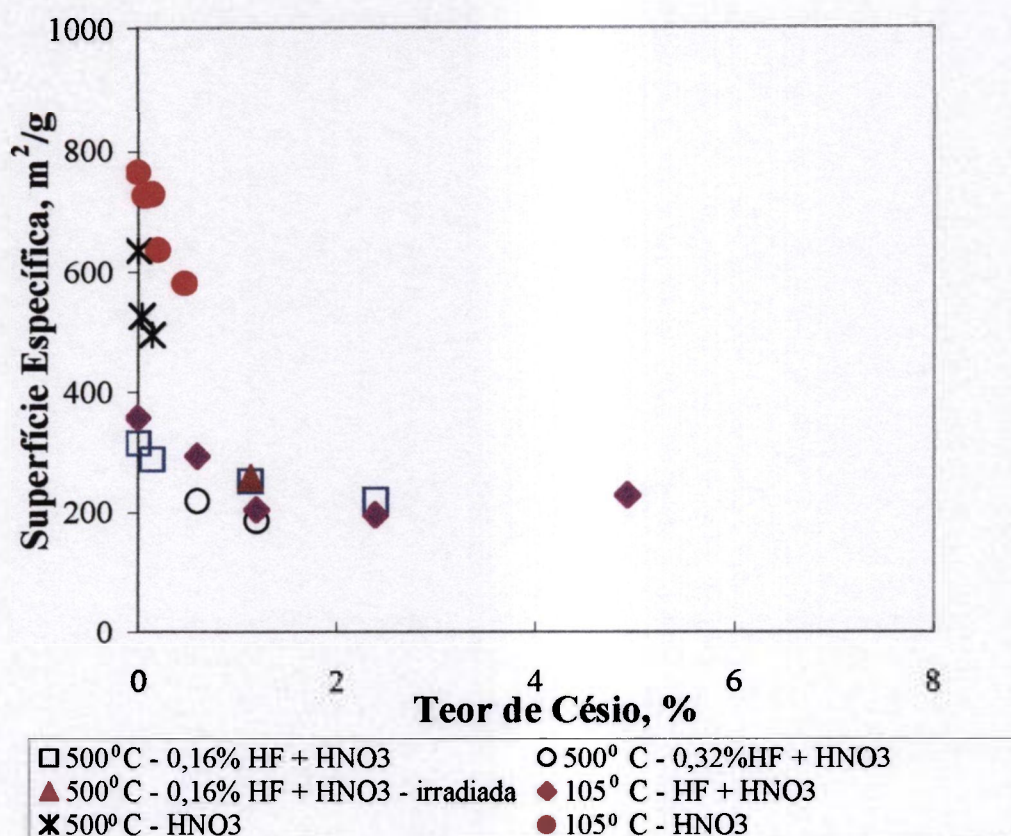


Figura 5.15 - Superfície específica em função do teor de césio.

Da Figura 5.14 à Figura 5.15, observam-se os seguintes aspectos:

- a superfície específica dos géis diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico;
- a presença de césio diminui a superfície específica;
- géis obtidos com HNO<sub>3</sub> + HF não apresentam diferenças significativas para as concentrações de HF, iguais a 0,16% e 0,32% (% em relação ao volume de solução de vazamento);
- a superfície específica de géis obtidos com HNO<sub>3</sub> + HF, tratados termicamente a 500 °C, não se modificou, quando irradiados com raios  $\gamma$ .

A Figura 5.16 apresenta resultados de microdureza Vickers em função da temperatura, para géis obtidos sem HF e com teor de césio, em peso, de 0,16% na solução de vazamento. Observa-se, nesta figura, que as amostras com césio apresentaram valores de microdureza Vickers um pouco maiores que os géis de sílica pura.

A evolução estrutural dos géis em função da temperatura foi analisada por difração de raios X. Identificaram-se algumas espécies cristalinas. A Tabela 5.7 e a Tabela 5.8 apresentam os resultados obtidos.

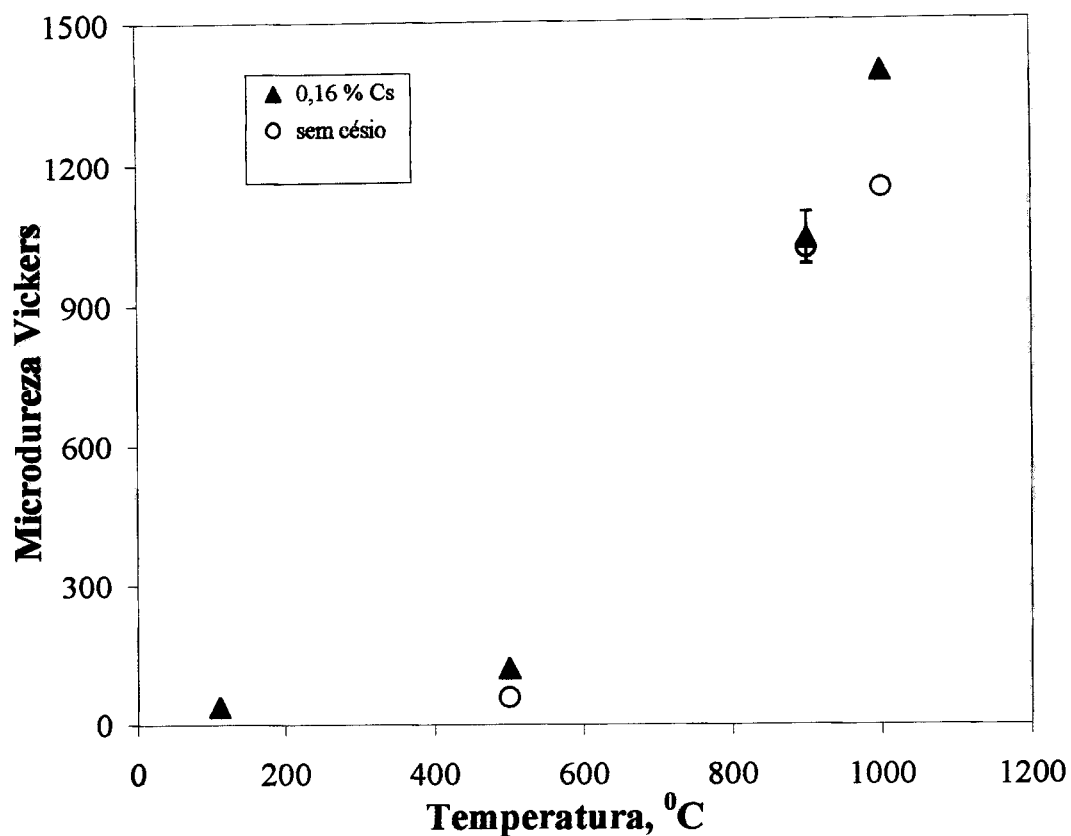


Figura 5.16 - Microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico. O ponto correspondente à temperatura de 900 °C, mostra a barra do maior erro experimental observado ( $1040 \pm 55$ , para um intervalo de 95 % de confiança).

Tabela 5.7 - Resultados de difração de raios X em géis obtidos com  $\text{HNO}_3$  tratados em diferentes temperaturas (teores de césio na solução de vazamento).

% Cs	Fases Presentes				
	110 °C	300 °C	500 °C	900 °C	1000 °C
0	amorfa	amorfa	amorfa	amorfa	amorfa* + cristobalita
0,07	amorfa	amorfa	amorfa	-	-
0,13	amorfa	-	-	-	amorfa* + cristobalita
0,16	amorfa	-	-	amorfa* + cristobalita	cristobalita + tridimita
0,47	amorfa	-	-	amorfa* + cristobalita	cristobalita + tridimita

\* fase predominante

Tabela 5.8 - Resultados de difração de raios X em géis obtidos com HNO<sub>3</sub> e HF, tratados a diferentes temperaturas (teores de céσιο na solução de vazamento).

% Cs	Fases Presentes					
	105 °C	400 °C	500 °C	500 °C + 800 °C	800 °C	900 °C
0	amorfa	amorfa	amorfa	-	-	-
0,14	-	amorfa	amorfa	-	-	-
1,14	-	amorfa	-	amorfa* + cristobalita	amorfa* + CsCl	tridimita+ cristobalita + amorfa
1,14 (amostra irradiada)	-	-	-	amorfa	-	-
0,6	-	-	-	-	-	amorfa +tridimita+ cristobalita
2,4	-	amorfa	amorfa	-	-	tridimita+ cristobalita + amorfa
4,93	-	amorfa* + CsCl	amorfa* + CsCl	-	cristobalita + tridimita+ amorfa + CsCl	-
7,18	amorfa* + CsCl	-	-	-	-	-

\* fase predominante

A estabilidade térmica foi avaliada através de análises termogravimétricas e de análises térmicas diferenciais. Os ensaios foram realizados sob um fluxo de  $N_2$  de 20 ml/min. Até uma temperatura máxima de 1000 °C. A Figura 5.17 e a Figura 5.18 apresentam, respectivamente, os resultados de análise térmica diferencial para géis, tratados a 500 °C, com diferentes teores de céσιο, em peso, na solução de vazamento, e géis com 1,14% Cs, na solução de vazamento, tratados a 400 °C, 500 °C e 500 °C + 800 °C. A Figura 5.19 mostra resultados para géis, com 4,93 % de céσιο, em peso, na solução de vazamento, tratados em temperaturas diferentes. A Figura 5.20 apresenta resultados de análise térmica diferencial em amostras irradiadas e não irradiadas. Com exceção da Figura 5.17, todos os géis apresentados na Figura 5.18, na Figura 5.19 e na Figura 5.20 foram obtidos com  $HNO_3$  e HF.

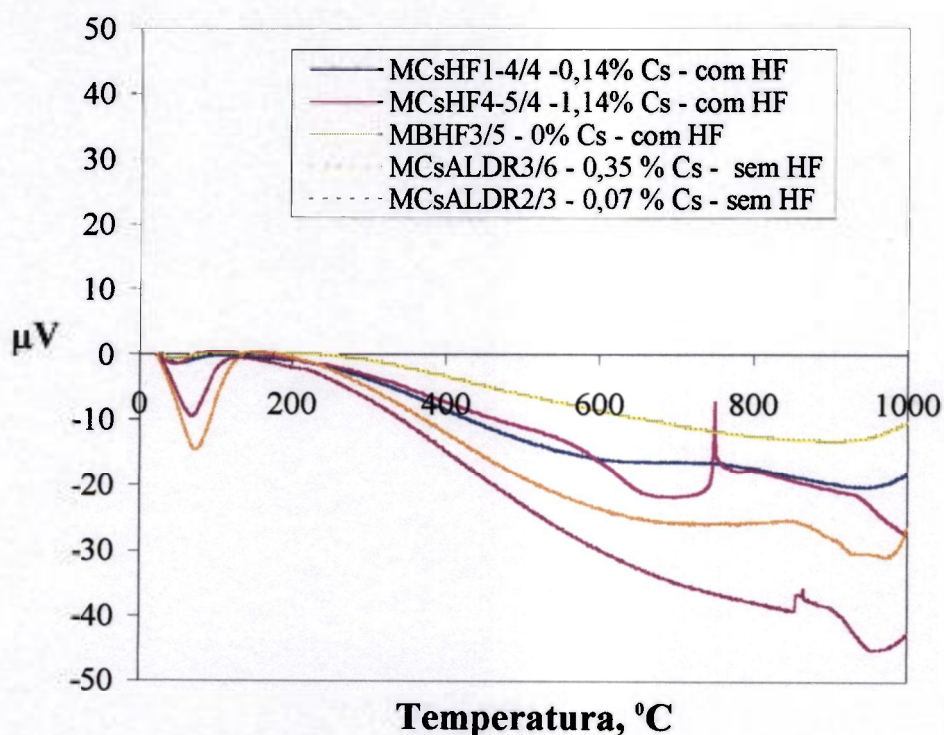


Figura 5.17 - Análise térmica diferencial em géis com diferentes teores de céσιο, tratados a 500 °C.

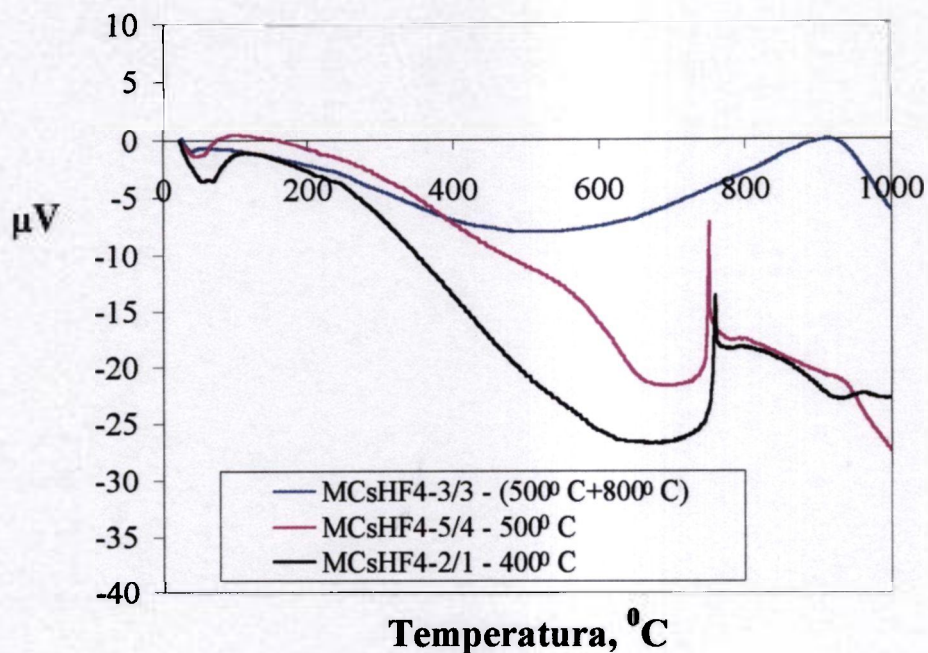


Figura 5.18 - Análise térmica diferencial em géis, com 1,14 % Cs na solução de vazamento, tratados em diferentes temperaturas.

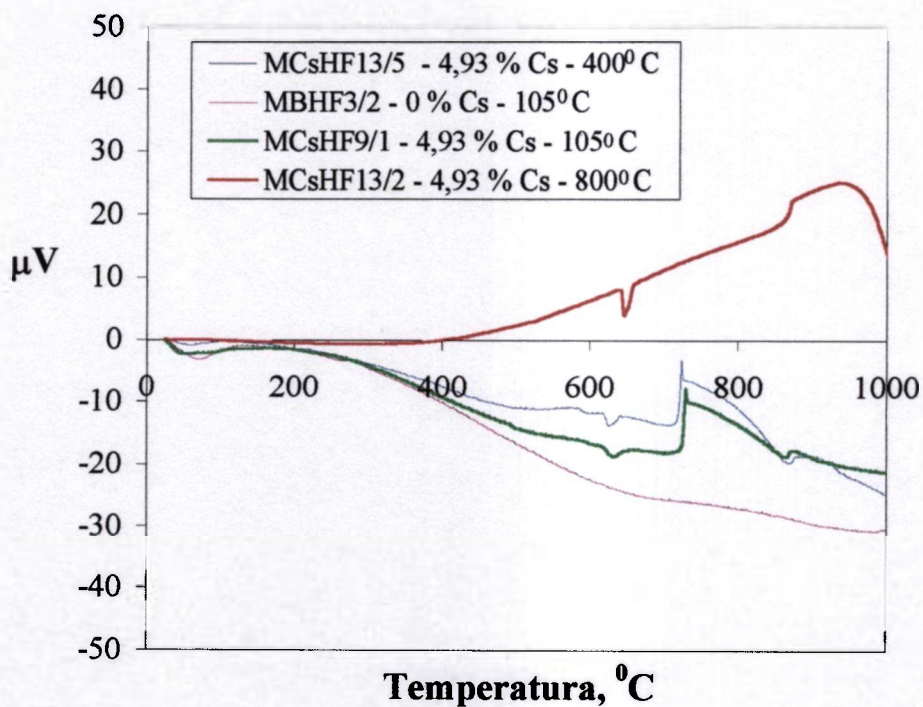


Figura 5.19 - Análise térmica diferencial em géis com 4,93 % Cs e tratados a temperaturas diferentes.

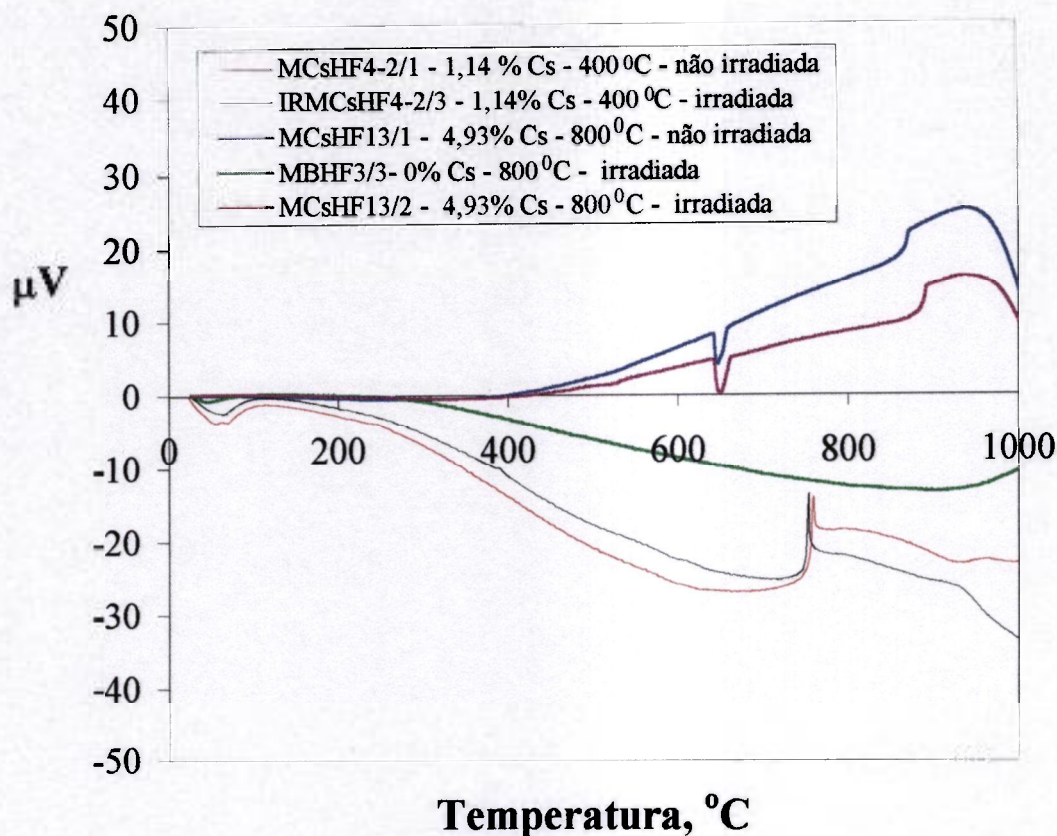


Figura 5.20 - Análise térmica diferencial em géis irradiados e não irradiados.

Dos resultados apresentados da Figura 5.17 à Figura 5.20, observa-se que:

- Na faixa de temperatura de 30  $^{\circ}C$  a 150  $^{\circ}C$ , ocorre uma reação endotérmica em todas as curvas, sendo mais acentuada em géis obtidos apenas com  $HNO_3$ , ou seja, em géis mais densos. Este efeito é devido, principalmente, à remoção de água presente no material poroso. O efeito parece mais acentuado em géis mais densos, devido provavelmente à maior dificuldade de eliminação de produtos numa matriz mais fechada. Em [130] observou-se o mesmo efeito em géis obtidos só com  $HNO_3$ ;
- Na faixa de temperatura de 700  $^{\circ}C$  a 800  $^{\circ}C$  aparecem efeitos exotérmicos em géis tratados a 400  $^{\circ}C$  e 500  $^{\circ}C$ , obtidos com  $HNO_3 + HF$  para teores de césio na solução de vazamento maiores ou iguais a 1,14% em peso. Esse efeito não ocorre em géis obtidos só com  $HNO_3$  com teores de césio em até 0,035 %, nem em géis tratados termicamente à 500  $^{\circ}C$  e em seguida à 800  $^{\circ}C$ , conforme Figura 5.18. Este efeito pode ser devido à ocorrência de cristalização conforme resultados de difração de raios X, em géis tratados a 800  $^{\circ}C$  (ver Tabela 5.8 – pág.98);



- Para um teor de 4,93% em peso de céσιο, na solução de vazamento, o pico exotérmico está presente, na faixa de temperatura de 750 °C e 800 °C, mesmo em géis apenas secos. Isto sugere que, acima de um certo teor de céσιο, na solução de vazamento, a cristalização pode estar começando em temperaturas mais baixas.

Os resultados das análises termogravimétricas são mostrados na Figura 5.21, Figura 5.22 e Figura 5.23. A perda de massa observada nessas figuras, confirma a maior liberação, principalmente de água abaixo de 150 °C, correspondendo à água fisicamente ligada, sendo a perda mais acentuada em géis mais densos (com maior superfície específica). Conforme citado em [132,133], a perda de peso em géis de sílica está associada à remoção de grupos orgânicos por oxidação e de água formada nas reações de policondensação.

Pela Figura 5.22, verifica-se que géis obtidos com 1,14% em peso de céσιο, na solução de vazamento, tratados termicamente a 500 °C e em seguida a 800 °C apresentaram perda de água e de outros produtos bem inferior em relação aos géis que passaram apenas por um tratamento térmico.

Na Figura 5.23 observa-se que, para géis obtidos com 4,93% em peso de céσιο, na solução de vazamento, secados e tratados termicamente a 400 °C e 800 °C (apenas um patamar de temperatura), também apresentaram acentuada perda de massa entre 700 °C e 800 °C.

Parte das perdas de massa, próximas a 800 °C, podem estar associadas a perda de céσιο, devido à volatilização deste. A volatilidade do céσιο em vidros, cerâmicas e outras formas depende de parâmetros tais como: temperatura, estado físico, relação superfície/volume, etc. [134,135]. Conforme [135], trabalhos realizados em sistemas abertos mostraram que o céσιο volatiliza em ~ 645 °C. Walmsley et al., trabalho citado em [136], obtiveram resultados de volatilização na faixa de 0,014% de céσιο a 600 °C a 63,2% a 1200 °C em vidro de borossilicato e, de 0,058% a 18,9% em vidro fosfáltico, na mesma faixa de temperatura.

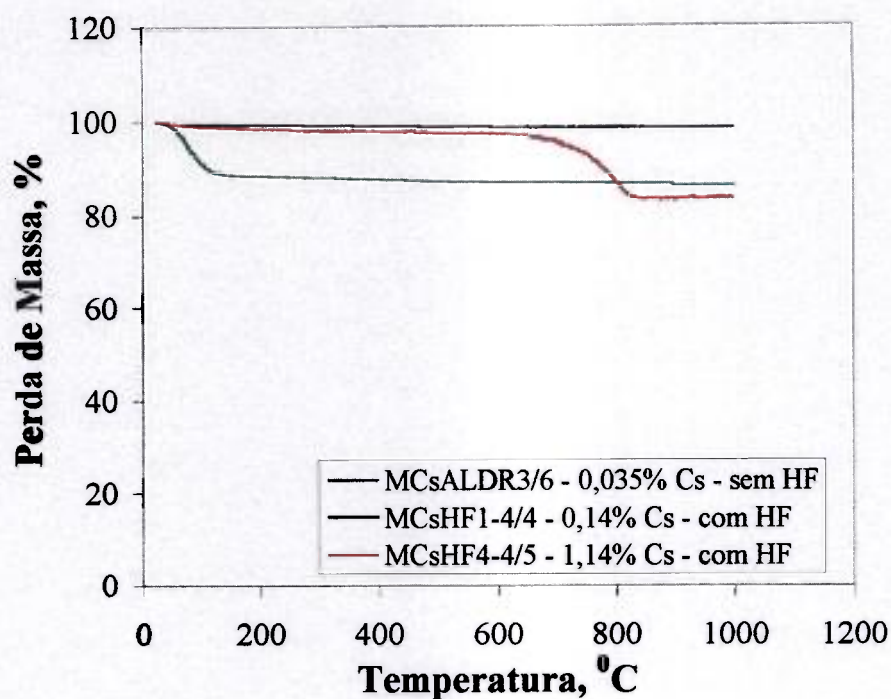


Figura 5.21 - Perda de massa em função da temperatura para géis com diferentes teores de céσιο, na solução de vazamento, tratados a 500 °C.

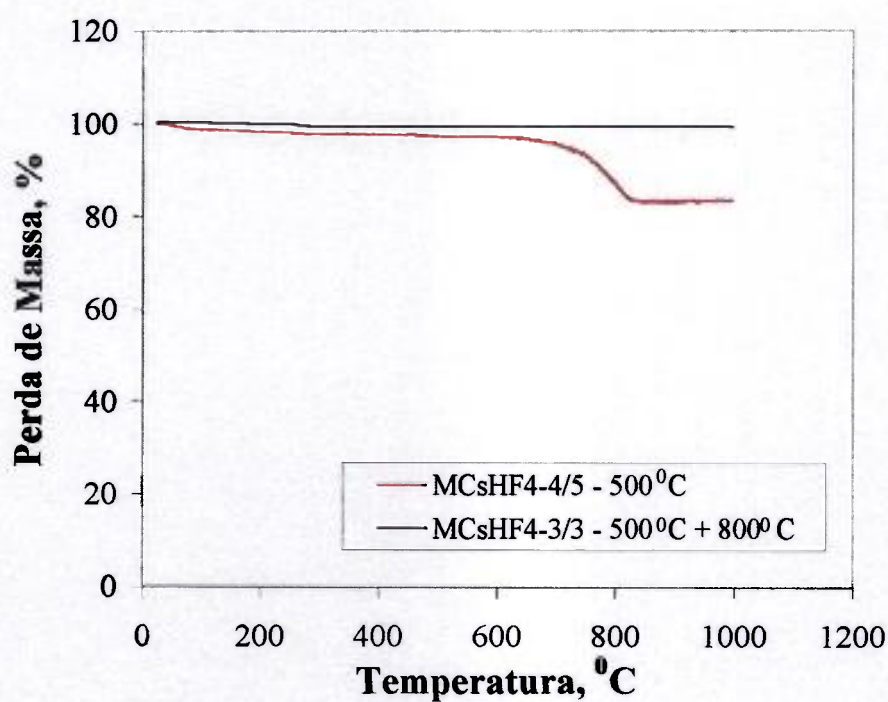


Figura 5.22 - Perda de massa em função da temperatura para géis com 1,14 % de céσιο, na solução de vazamento, tratados a diferentes temperaturas.

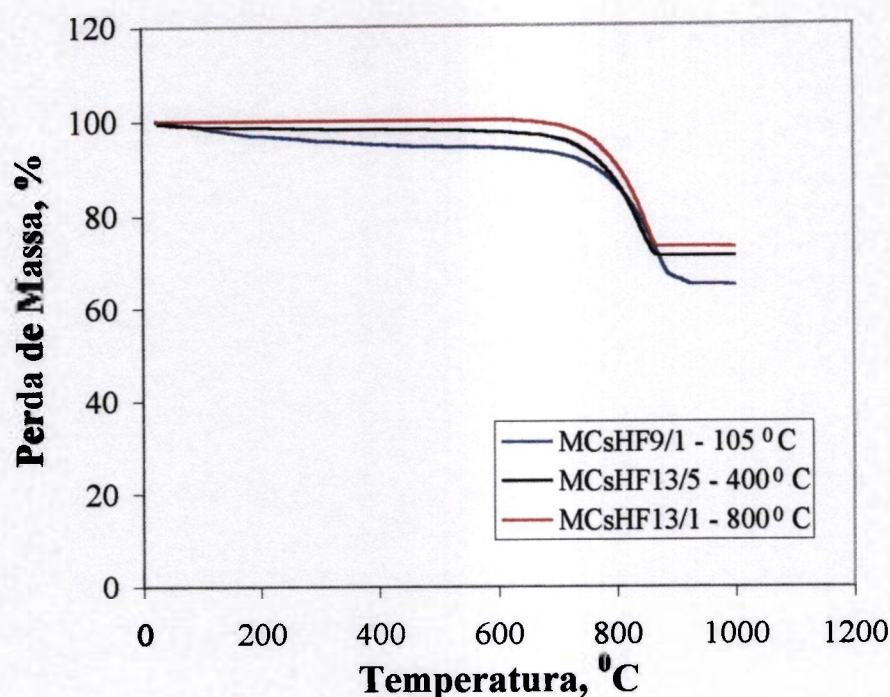


Figura 5.23 - Perda de massa em função da temperatura para géis com 4,93 % de céσιο, na solução de vazamento, tratados a diferentes temperaturas.

Através da adsorção e dessorção de nitrogênio obtiveram-se curvas de isotermas e de distribuição de tamanho de poros para géis incorporados com céσιο e sem céσιο. Da Figura 5.24 à Figura 5.28 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção para géis obtidos com um ácido ( $\text{HNO}_3$ ) e com dois ácidos ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ), secados, tratados a  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C} + 800^\circ\text{C}$ , com teores em peso de céσιο na solução de vazamento, na faixa de 0% a 4,93%. Da Figura 5.29 à Figura 5.34 são mostradas as distribuições de tamanhos de poros para esses mesmos géis.

Observa-se que, para géis obtidos apenas com  $\text{HNO}_3$ , a forma das isotermas não se alterou com os teores de céσιο estudados (Figura 5.24), mesmo variando a temperatura de tratamento térmico (Figura 5.25).

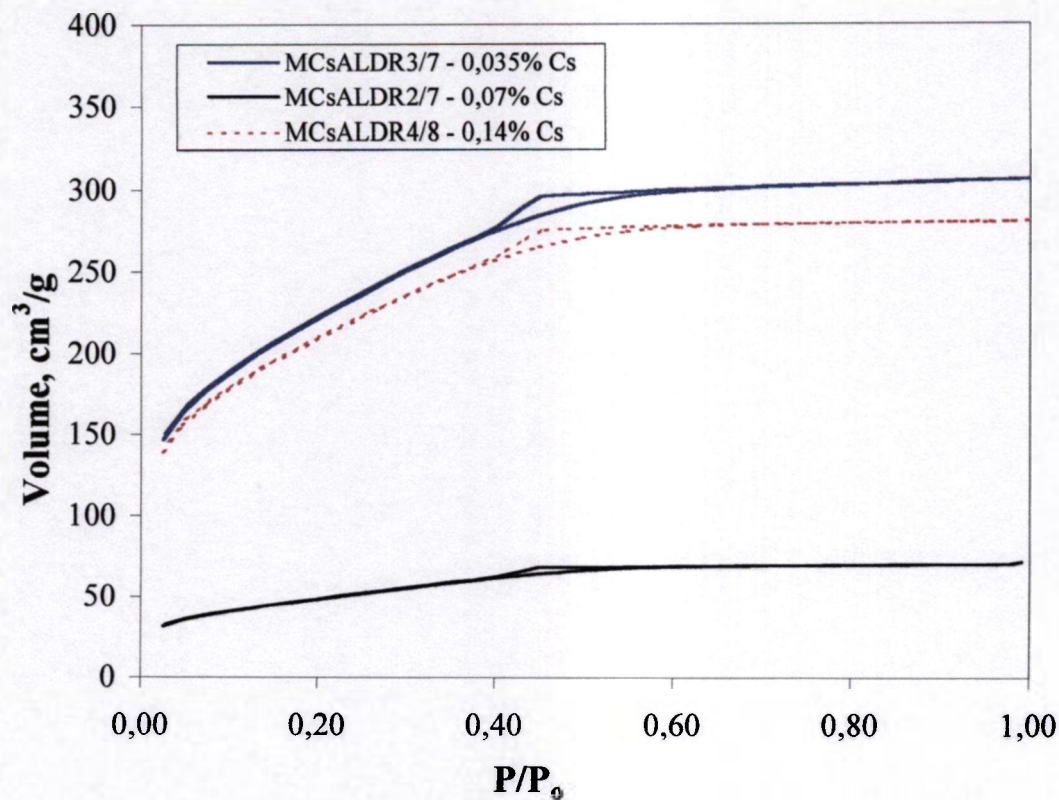


Figura 5.24 - Isothermas de adsorção-dessorção para géis secos, obtidos apenas com HNO<sub>3</sub>.

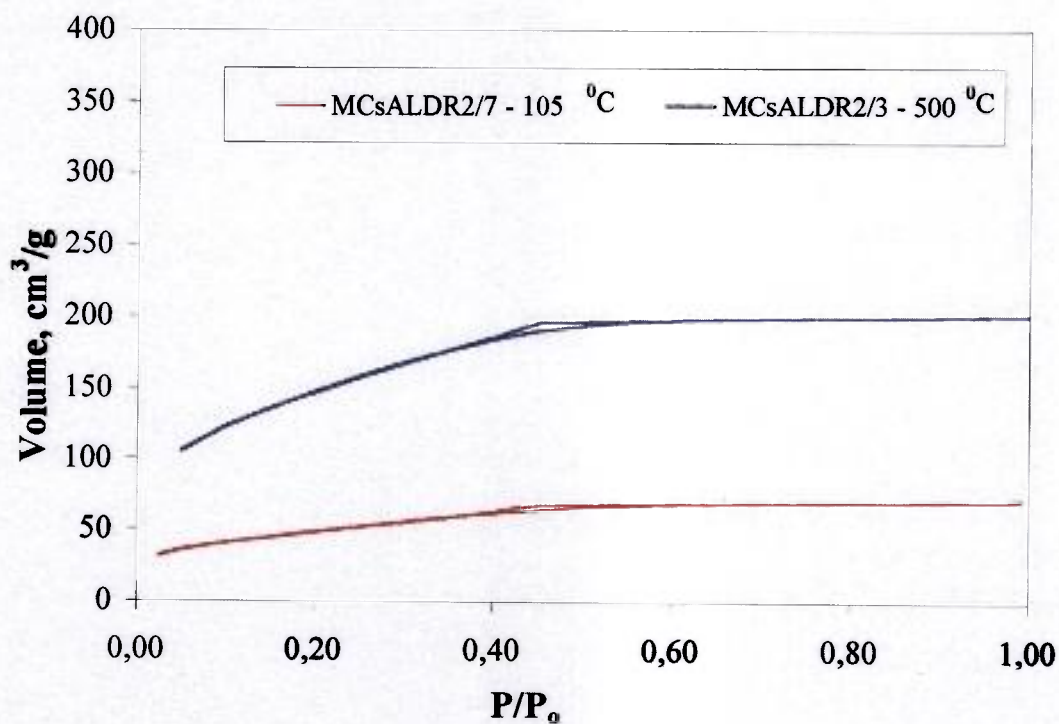


Figura 5.25 - Isothermas de adsorção-dessorção para géis secos e tratados a 500 °C, com 0,035% em peso de céσιο na solução de vazamento, obtidos apenas com HNO<sub>3</sub>.

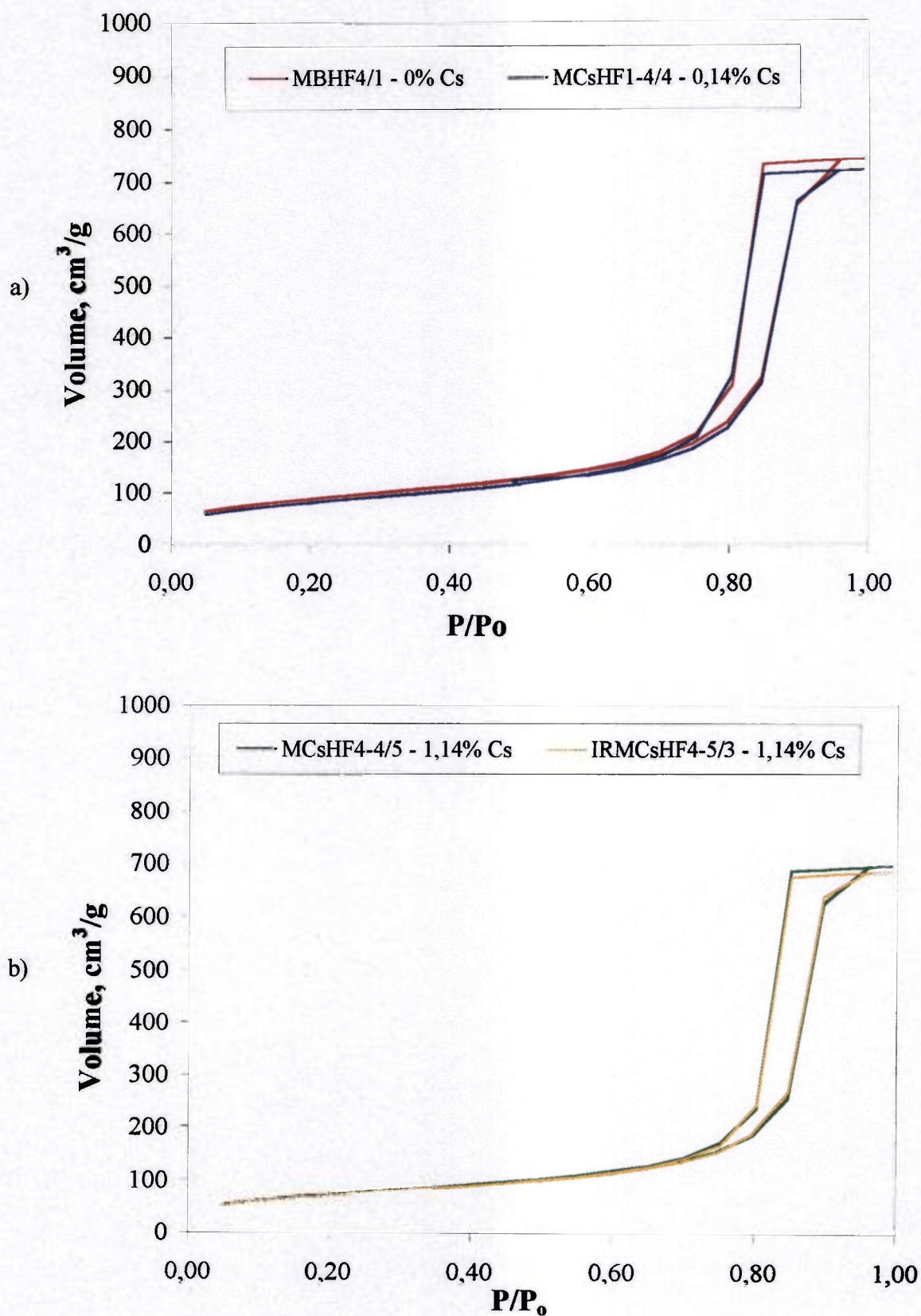


Figura 5.26 - Isothermas de adsorção-dessorção para géis tratados a 500 °C, com diferentes teores em peso de céσιο na solução de vazamento, obtidos apenas com HNO<sub>3</sub> e HF. a) teores de 0% e 0,14% em peso de céσιο, b) teor de 1,14% em peso de céσιο

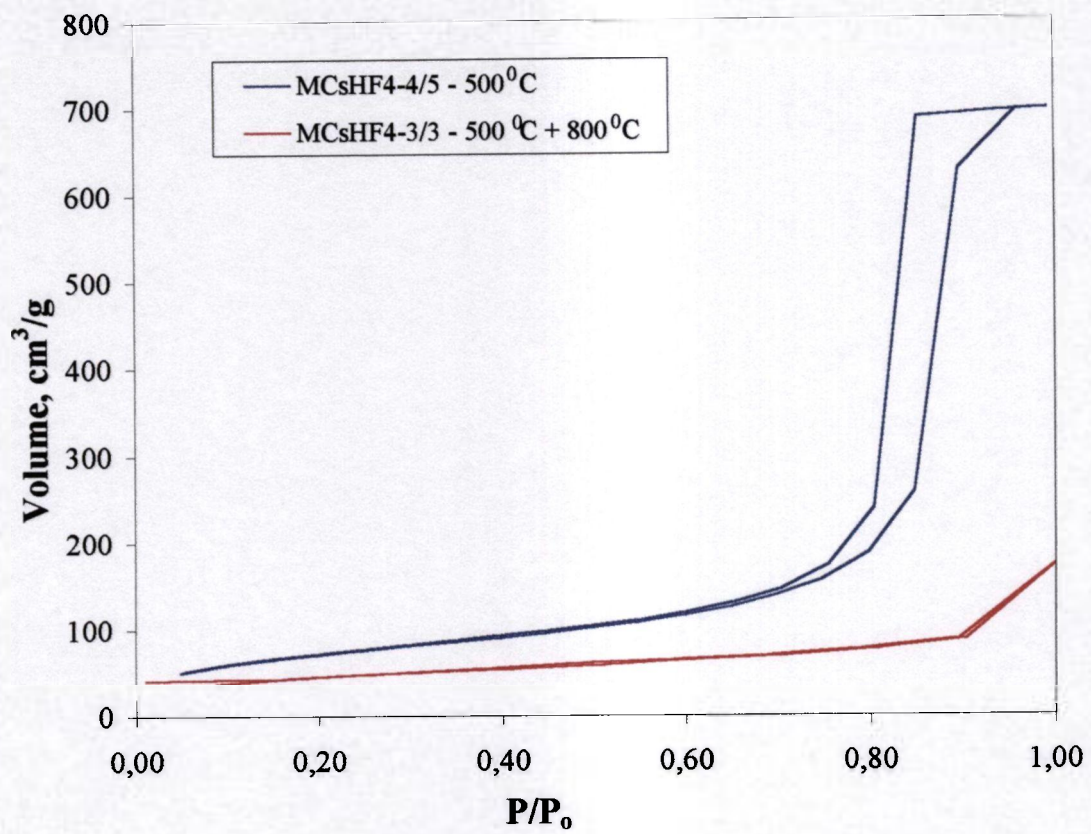


Figura 5.27 - Isothermas de adsorção-dessorção para géis com 1,14% céσιο em peso na solução de vazamento.

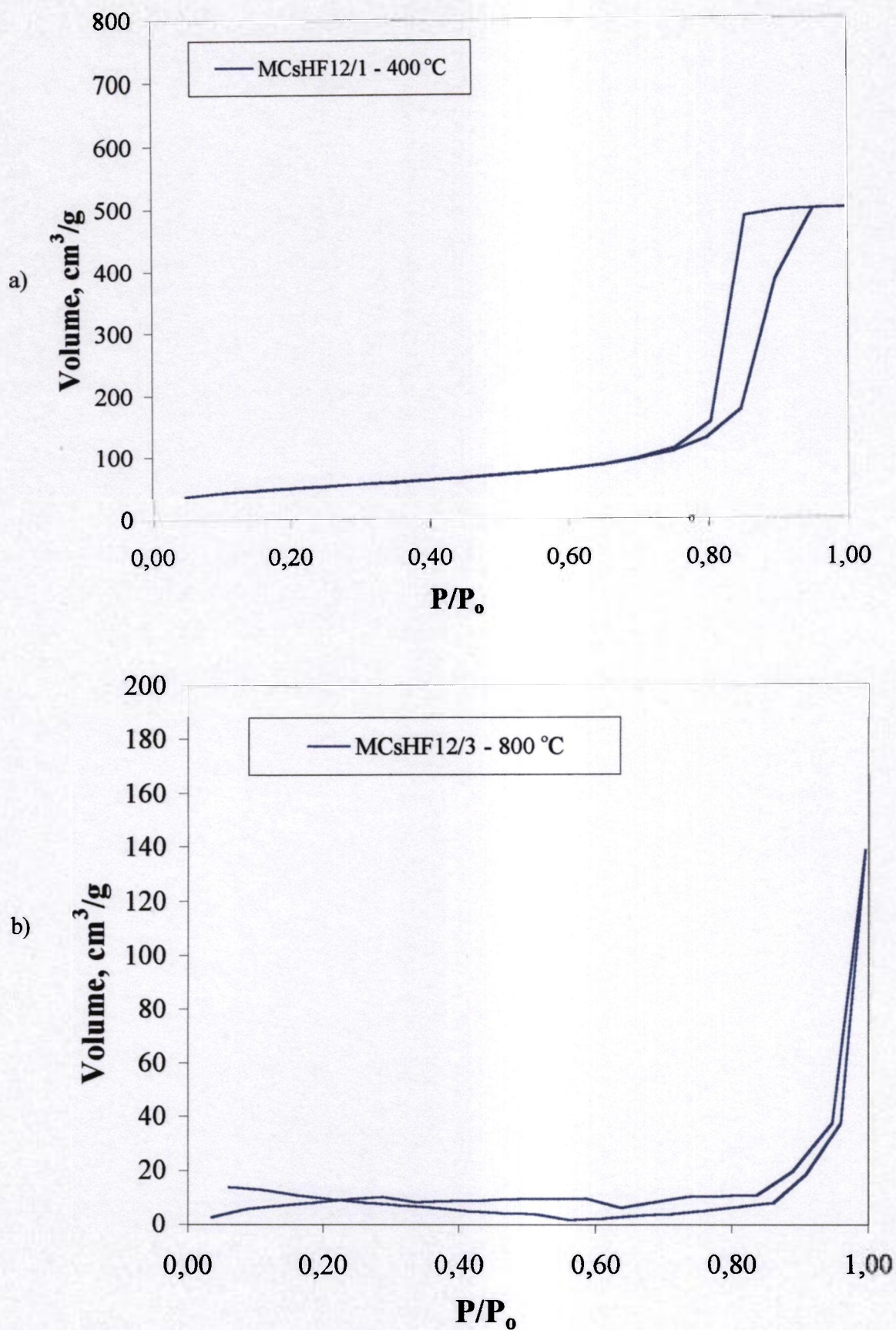


Figura 5.28 - Isothermas de adsorção-dessorção para géis com 4,93% em peso de céσιο na solução de vazamento. a) 400 °C, b) 800 °C

Nota-se na Figura 5.26, que a forma geométrica das isotermas de adsorção-dessorção não se modificou para teores de céσιο em até 1,14%, mantendo a mesma forma que a do gel sem céσιο, mesmo no caso do gel irradiado (IRMCsHF4-5/3). Na Figura 5.27, faz-se uma comparação das isotermas de adsorção-dessorção, entre géis com 1,14% Cs, que foram submetidos à temperatura de 500 °C e que foram tratados em seguida à 800 °C. Para um teor mais elevado de céσιο (4,93%), conforme Figura 5.28, géis tratados à temperatura de 400 °C não apresentaram mudança significativa na forma geométrica da isoterma de adsorção-dessorção, comportando de forma similar aos géis com 1,14% de céσιο (Figura 5.26). Para a temperatura de 800 °C, foram observadas alterações nas isotermas, as quais podem estar associadas, não à mudanças de morfologia dos poros mas sim as suas dimensões.

As isotermas de adsorção-dessorção, observadas da Figura 5.24 à Figura 5.28, são do tipo I, com histerese do tipo a (ver Figura 3.9 e Figura 3.12—pág.49 e pág.52). Este tipo de histerese está associado à existência de poros com forma cilíndrica. A inexistência de variações abruptas nas isotermas de adsorção-dessorção mostra que os poros apresentam uma distribuição uniforme de tamanho de poros.

Comparando-se as isotermas de adsorção-dessorção de géis obtidos apenas com HNO<sub>3</sub> (Figura 5.24) com as obtidas para géis com HNO<sub>3</sub> + HF (Figura 5.26), observa-se que para mais baixas pressões relativas, um maior volume de nitrogênio é adsorvido nos géis obtidos apenas com HNO<sub>3</sub>. Isto ocorre porque em géis obtidos apenas com HNO<sub>3</sub>, as dimensões geométricas dos poros são bem menores.



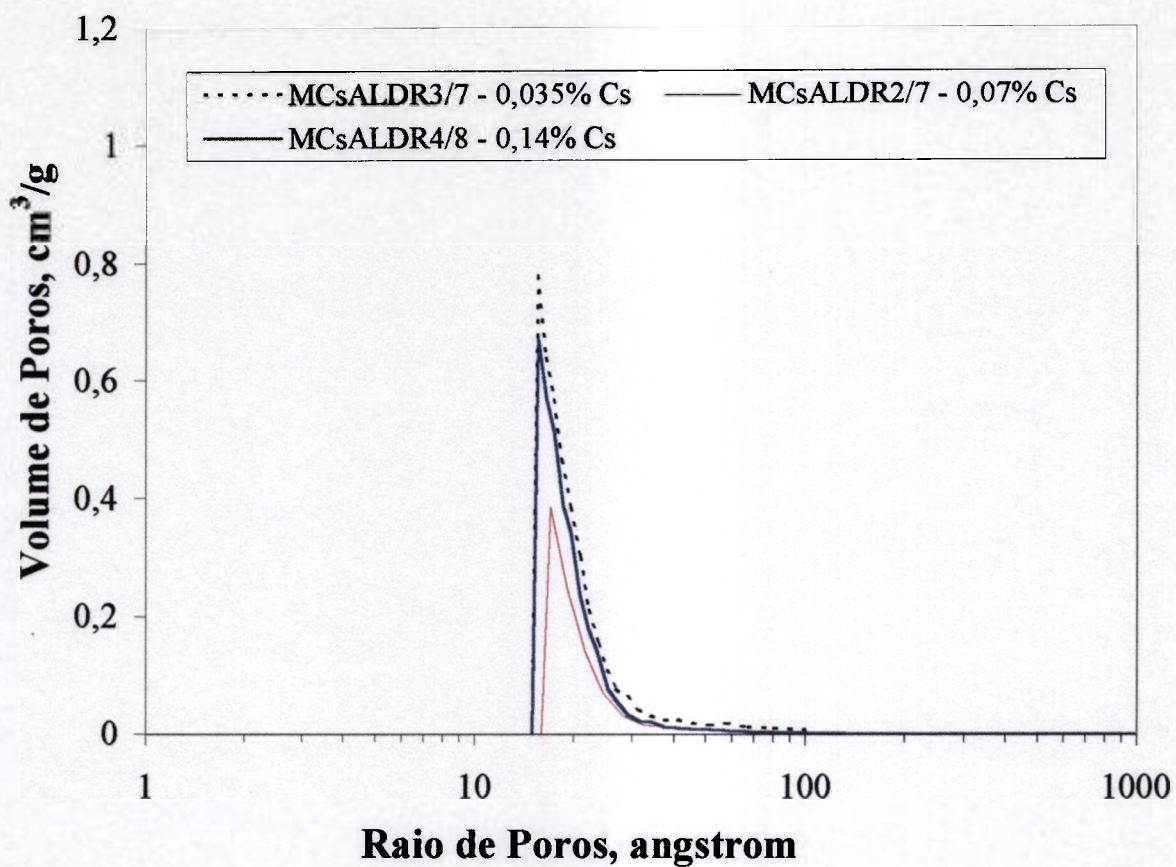


Figura 5.29 - Distribuições de tamanhos de poros em géis secos, obtidos com HNO<sub>3</sub>.

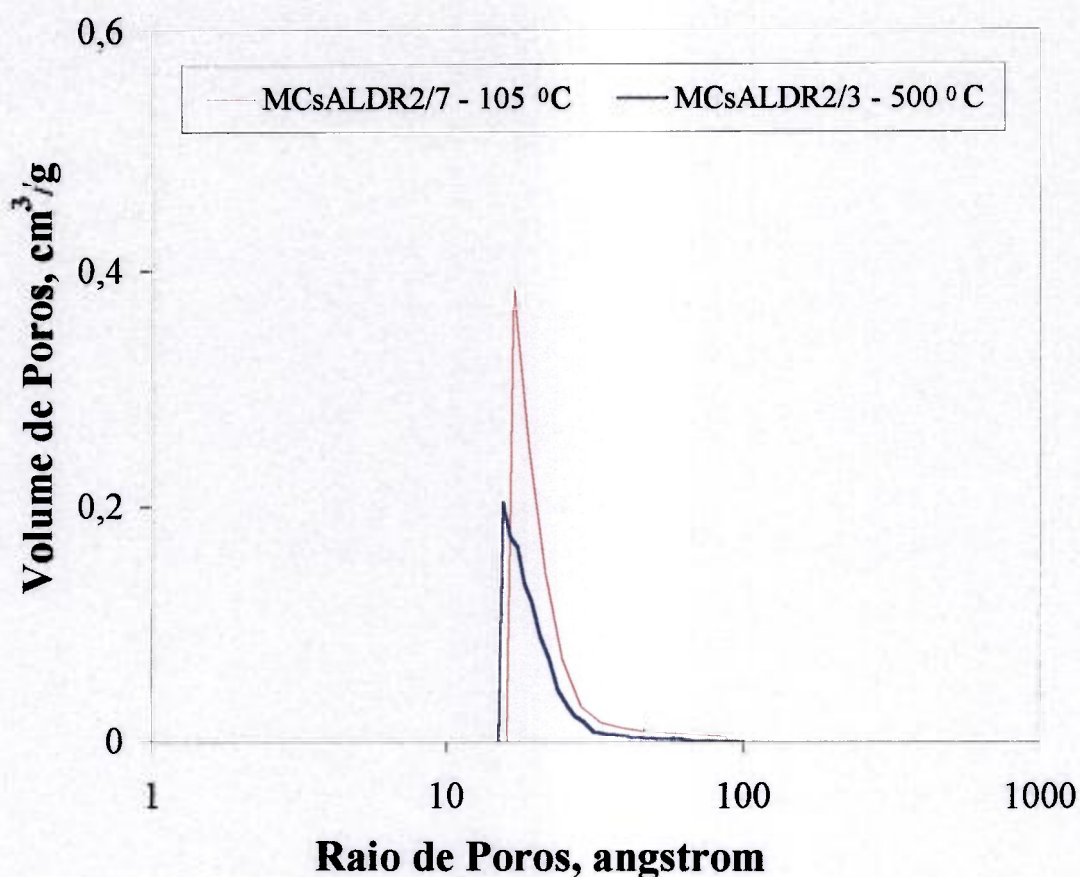


Figura 5.30 - Distribuições de tamanhos de poros em géis secos e tratados a 500 °C, obtidos com HNO<sub>3</sub>.

Pela Figura 5.29, verifica-se que os géis secos obtidos com HNO<sub>3</sub>, na faixa de 0,035 a 0,14% Cs (na solução de vazamento) apresentaram distribuições de tamanhos de poros bastante estreitas e que não se modificaram nem após tratamento térmico à 500 °C, conforme pode-se observar na Figura 5.30.

Observa-se na Figura 5.31 que as distribuições de tamanhos de poros em géis, obtidos com HNO<sub>3</sub> + HF, na faixa de 0 a 1,14% Cs, tratados a 500 °C, ficaram numa faixa estreita de tamanho e, mantiveram a mesma forma com a variação no teor de céσιο. As distribuições de tamanhos de poros em géis com 1,14% Cs tratados a 500 °C e, em seguida, irradiados com raios  $\gamma$ , também apresentaram uma faixa estreita de tamanho e permaneceram aproximadamente com a mesma forma (Figura 5.31 – amostra IRMCsHF4-5/3). Já as distribuições de tamanhos de poros em géis com 1,14% Cs, tratados a 500 °C e, em seguida, tratados a 800 °C (Figura 5.32), apresentaram curvas de distribuição com formas mais

simétricas. Na Figura 5.32 (letra b) são apresentados os resultados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}+800\text{ }^{\circ}\text{C}$  para efeito de comparação. As distribuições de tamanhos de poros em géis com teores mais elevado de céσιο (4,93%) tratados a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantiveram a forma da curva de distribuição similar à de géis com 1,14% Cs tratados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Já os tratados a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não mantiveram a mesma forma de curva de distribuição, mostrando uma maior dispersão (Figura 5.33).

Os resultados apresentados na Figura 5.8 (pág.87) e na Figura 5.9 (pág.88) e os mostrados na Figura 5.29 e na Figura 5.31, sugerem que a presença do céσιο estreita a distribuição de tamanhos de poros e desloca o pico da distribuição para a esquerda (no sentido de menores tamanhos).

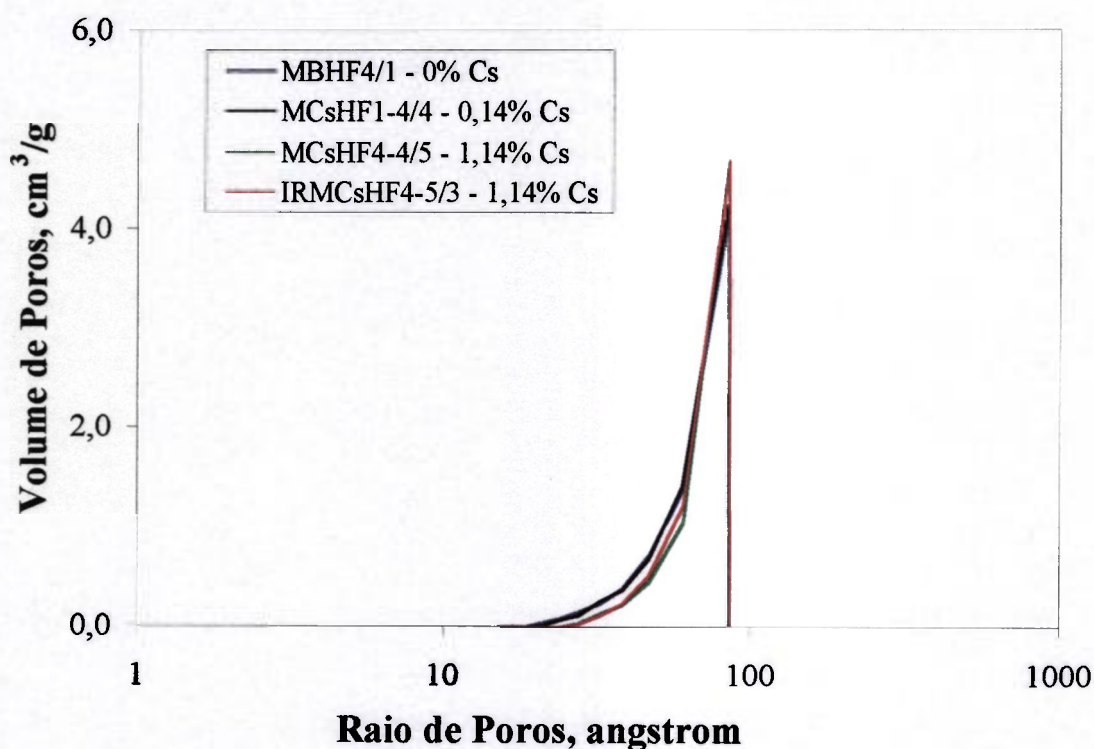


Figura 5.31 - Distribuições de tamanhos de poros em géis tratados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com diferentes teores em peso de céσιο na solução de vazamento, obtidos com  $\text{HNO}_3$  e HF.

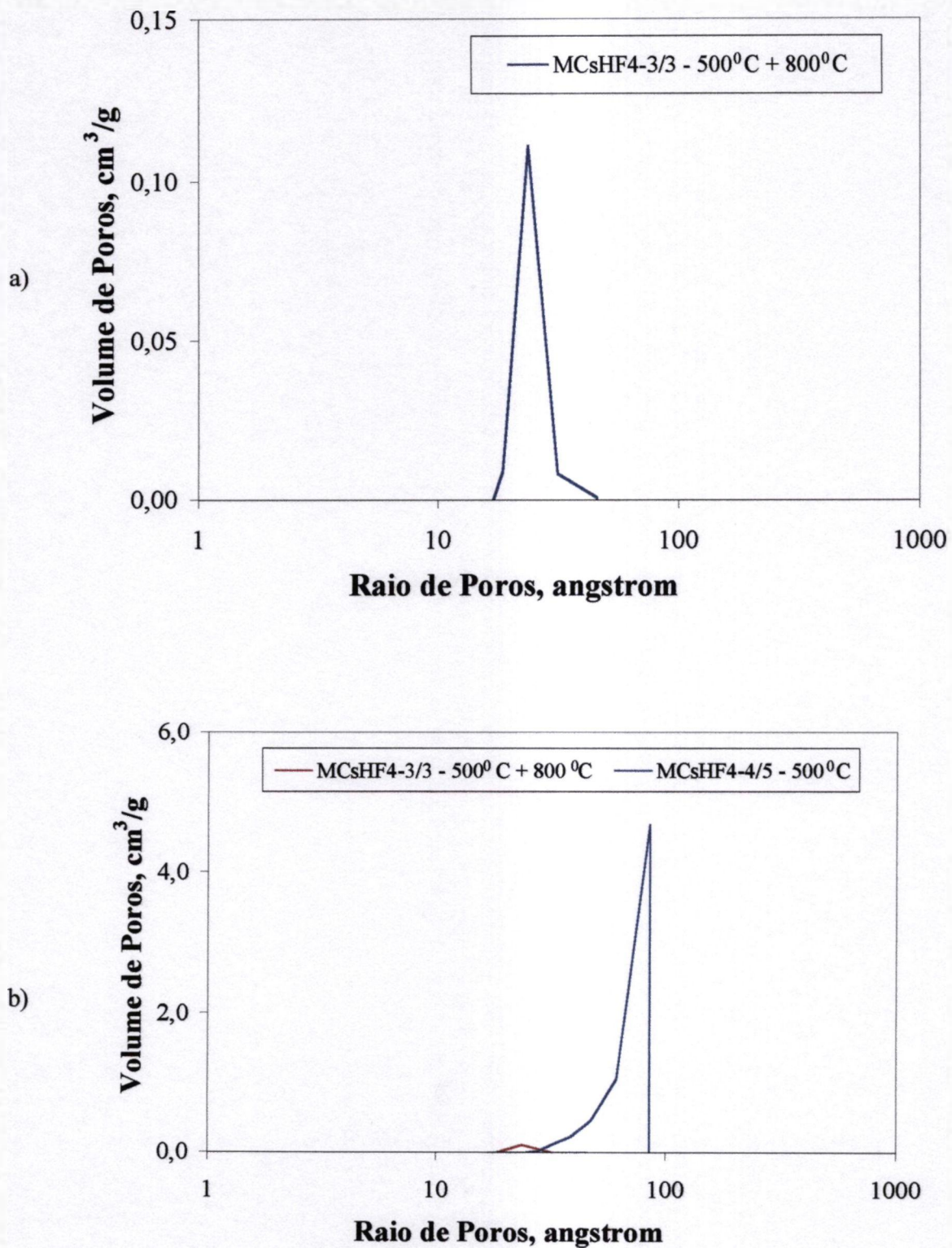


Figura 5.32 - Distribuições de tamanhos de poros em géis com 1,14% em peso de céσιο na solução de vazamento. a) 500  $^{\circ}\text{C}$  + 800  $^{\circ}\text{C}$ , b) 500  $^{\circ}\text{C}$

Comparando-se as distribuições de tamanho de poros de géis obtidos apenas com  $\text{HNO}_3$  (Figura 5.29) com as de géis obtidos com  $\text{HNO}_3+\text{HF}$  (Figura 5.31), verifica-se elas são diferentes quanto à forma. Isto se explica pela presença de poros menores em géis catalisados apenas com  $\text{HNO}_3$ . Nesses géis durante a gelação são formadas estruturas fracamente ramificadas, de modo que, na secagem, essas estruturas podem se interpenetrar podendo encolher livremente com a remoção do solvente, formando assim uma estrutura mais fina. Já no caso de géis catalisados com  $\text{HNO}_3+\text{HF}$ , o ácido fluorídrico atua de modo similar a uma base de modo que a estrutura formada durante a gelação é altamente ramificada e de difícil interpenetração [48], o que contribui para a formação de uma estrutura com tamanho de poros maior.

A Figura 5.34 mostra as distribuições de tamanhos de poros para géis obtidos com 4,93% de Cs, na solução de vazamento, tratados termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, irradiados com raios  $\gamma$ . A Figura 5.35 mostra o volume cumulativo de poros. Observa-se, nestas figuras, que houve diminuição no tamanho médio de poros e no volume de poros, após a irradiação. Isto sugere a ocorrência de densificação, porém, neste caso, não ocorreu deslocamento da curva de distribuição (Figura 5.34) mas sim, uma diminuição do volume de poros (Figura 5.35).

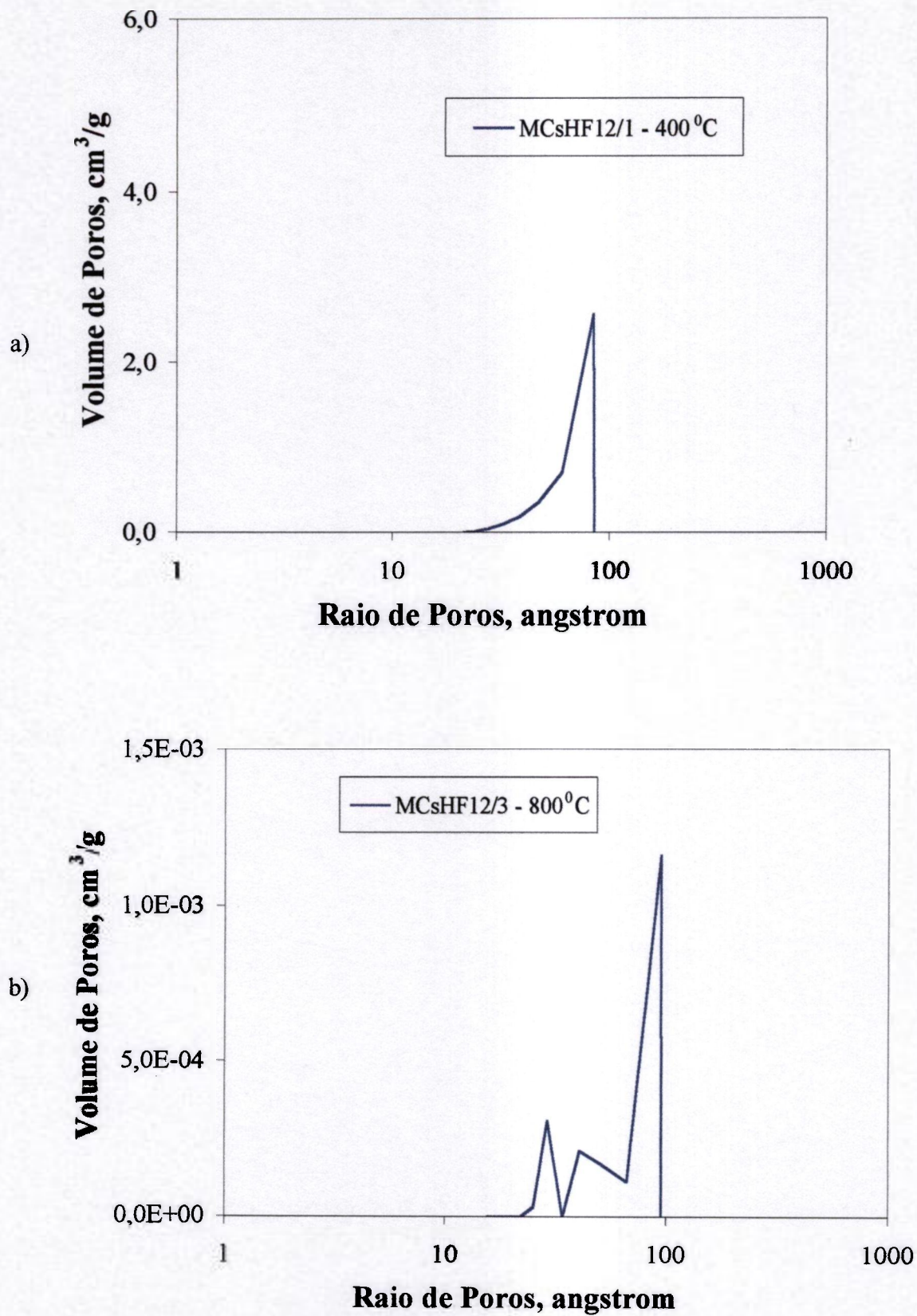


Figura 5.33 - Distribuições de tamanhos de poros em géis com 4,93% em peso de césio na solução de vazamento. a) 400 °C, b) 800 °C.

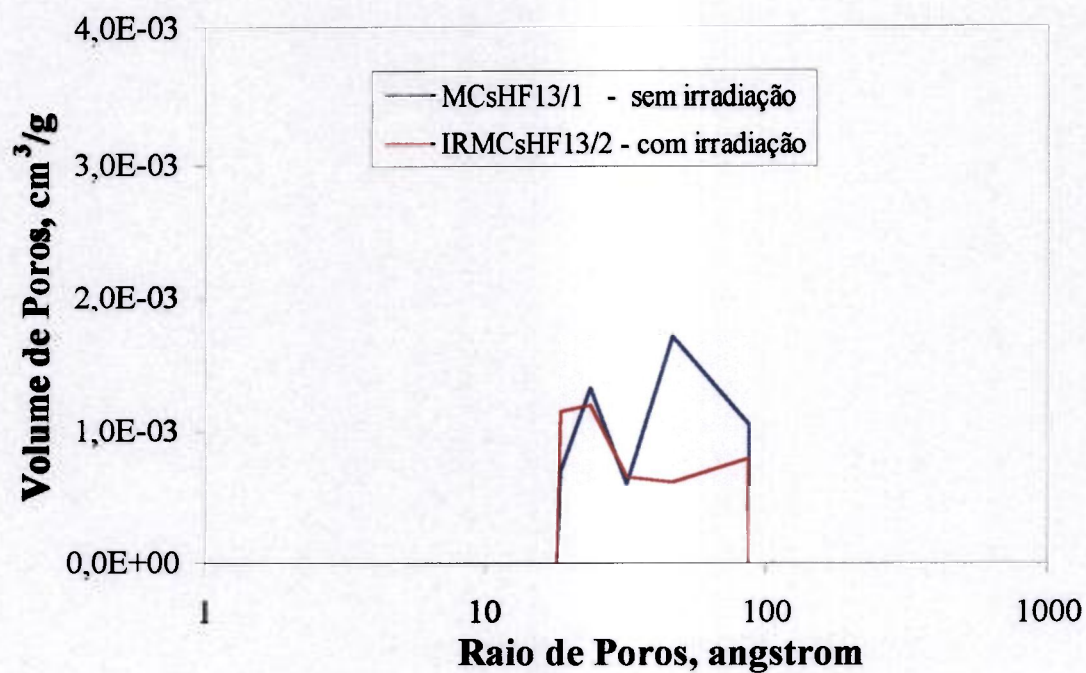


Figura 5.34 - Distribuições de tamanhos de poros em géis com 4,93% em peso de cézio, na solução de vazamento, tratados a 800 °C, obtidos com HNO<sub>3</sub> e HF.

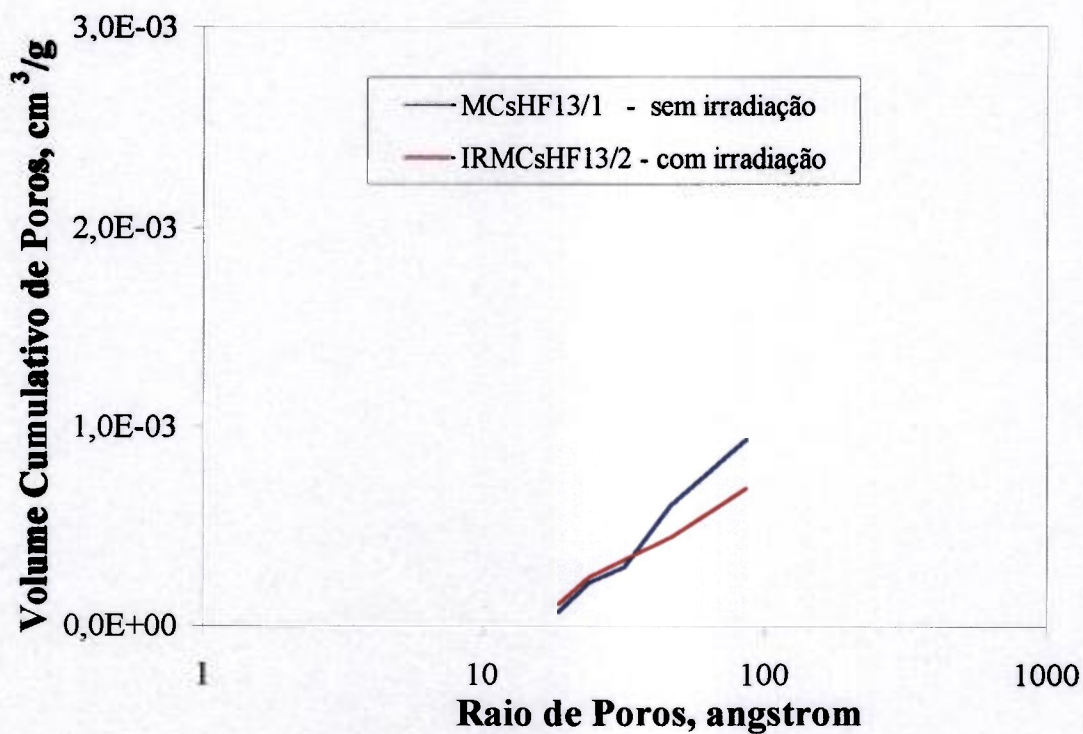


Figura 5.35 - Volume cumulativo de poros em géis com 4,93% em peso de cézio, na solução de vazamento, tratados a 800 °C, obtidos com HNO<sub>3</sub> e HF.

## 5.4 Géis incorporados com chumbo via mistura direta

As soluções de vazamento de géis incorporados com chumbo, através de nitrato de chumbo, mostraram-se heterogêneas nos primeiros testes. Para resolver o problema foram modificados o tempo de agitação e a forma de dissolução do sal. Já as soluções de vazamento, obtidas com acetato de chumbo, não apresentaram problemas de heterogeneidade.

Os géis incorporados com chumbo foram caracterizados quanto à integridade física, composição química, densidade e superfície específica.

Os géis continuaram íntegros após a etapa de secagem, com diâmetro e altura no máximo de 12,6 mm e 13 mm, respectivamente, enquanto a maior parte dos géis, tratados a 900 °C e 1000 °C, trincou.

Observou-se que o tempo de gelação para os géis obtidos via nitrato ficou na ordem de grandeza de dias, enquanto os tempos de gelação para os géis obtidos com acetato se situaram-se na ordem de grandeza de horas.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados de composição química, obtidos por fluorescência de raios X (Rigaku, modelo 3064), em géis secos a 105 °C .

Tabela 5.9 - Teores de chumbo nos géis, após a secagem a 105 °C.

*Batelada	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb (% em peso)	1,13	1,81	3,73	16,4	1,0	1,03	1,65	3,17	4,33	5,30	8,1	7,62	24,14

\*ver Tabela 4.1-pág.77

A Figura 5.36 apresenta os resultados de superfície específica em função dos teores de chumbo para duas faixas de pH (variação em torno de 0,5). Também esta figura, apresenta resultados correspondentes a géis sem chumbo, obtidos via nitrato e obtidos via acetato, para um pH igual a 1,5. Na Figura 5.37, na Figura 5.38 e na Figura 5.39 são mostrados, respectivamente, resultados de densidade volumétrica, conectividade e permeabilidade em função do teor de chumbo.



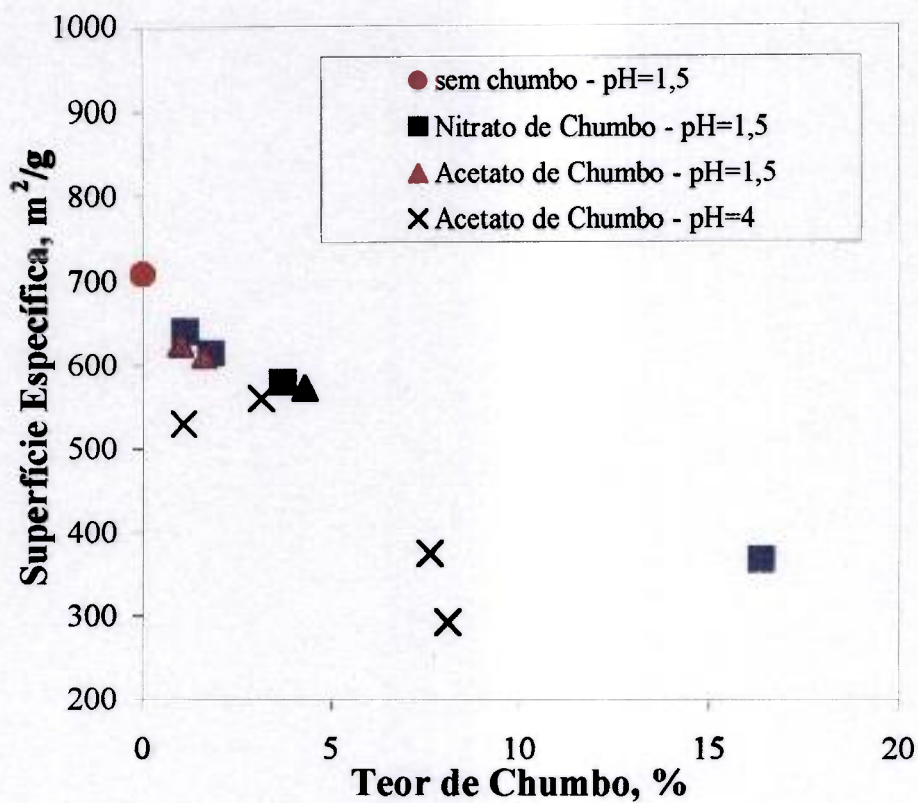


Figura 5.36 - Superfície específica em função do teor de chumbo.

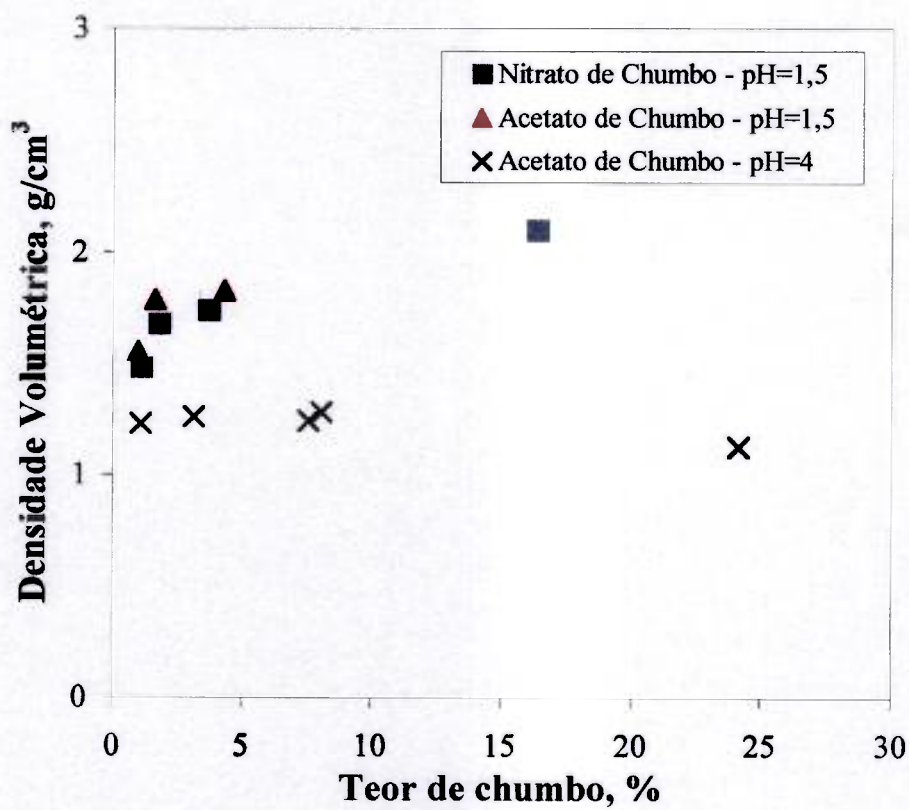


Figura 5.37 - Densidade volumétrica em função do teor de chumbo.

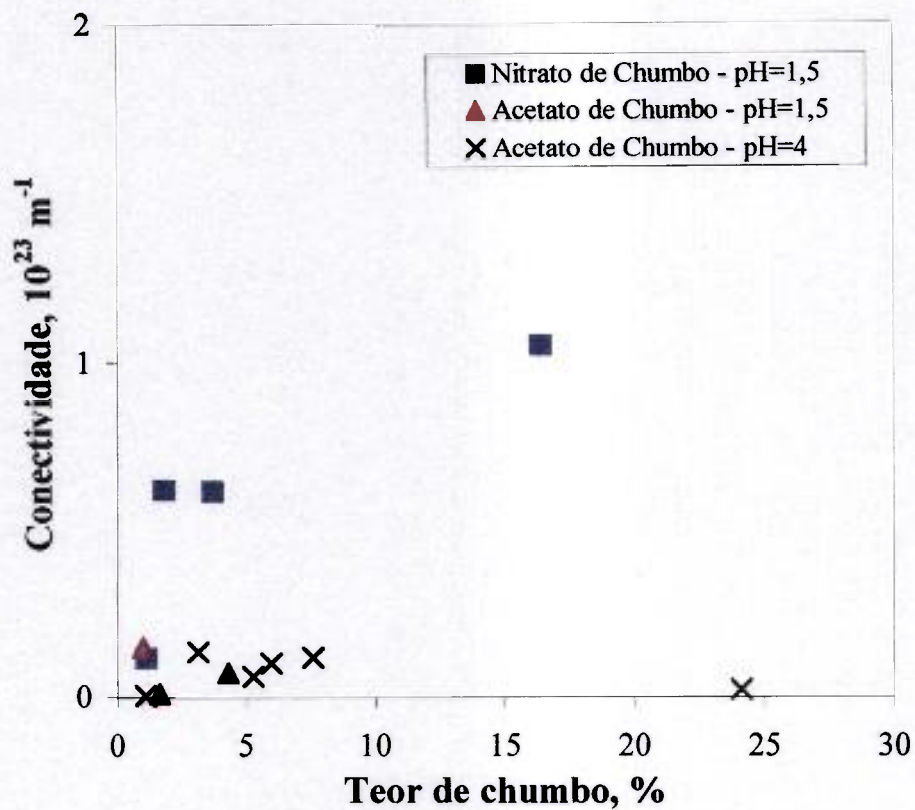


Figura 5.38 - Conectividade em função do teor de chumbo.

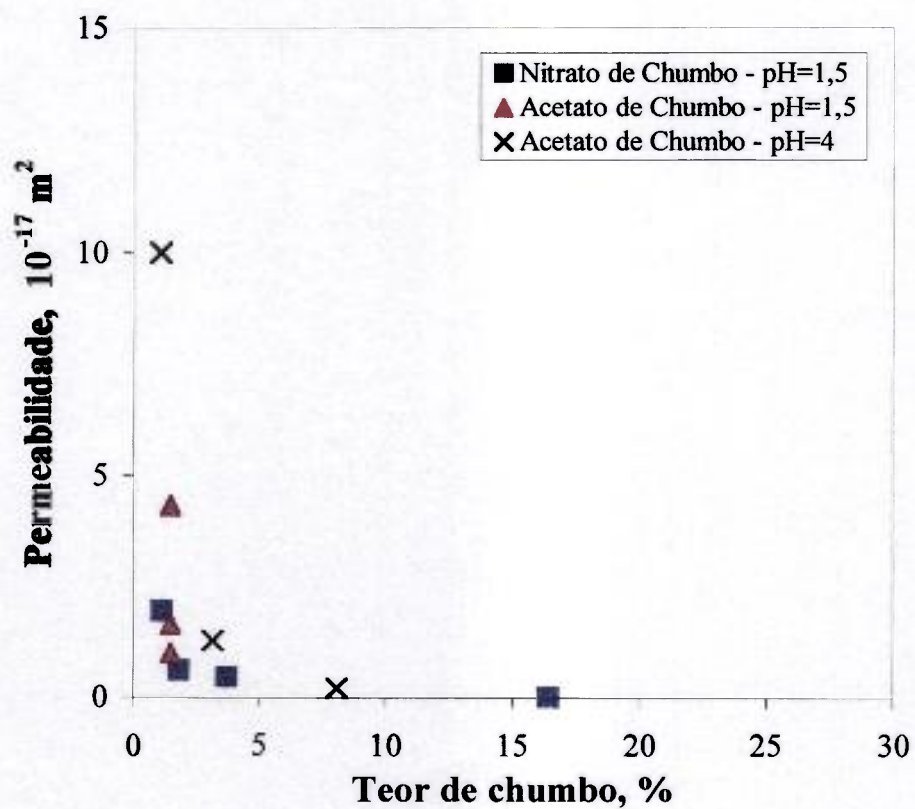


Figura 5.39 - Permeabilidade em função do teor de chumbo.

Pela Figura 5.36, nota-se que à medida que o teor de chumbo aumenta, a superfície específica tende a diminuir e que o valor do pH influencia diretamente na superfície específica, conforme já observado em [131,137,138]. Observa-se, também, nesta figura, que para um mesmo valor de pH, a superfície específica dos géis praticamente não dependeu do tipo de sal utilizado. A mesma observação pode ser feita com relação a densidade, conforme Figura 5.37.

Da Figura 5.40 à Figura 5.45 são mostrados resultados típicos de isotermas de adsorção-dessorção para géis incorporados com chumbo, através de acetato de chumbo e de nitrato de chumbo. Da Figura 5.46 à Figura 5.51, são apresentadas as distribuição de tamanhos de poros. Em algumas medidas, não se considerou a massa da amostra. No entanto, isto não altera a forma das isotermas. Tanto as isotermas, quanto as distribuições de tamanhos de poros, foram obtidas por adsorção de nitrogênio (ver Tabela 4.2– pág.80).

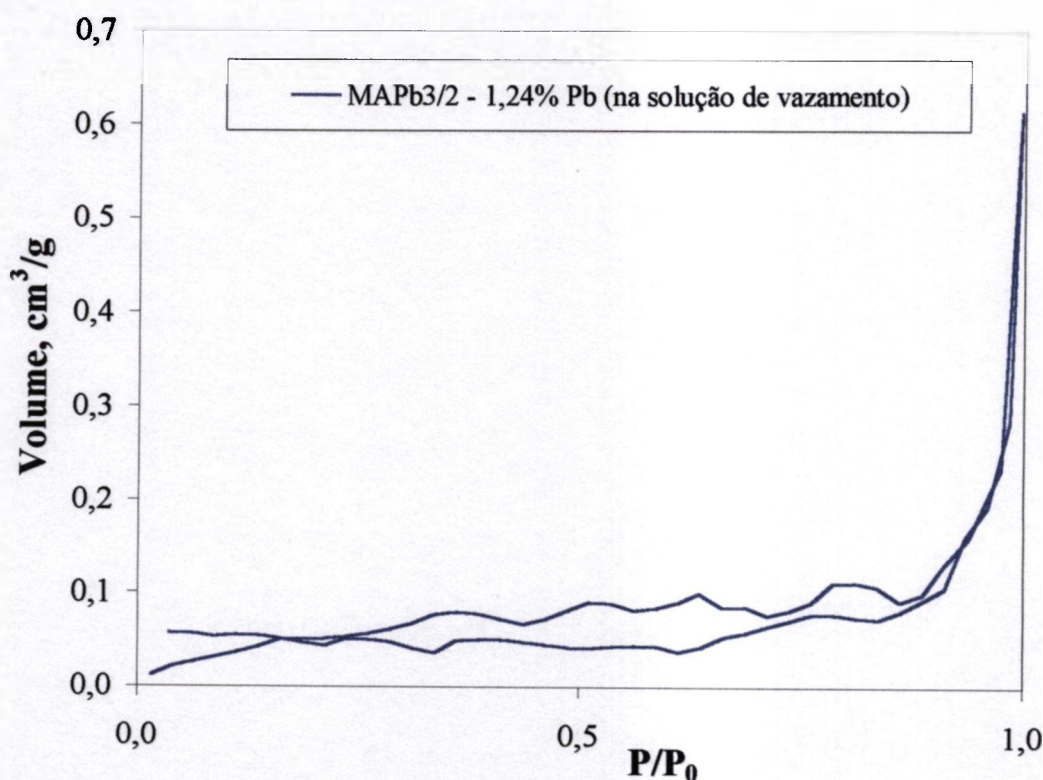


Figura 5.40 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.

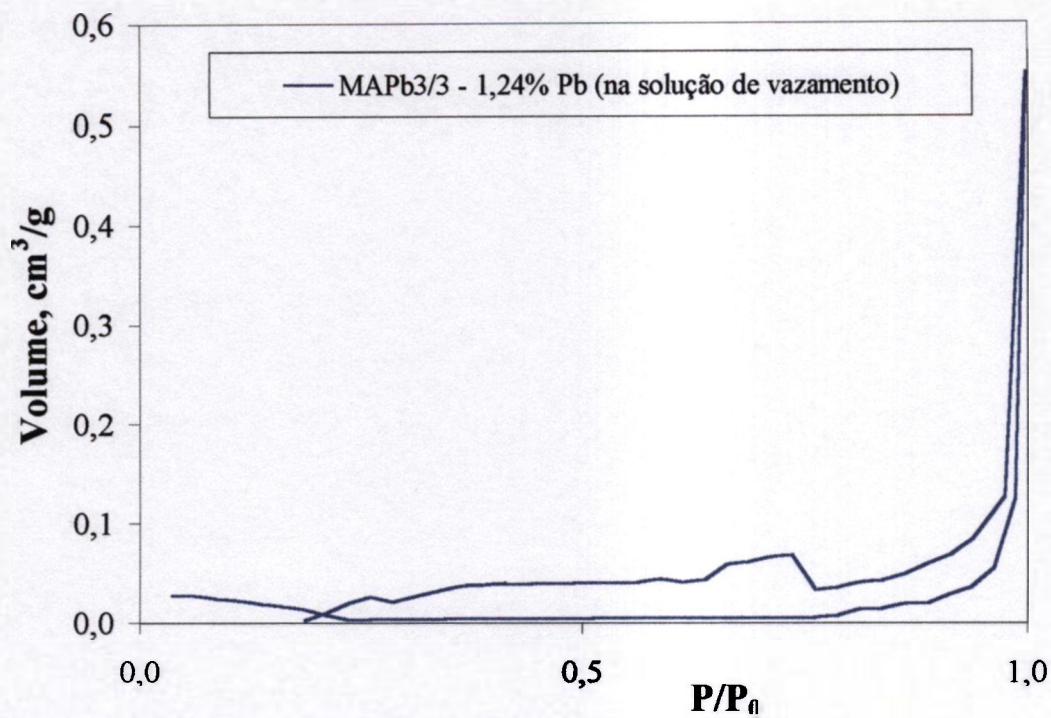


Figura 5.41 - Isothermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 1000 °C.

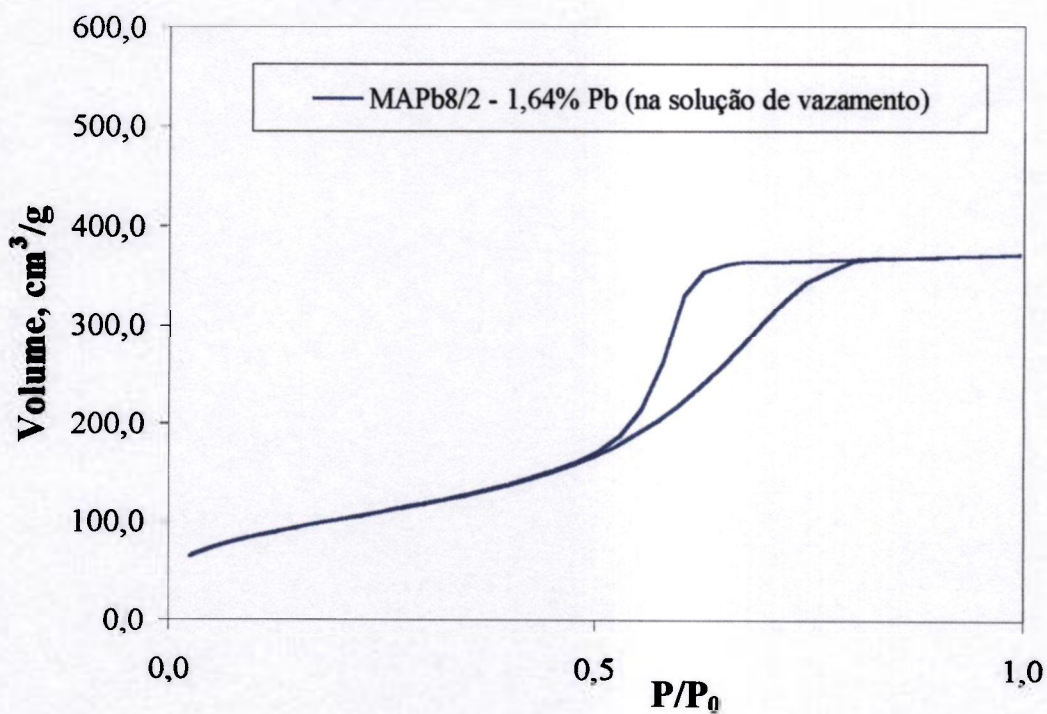


Figura 5.42 - Isothermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 105 °C.

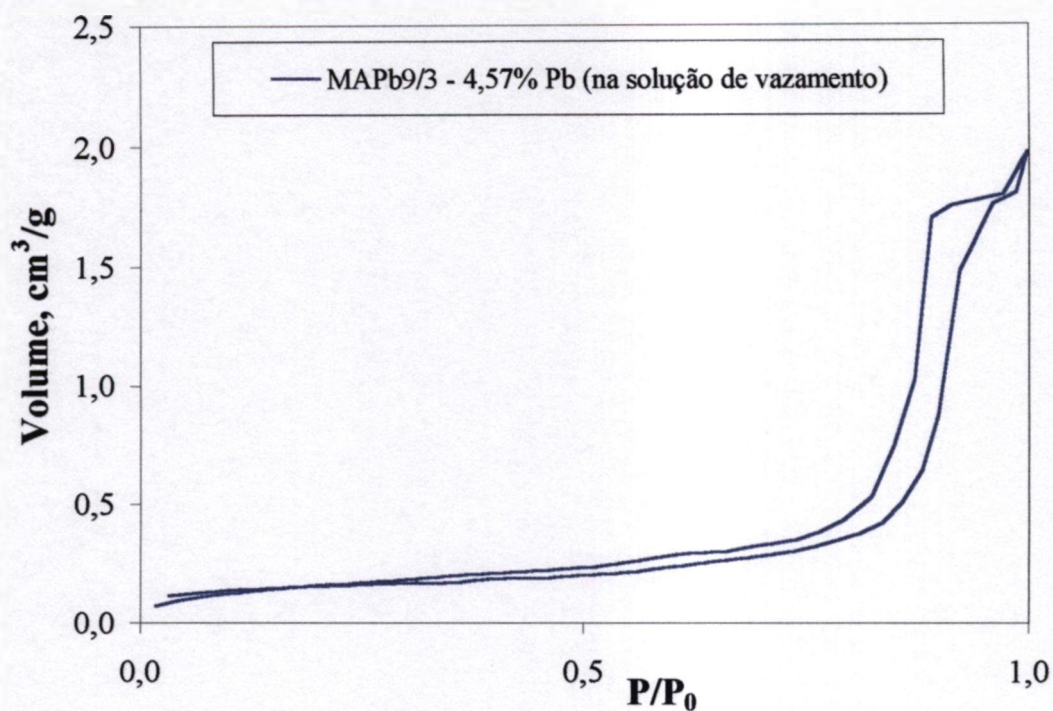


Figura 5.43 - Isothermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.

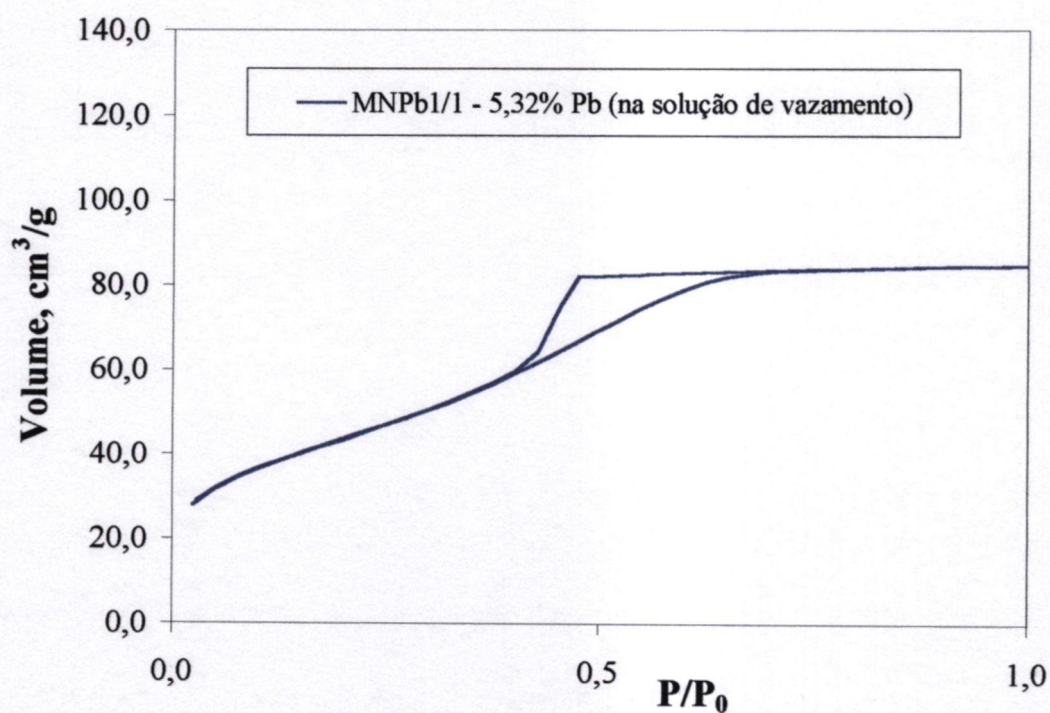


Figura 5.44 - Isothermas de adsorção-dessorção de géis secos incorporados com nitrato de chumbo, tratados a 105 °C. (Não foi considerada a massa da amostra, significando que a escala de volume é relativa.)

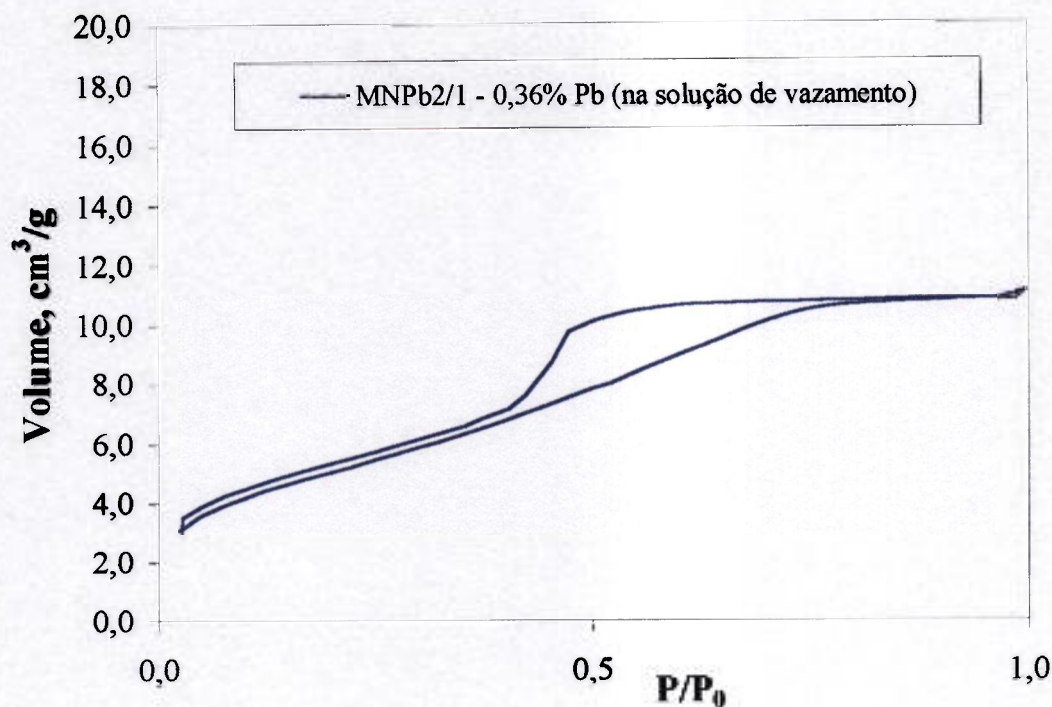


Figura 5.45 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis incorporados com nitrato de chumbo, tratados a 900 °C. (Não foi considerada a massa da amostra, significando que a escala de volume é relativa.)

Da Figura 5.40 à Figura 5.45, observa-se que:

- a forma das isotermas adsorção-dessorção varia com o teor de chumbo no caso de géis obtidos com acetato de chumbo, ao passo que não varia no caso de géis obtidos com nitrato de chumbo;
- tanto os géis obtidos com acetato, quanto os obtidos com nitrato, com diferentes teores de chumbo, na solução de vazamento, apresentaram isotermas do tipo I (Figura 3.9 – pág.49) e curvas de histerese dos tipos a) e e) (Figura 3.12 – pág.52), ambas associadas a poros cilíndricos;
- a forma das curvas de isotermas, mostradas na Figura 5.40 e na Figura 5.41 é semelhante à de géis incorporados com 4,93% Cs e tratados termicamente à 800 °C (Figura 5.28-pág.108);
- a forma das curvas de isotermas, no caso de géis obtidos com nitrato de chumbo, ficou similar à de géis obtidos com acetato de chumbo com 1,64% Pb (Figura 5.42);
- a forma das curvas de isotermas no caso de géis obtidos com nitrato de chumbo ficou similar à de géis incorporados com céσιο, obtidos apenas com HNO<sub>3</sub> (Figura 5.24 – pág.105).

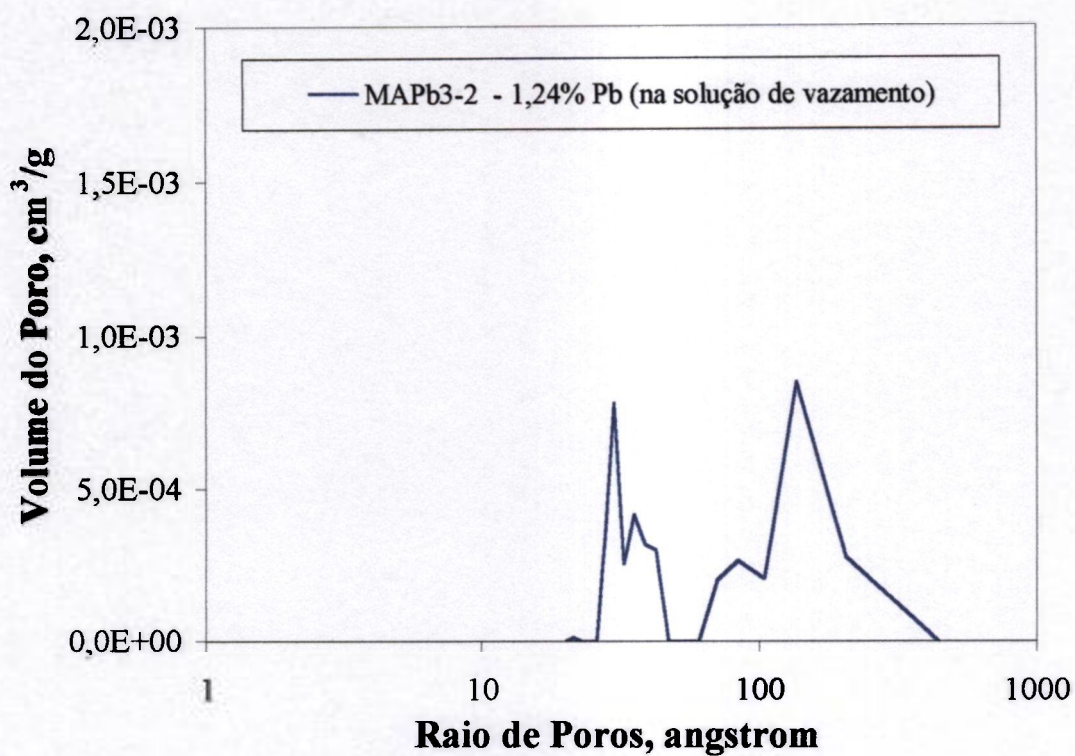


Figura 5.46 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 900 °C.

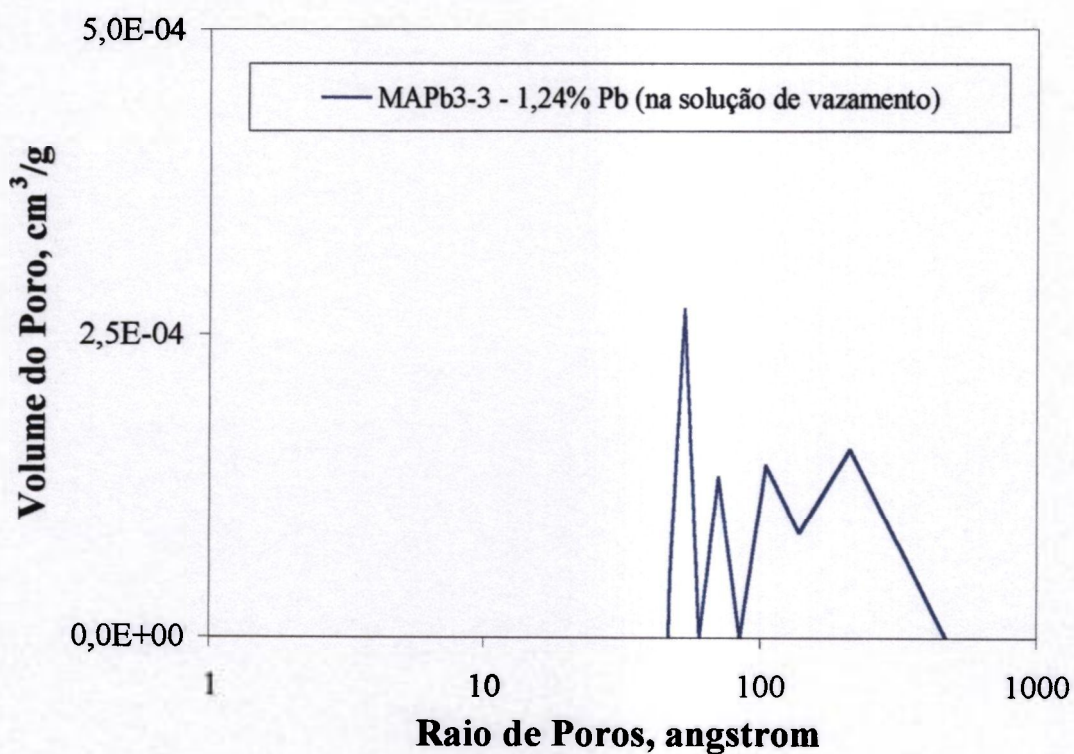


Figura 5.47 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 1000 °C.

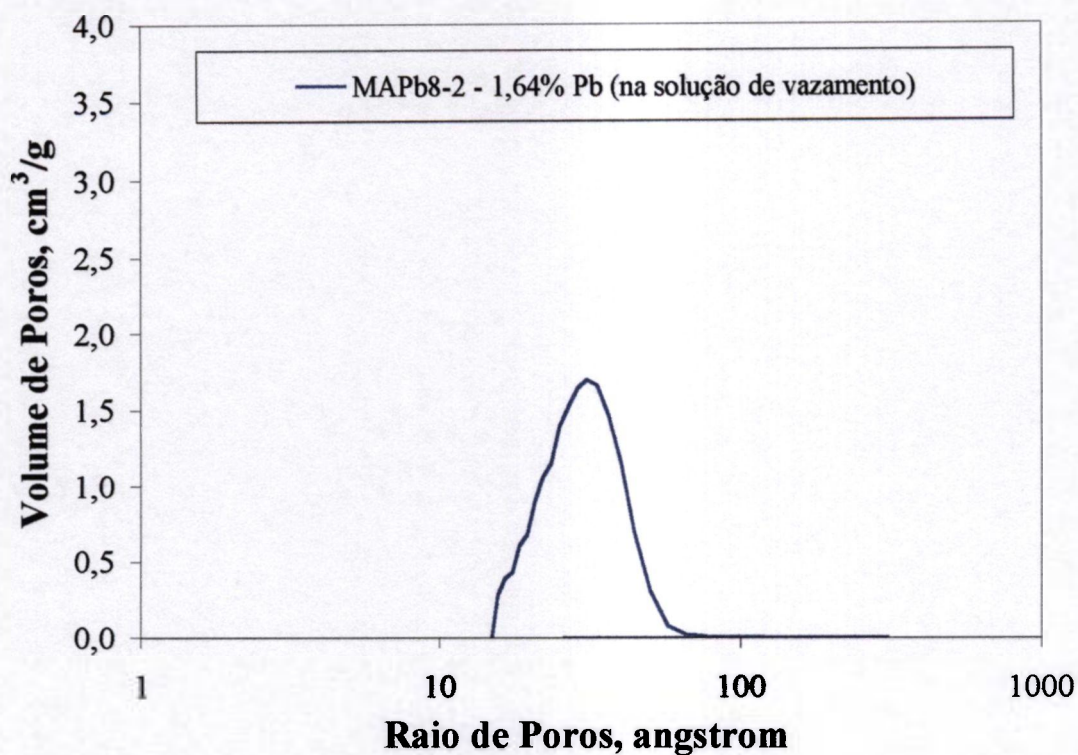


Figura 5.48 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados a 105 °C. (Não foi considerada a massa da amostra, significando que a escala de volume é relativa.)

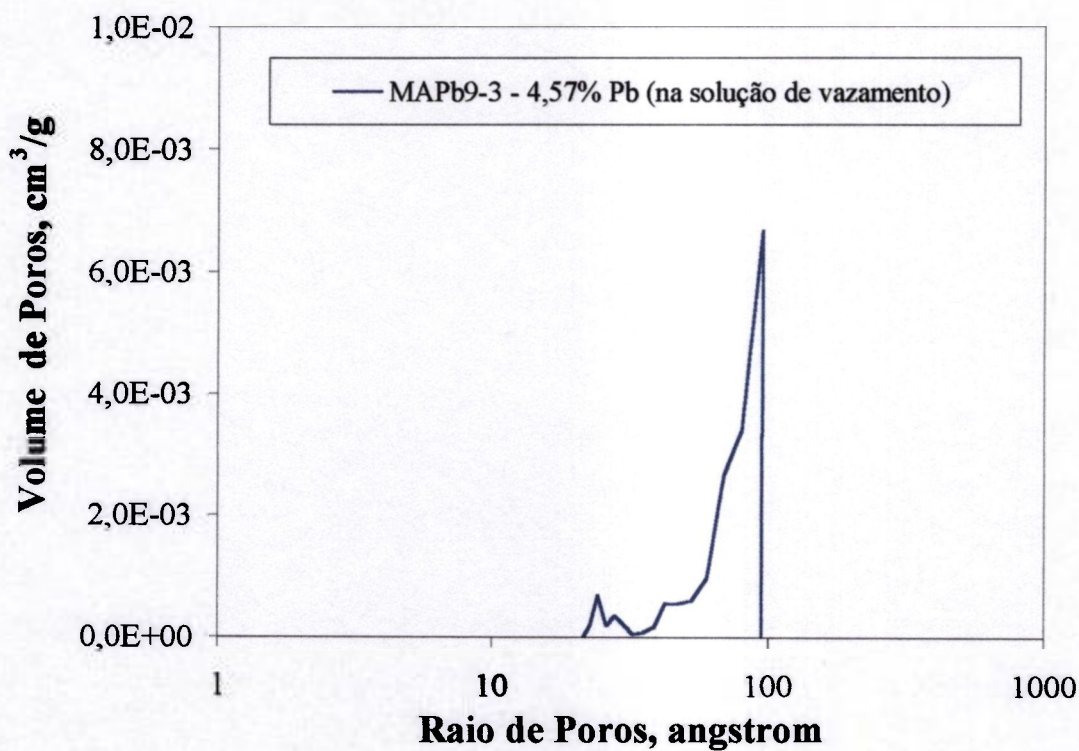


Figura 5.49 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com acetato de chumbo, tratados à 900 °C.



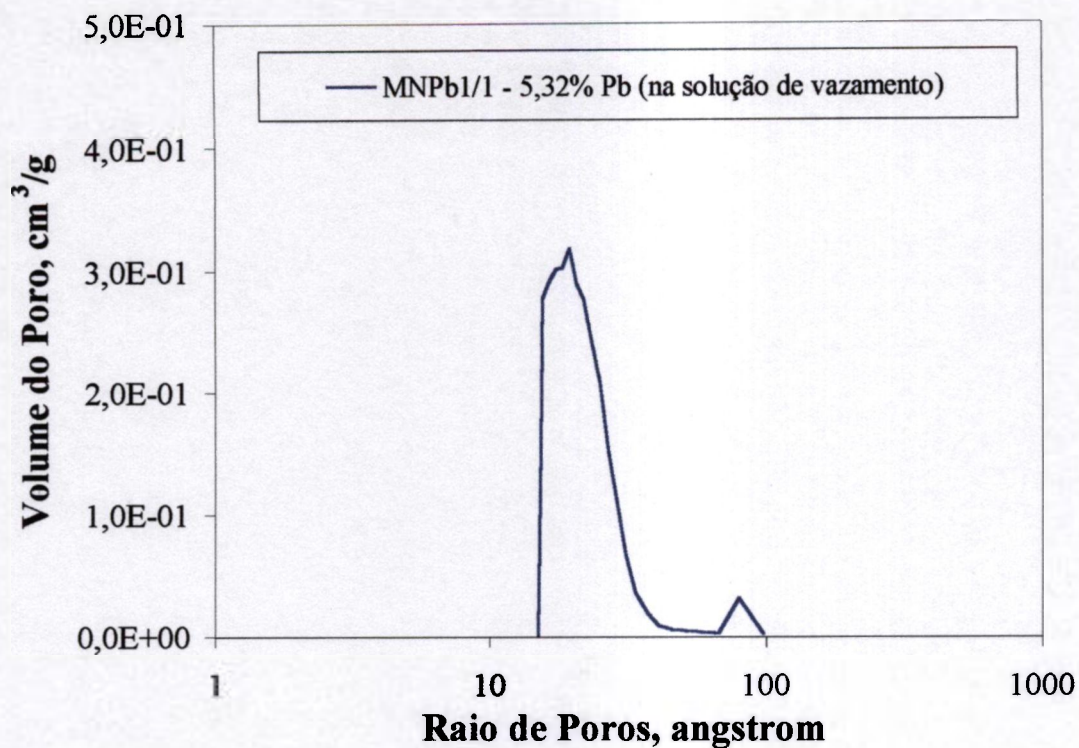


Figura 5.50 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com nitrato de chumbo, tratados à 105 °C.

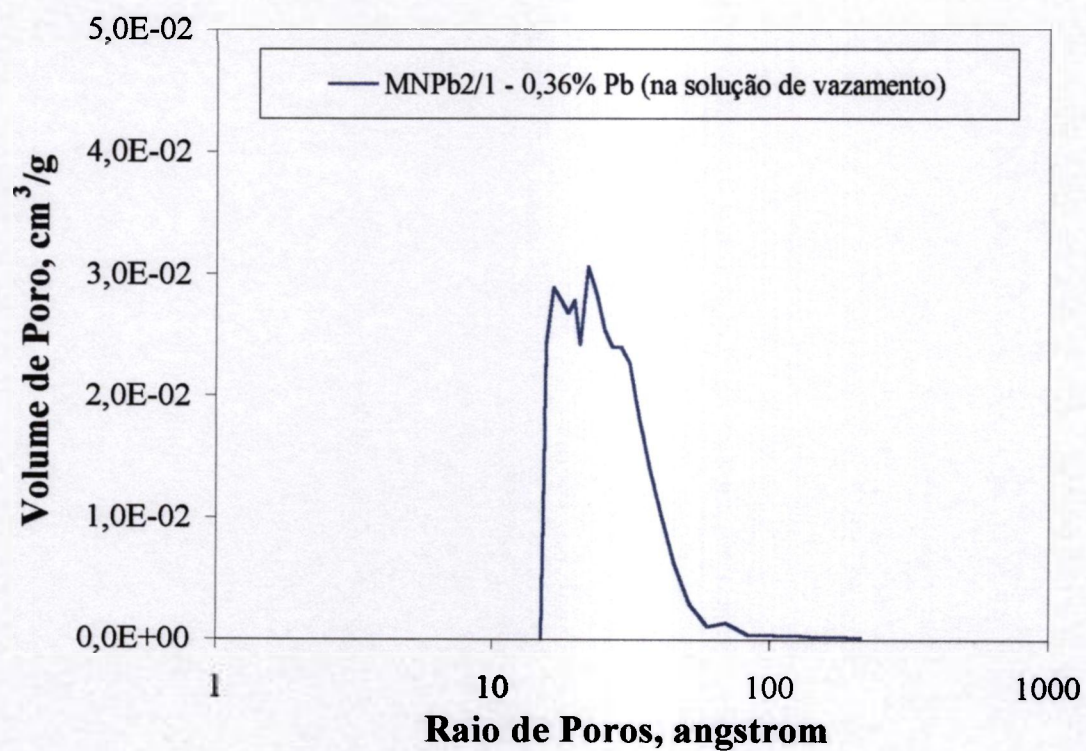


Figura 5.51 - Distribuição de tamanhos de poros de géis incorporados com nitrato de chumbo, tratados à 900 °C.

Observa-se que as distribuições de tamanhos de poros em géis obtidos com acetato de chumbo, tratados a 900 °C e a 1000 °C (Figura 5.46 e Figura 5.47-pág.124), com 1,24% Pb na solução de vazamento, apresentaram grande dispersão na distribuição de tamanhos de poros, porém com pequeno volume de poros.

Nas Figura 5.48 e Figura 5.49 vê-se que as curvas de distribuições de tamanho de poros em géis, obtidos com acetato de chumbo, com teores de 1,64% e 4,57% Pb, apresentam a forma similar a uma curva log-normal. Comparando-se os resultados obtidos em géis tratados a 105 °C, incorporados com acetato de chumbo (Figura 5.47) e com nitrato de chumbo (Figura 5.50), observa-se que a faixa de tamanho de poros de géis com nitrato é mais estreita que as de géis com acetato. Observa-se, também, nessas figuras a presença de distribuição bimodal em géis obtidos com nitrato. Uma distribuição bimodal (ver Figura 5.50-pág.126, p.e.) também foi observada por Ganguli [139] em géis obtidos com TEOS e dopados com  $Al^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ .

## 5.5 Ensaios de lixiviação

Foram realizados testes de lixiviação acelerada, à temperatura de  $95 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , nas amostras relacionadas na Tabela 5.10. Os teores de céσιο nas amostras sólidas foram medidos por espectrofotometria de absorção atômica e os tamanhos de poros por adsorção de nitrogênio. Fizeram-se dois testes de lixiviação. O primeiro teste foi feito nas amostras incorporadas com céσιο sem a adição de ácido fluorídrico, sendo a relação de volume de lixiviante/massa da amostra igual a 25 ml/g . Retiraram-se alíquotas de lixiviante após o 1º dia e no 7º dia. O segundo teste foi feito em amostras incorporadas com céσιο com a adição de HF, sendo a relação de volume de lixiviante/massa da amostra igual a 40 ml/g e foram retiradas alíquotas de lixiviante após 1, 3, 5 e 7 dias.

Nas alíquotas de lixiviante retiradas, foram medidas as concentrações de céσιο por cromatografia de troca catiônica e por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações de silício foram obtidas por espectrometria de emissão por ICP-Plasma e por espectrofotometria UV-VIS (ver Tabela 4.2 – pág. 80).

Tabela 5.10 - Características das amostras empregadas no teste de lixiviação.

Amostra	% Cs (em peso)	Tratamento Térmico	Tamanho Médio de Poros (Å)
*MCsALDR4/6	0,16	500 °C	13
*3/16b	0	500 °C	13
MBHF4/5	0	500 °C	75
MCsHF4-3/1	6,91	500 °C	84
**IRMCsHF4-3/5	6,68	500 °C	84
MCsHF4-3/3	3,35	500 °C + 800 °C	35
**IRMCsHF13/2	21,78	800 °C	42
MCsHF13/1	27,81	800 °C	61

\* Amostras obtidas apenas com ácido nítrico.

\*\* Amostras irradiadas (dose absorvida de  $8,4 \cdot 10^5$  rads).

A Figura 5.52 e a Figura 5.53 mostram, respectivamente, as quantidades relativas de césio e de silício lixiviado  $\{(\sum a_n/a_0) \cdot (v/s)\}$ , em função do tempo de lixiviação. O parâmetro  $a_n$  é a quantidade do elemento lixiviado, durante cada intervalo de lixiviação,  $a_0$  é a quantidade do elemento inicialmente presente na amostra e  $v$  e  $s$  são, respectivamente, o volume e a área da amostra.

Na Figura 5.52 são apresentados os resultados de géis que retiveram césio em suas matrizes. Pela Tabela 5.10, observa-se que essas amostras são as que apresentam os menores tamanhos médios de poros.

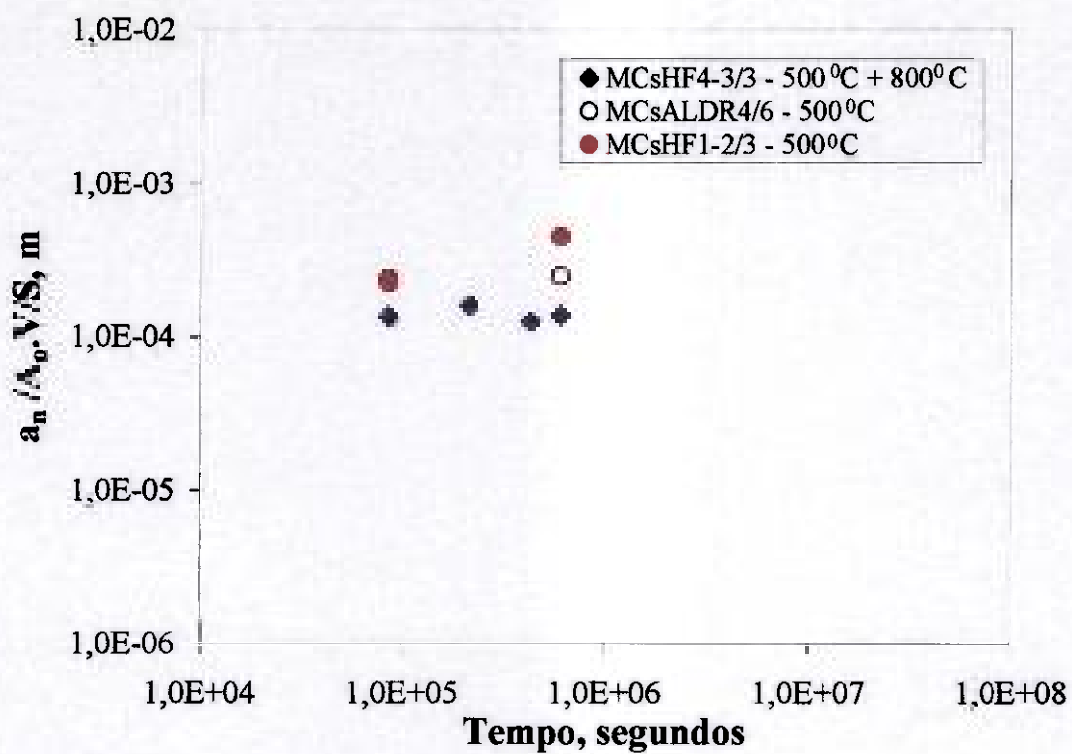


Figura 5.52 - Quantidade relativa de césio liberada em função do tempo. Teste de lixiviação à temperatura de  $95 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

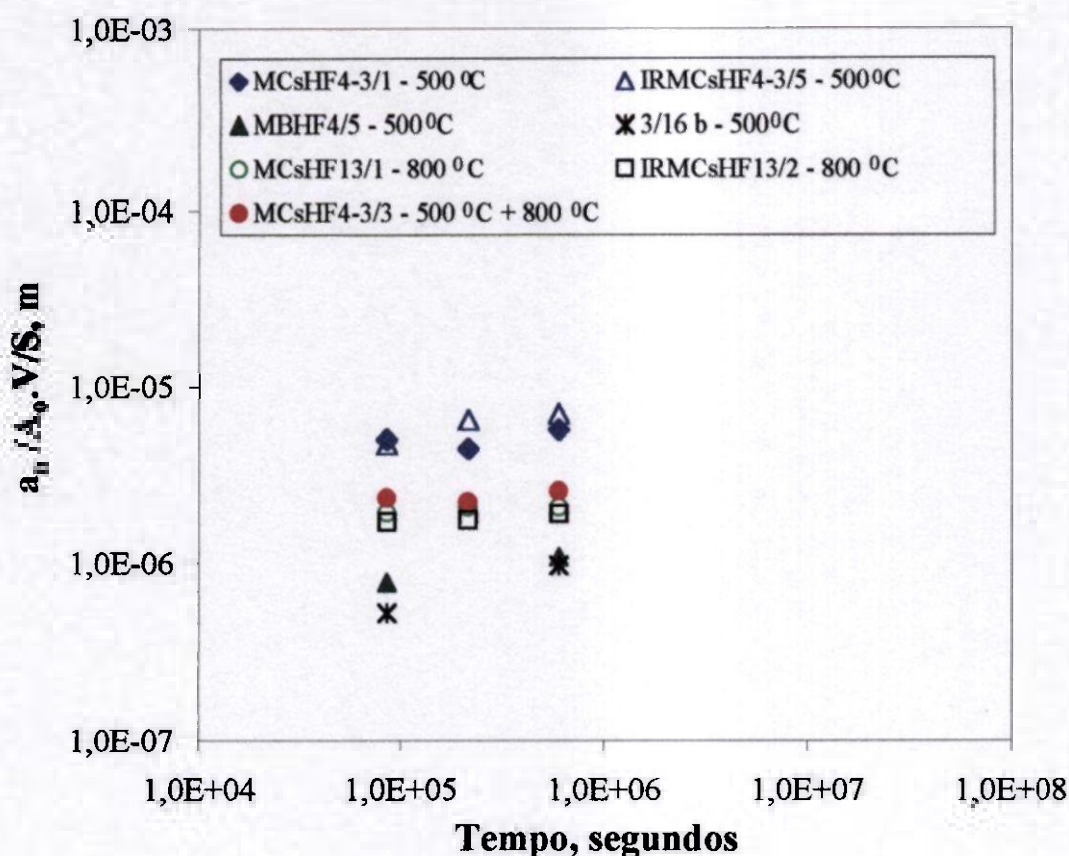


Figura 5.53 - Quantidade relativa de silício liberada em função do tempo. Teste de lixiviação à temperatura de  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 5.54 apresenta o melhor resultado mostrado na Figura 5.52 (amostra MCsHF4-3/3) juntamente com os resultados obtidos por Tello [141]. Os dados desta referência foram resultados de testes de lixiviação acelerada à temperatura de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , feitos em amostras cimentadas com aditivo de 15% de bentonita G e em amostras cimentadas com aditivo de 10% de bentonita F. O lixiviante foi água destilada e o elemento incorporado foi o céσιο 137. Observa-se nessa figura, que os melhores resultados encontrados por este trabalho (temperatura de teste  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), encontram-se na mesma ordem de grandeza que os da referência [141] e, além disso, apresentam uma tendência de menor liberação com maiores tempos de lixiviação.

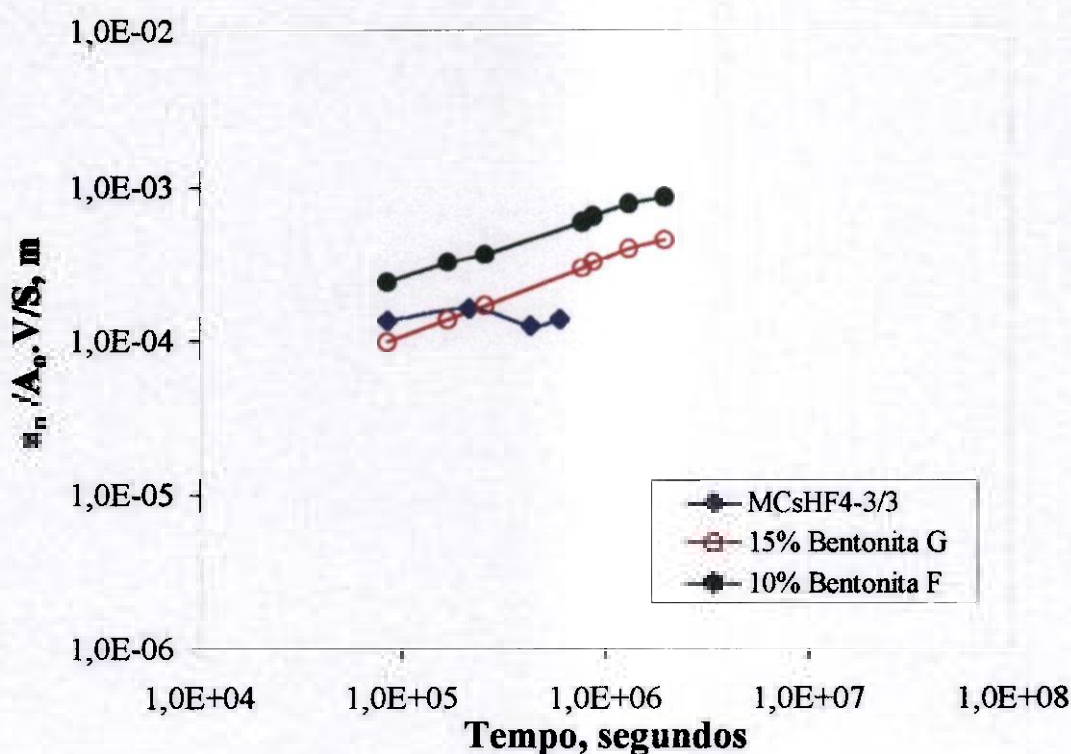


Figura 5.54 - Quantidade relativa de céσιο liberada em função do tempo. Comparação com resultados da referência [141].

A Figura 5.55 e a Figura 5.56 apresentam difratogramas, obtidos antes e após o teste de lixiviação, na amostra que melhor reteve o céσιο. Como pôde ser observado nessas figuras, não houve alteração aparente na estrutura da amostra, que permaneceu amorfa.

A Tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos neste trabalho, de concentração de silício no lixiviante. A Tabela 5.12 mostra resultados de concentração de silício no lixiviante obtidos na referência [123] para dois tipos de vidros: tipo G (48,65% SiO<sub>2</sub>) e tipo P (44,19% SiO<sub>2</sub>). Esses vidros foram submetidos a testes de lixiviação do tipo PCT, similar ao deste trabalho, porém com uma temperatura de teste menor (90 °C).

Comparando-se os resultados obtidos da referência [123] com os obtidos neste trabalho, observa-se que, quanto à liberação de silício, os materiais aqui estudados apresentaram bons resultados.

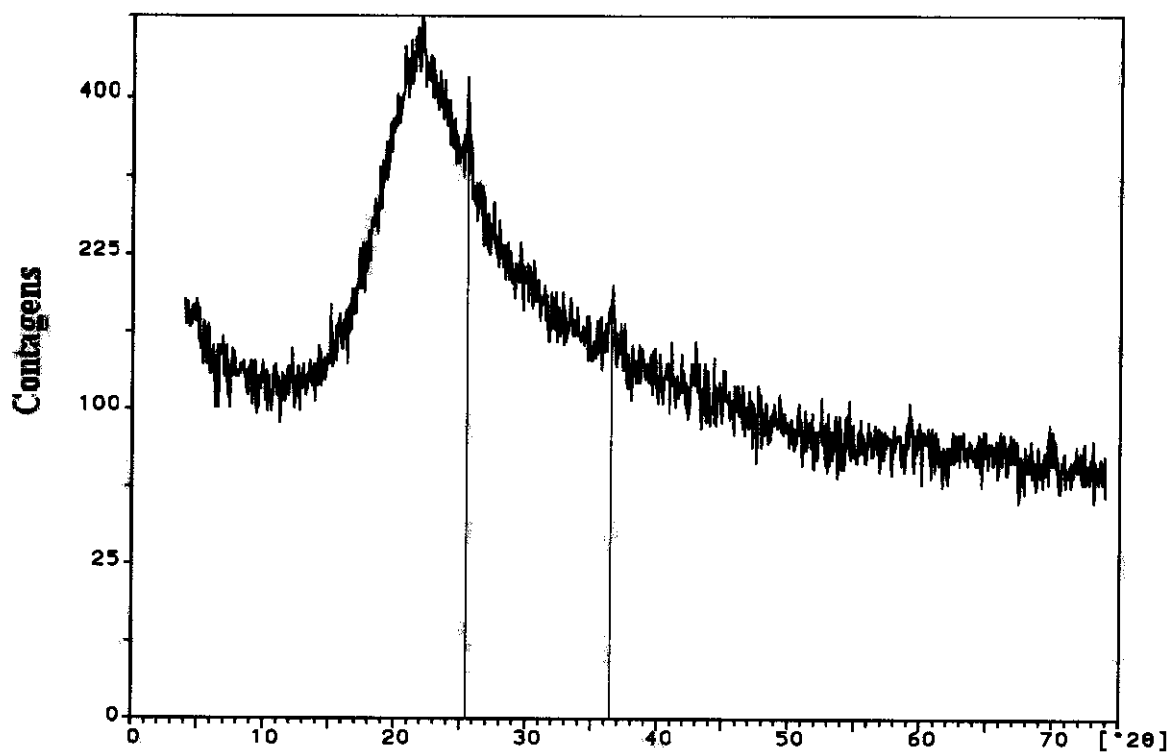


Figura 5.55 - Difratoograma da amostra MCsHF4-3/3, antes do teste de lixiviação.

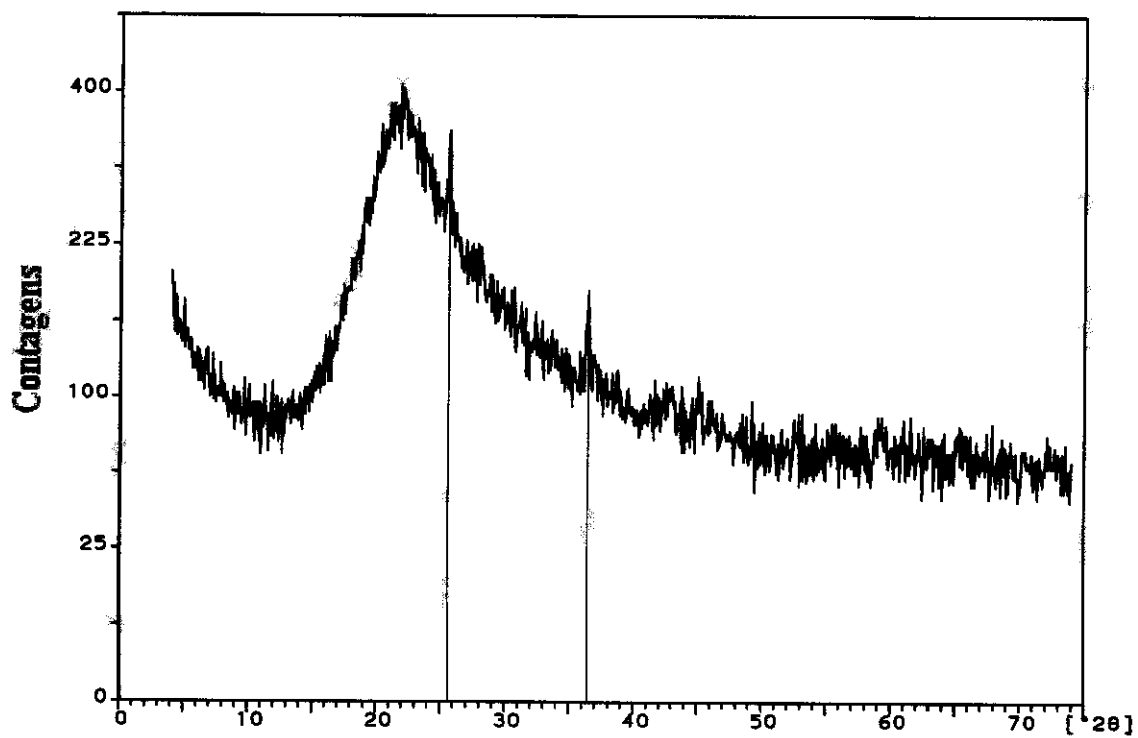


Figura 5.56 - Difratoograma da amostra MCsHF4-3/3 após o teste de lixiviação.

Tabela 5.11 - Concentrações de silício em mg/l, obtidas neste trabalho.

Amostra	Tempo (dias)	Volume de Lixiviante/ Massa da Amostra	Si (mg/l)
MCsHF4-3/1	1	40 ml/g	134,3
	5		119,0
	7		152,9
IRMCshf4-4/2	1	40 ml/g	98,0
	5		134,0
	7		144,8
MCsHF4-3/3	1	40 ml/g	68,0
	5		65,0
	7		75,0
MCsHF13/1	1	40 ml/g	56,0
	5		60,0
	7		60,0
IRMCsHF13/2	1	40 ml/g	55,0
	5		56,0
	7		61,0
MBHF4/5	1	25 ml/g	122,0
	7		170,9
3/16 b	1	25 ml/g	69,0
	7		128,6



Tabela 5.12 - Concentrações de silício obtidas na referência [123].

Tipo de Vidro	Tempo (dias)	Volume de Lixivante/ Massa da Amostra	Si (mg/l)
G	3	5 ml/g	128,33
	3	10 ml/g	100,9
	3	100 ml/g	53,9
	7	5 ml/g	149,33
	7	10 ml/g	111,67
	7	100 ml/g	62,80
P	3	5 ml/g	162,33
	3	10 ml/g	117,67
	3	100 ml/g	56,73
	7	5 ml/g	183,33
	7	10 ml/g	124,33
	7	100 ml/g	60,90

Na Tabela 5.13 são apresentadas algumas opções de parâmetros que podem ser explorados para se obter um vidro, por exemplo, para a incorporação de césio. Observa-se nesta tabela, que o estudo da influência de uma variável ou de um grupo de variáveis sobre um determinado parâmetro é bastante complexo. Só com as opções desta tabela (os parâmetros são independentes entre si), considerando apenas duas variações de cada parâmetro, seriam necessários 1024 experimentos.

Tabela 5.13 - Opções de parâmetros para obtenção de vidro pelo processo sol-gel via hidrólise e condensação de alcóxidos.

Opção	Alcóxido				Ácidos				Elemento de Incorporação		Tratamentos Térmicos							
	H <sub>2</sub> O/TMOS		H <sub>2</sub> O/TEOS		HNO <sub>3</sub>		HF		Cs		gelação		envelhecimento		secagem		densificação	
	16	outra	16	outra	0,16%	outra	0,32%	outra	0,14%	outra	T.A	outra	0,1 °C/h	outra	105 °C	outra	800 °C	outra
1	x		x		x		x		x		x		x		x		x	
2	x		x		x		x		x		x		x		x		x	
3	x		x			x			x		x		x		x		x	
4	x		x			x			x		x		x		x		x	
5	x		x		x		x			x		x		x		x		x
6	x		x		x		x			x		x		x		x		x
7	x		x			x			x		x		x		x		x	
8	x		x			x				x		x		x		x		x
9		x		x		x			x			x		x				x
10		x		x		x			x			x		x				x
11		x		x		x			x			x		x				x
12		x		x		x			x			x		x				x
13		x		x		x				x		x		x				x
14		x		x		x				x		x		x				x
15		x		x		x				x		x		x				x
16		x		x		x				x		x		x				x

etc.

## 6. CONCLUSÕES

A investigação realizada com este trabalho, mostrou que é possível obterem-se géis com controle da porosidade do material, através de parâmetros de processo, sendo esta porosidade uniforme e homogênea, podendo ser interconectada. A distribuição de tamanhos de poros pode ser deslocada ou alterada atuando-se, por exemplo, na etapa de obtenção da solução de vazamento. Foi possível obterem-se géis porosos com tamanho de poros na faixa de  $\sim 12 \text{ \AA}$  a  $\sim 150 \text{ \AA}$ .

Conseguiu-se a incorporação de um segundo elemento na matriz de sílica, através da mistura direta do elemento na solução de vazamento e através da impregnação de gel poroso em uma solução com o elemento de incorporação.

Nos testes de impregnação de géis porosos observou-se que o gel incorpora a solução de cloreto de céσιο, através da absorção da solução de impregnação. Este resultado pode ser mais bem explorado para obtenção de géis porosos a serem utilizados como absorvedores de águas contaminadas, por exemplo, com rejeito radioativo.

Empregaram-se várias técnicas de caracterização, tais como picnometria com hélio, adsorção de nitrogênio, porosimetria de mercúrio, picnometria com mercúrio, análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X etc., sendo que as conectividades e as permeabilidades dos géis foram estimadas a partir de modelos geométricos.

Nos testes de irradiação com géis porosos de sílica pura e incorporados com céσιο não foram observadas variações significativas com relação ao tipo de isoterma, superfície específica, conectividade, permeabilidade, perda de água e produtos voláteis e perda de céσιο. A utilização de radiação  $\gamma$  em géis de sílica parece influenciar no volume de poros. Para géis incorporados com 4,93% de céσιο, na solução de vazamento, ocorreu um decréscimo na fração volumétrica de poros enquanto em géis porosos de sílica pura, tratados termicamente à  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocorreu um aumento na fração volumétrica de poros.

Os resultados obtidos deixam em evidência a viabilidade de incorporação de um segundo elemento numa matriz porosa, o que amplia as opções de exploração de uma diversidade de materiais compostos.

Investigou-se a incorporação de céσιο e de chumbo na matriz de sílica, sendo que no caso do céσιο, a incorporação foi realizada por mistura direta do elemento na solução de vazamento e por impregnação de géis porosos em soluções aquosas, contendo cloreto de céσιο. No caso do chumbo, a incorporação foi por mistura direta do mesmo na solução de vazamento através do acetato de chumbo e do nitrato de chumbo.

Mostrou-se, também, que através de tratamentos térmicos e do controle de porosidade, é possível obter-se um material resistente à corrosão aquosa. Uma comparação de resultados de teste de lixiviação em material convencional com o obtido neste trabalho, ambos relativos à retenção de céσιο na matriz, acena um grande potencial deste material para a incorporação de rejeito nuclear. O céσιο, por volatilizar em temperaturas abaixo de 1000 °C, apresenta problemas na etapa de imobilização de rejeito nuclear, por exemplo, em vidros de borossilicato, uma vez que temperaturas acima de 1000 °C fazem-se necessárias na etapa de fusão desse material.

As caracterizações realizadas no material incorporado com 1,14% céσιο, na solução de vazamento, e tratado a 500 °C + 800 °C, mostram que este material é bem promissor. Resultados de análise térmica, difratometria e de liberação de céσιο e silício foram bem animadores. Não se observou mudança de fase, após o teste de lixiviação e, na análise térmica, não se observaram reações exotérmicas devido à mudança de fase, nem endotérmicas, devido à volatilização do céσιο.

Observando o universo bem amplo de experimentos possíveis, para obtenção de matrizes vítreas para incorporação de rejeitos radioativos, é que vale ressaltar a importância de se ter obtido, neste trabalho, uma matriz de sílica com boa resistência à corrosão aquosa e com boa retenção do elemento céσιο. Os valores dos parâmetros de obtenção desta matriz são importantes pontos de partida para a continuação do desenvolvimento de um vidro, obtido a baixa temperatura, com propriedades adequadas para contenção de material radioativo e de outros rejeitos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DIXY, I.R. Energy and civilization. *Nuclear and Chemical Waste Management*, v.4, p.3-7, 1983.
- [2] EPA-United States Environmental Protection Agency. Office of solid waste. Reduce, reuse & recycle waste. [http: www.epa.gov/epaoswer/osw/rrr.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/osw/rrr.htm), 15/04/1998
- [3] NAZERI, A., BESCHER, E., MACKENZIE, J.D. Ceramic composites by the sol-gel method: a review. *Ceramic Engineering Science Proceedings*, v.14, n.11-12, p.1-19, 1993.
- [4] TRIPATHI, D. ; JONES, F.R.. Review single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*, v.33, p.1-16, 1998.
- [5] RANGANATH, S. A review on particulate-reinforced titanium matrix composites. *Journal of Materials Science*, v.32, n.1, p.1-16, 1997.
- [6] FUKASAWA, T. , GOTO, Y. Mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics reinforced with SiC whiskers and SiC platelets. *Journal of Materials Science*, v.33, n.6, p.1647-1651, 1998.
- [7] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment and comparison of waste management system costs for nuclear and other energy sources. Vienna: 1994. (Technical reports series, 366).
- [8] SOUZA, J.A.M. A situação da energia nucleoeletrica no mundo. Rio de Janeiro, RJ, 1994.
- [9] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes. Vienna, 1994. (Technical reports series, 370).
- [10] BROECKER, W. Chaotic climate. *Scientific American*, Nov., p.44-50, 1995.

- [11] LAMEIRAS, F.S. On the Future of Energy Utilization. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR- VI CGEN, 27Oct.-11Nov., 1996, Rio de Janeiro: ABEN – Associação Brasileira de Energia Nuclear, 1996 / 1 CD.
- [12] JONES, P.D., WIGLEY, T.M.L. Global warming trends. *Scientific American*, p.66-73, 1990.
- [13] US Global Change Research Information Office. <http://www.gcrio.org>, 14/04/1998.
- [14] CHIKYU, T. Nuclear power option for solving problems in connection with economic development, energy supply and environmental protection. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE NUCLEAR POWER OPTION, Sept 5-8, 1994, Vienna. *Proceedings...Vienna: IAEA, 1995, p.125-127.*
- [15] HAYASHI, M. The role and objectives of the peaceful use of nuclear energy. In: SYMPOSIUM ON SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT, XVIII, Oct. 23-27, 1994, Kyoto. | *Proceedings...* | Pittsburgh: M.R.S., 1995. Pt.1, p.3-6. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 353).
- [16] STEFANOVSKII, S.V. EPR and IR spectroscopic study of the structure of borosilicate glasses for immobilizing radioactive wastes. *Radiokhimiya*, v.34, n.3, p.214-222, 1992.
- [17] FORD, C.E., DEMPSTER, T.J., MELLING, P.J., SHAND, P. Silica based gel as a potential waste-form for high level waste from fuel reprocessing. DOE/RW/83.167.
- [18] WANG, E. ET AL. Compositional optimization of mixed waste glasses: a microstructural approach. CONF-930873, P.4.1.1-4.1.13
- [19] CABLE, M., PARKER, J.M. *High Performance Glasses*. New York, NY: Blackie, 1992.
- [20] DISLICH, H. Sol-gel 1984-2004(?). *Journal of Non-Crystalline Solids.*, v.73, p.599-612, 1985.

- [21] HO, C.Y., El-RAHAIBY, S.K. Assessment of the status of ceramic matrix composites technology in the United States and abroad. In: *Ceramic Engineering & Science. | Proceedings...* Cocoa Beach: The American Ceramic Society, 1992, p.3-17.
- [22] BOURELL, D.L. *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*. Austin: TMS, 1996.
- [23] ULRICH, D.R. Prospects of the sol-gel processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.100, p.174-193, 1988.
- [24] ZARZYCKI, J. Past and present of sol-gel science and technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.8, p.17-22, 1997.
- [25] BRUCE, S.D. et al. Sol-gel optics IV. In: THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 30 Jul-1 Aug., 1997, San Diego, CA., | *Proceedings...* San Diego: Proceedings of SPIE, 1997, v.3136.
- [26] Sandia National Laboratories. <http://www.sandia.gov/media/sol-gel.htm>, 13/04/1998.
- [27] P2GEMS.[http://www.turi.org/P2GEMS/HTML.Src/S\\_ProcessControl.html](http://www.turi.org/P2GEMS/HTML.Src/S_ProcessControl.html), 15/04/1998.
- [28] The FraunhoferInstitute for SolarEnergy Systems ISE., <http://www.ise.fhg.de/Projects/OFO/>, 15/04/1998.
- [29] MEHROTRA, R.C. et al. History of precursors. In: Aegerter, M.<sup>a</sup> et al. *Sol-gel Science and Technology*. Singapore: Word Scientific, 1989. P.1-16.
- [30] Sandia National Laboratories. Sol-gel processing of glasses and ceramics. [http://sandia.gov/materials/sciences/Capabilities/Sol\\_Gel.html](http://sandia.gov/materials/sciences/Capabilities/Sol_Gel.html), 15/04/1998.
- [31] DEJNEKA, M., RIMAN, R.E, SNITZER, E. Sol-gel synthesis of high-quality heavy-metal fluoride glasses. *Journal of American Ceramic Society*, v.76, n.12, p.3147-50, 1993.
- [32] VASCONCELOS, W. Porous silica glasses. Anais do Primeiro Simpósio Nacional de Vidros, Águas de Lindóia, 1995, p.92-102.
- [33] HENCH, L.L. , WANG, S.H. The sol-gel glass transformation of silica. *Phase Transitions*, v.24-26, p.785-834, 1990.

- [34] NAIR, B.N. et al. Preparation and structure of microporous silica membranes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.8, p.471-475, 1997.
- [35] ZARZYCKI, J., PRASSAS, M., PHALIPPOU, J. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. *Journal of Materials Science*, v.17, p.3371-3379, 1982.
- [36] HUANG, Y.X. , SENOS, M.R. , ROCHA, J. , BAPTISTA, J.L. Gel formation in mullite precursors obtained via tetraethyorthosilicate (TEOS) pre-hydrolysis. *Journal of Materials Science*, v.32, n.1, p.105-110, 1997.
- [37] RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M. , ROSA-FOX, N. Kinetic study of gelation of solventless alkoxide-water mixture, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.121, p.40-44, 1990.
- [38] National Center for Environmental Research and Quality Assurance. Processing percent silica optical fiber waveguides using sol-gel technology. [http://es.epa.gov/ncercqa\\_abstracts/sbir/other/monana/skutnik.html](http://es.epa.gov/ncercqa_abstracts/sbir/other/monana/skutnik.html), 15/04/1998.
- [39] UHLMANN, D.R. , TEOWEE, G. , BOULTON, J. The future of sol-gel science and technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.8, p.1083-1091, 1997.
- [40] KIM, J.H. et al. A novel precursor for sol-gel and CVD methods to prepare alumina permselective membranes. *Journal of Materials Science*, v.33, n.33, p.1253-1262, 1998.
- [41] DAVE, B.C. Encapsulation of proteins in bulk and thin film sol-gel matrices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.8, p.629-634, 1997.
- [42] Israel Industry Center for R&D. Enzymes immobilized in sol-gel glasses. <http://matimop.org.il/newdinf/projects/>, 13/04/1998.
- [43] ILER, R.K. Inorganic colloids for forming ultrastructures. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. *Science of Ceramic Chemical Processing*. New York: John Wiley & Sons, 1985. Part 1, p.3-20.
- [44] ILER, R.K. *The Chemistry of Silica*. New York: John Wiley, 1979.
- [45] YI, HU, CHUNG, Y.J., MACKENZIE, J.D. Gelation kinetics of an organically modified silicate. *Journal of Materials Science*, v.28, p.6549-6554, 1993.



- [46] HENCH, L.L., WEST, J.K. The sol-gel process. *Chemical Review*, v.90, p.33-72, 1990.
- [47] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Harcourt Brace & Company, 1990.
- [48] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. Relationship between the sol-to-gel and gel-to-glass conversions. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses, and Composites*. New York: John Wiley & Sons, 1984. Part II, p.43-59.
- [49] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*. 2.ed. New York: Wiley, 1976. 1032p.
- [50] HAERREID, S. et al. Preparation and properties of monolithic silica xerogels from TEOS-based alcogels aged in silane solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.186, p.96-103, 1995.
- [51] TITULAER, M.K. et al. The increase in pH during aging of porous sol-gel silica spheres. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.170, p.128-133, 1994.
- [52] MACKENZIE, J.D. Applications of the sol-gel method: some aspects of the initial processing. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. *Science of Ceramic Chemical Processing*. Gainesville :John Wiley, 1986. Part 1, P.113-122.
- [53] YING, J.Y., BENZIGER, J.B. Structural evolution of alkoxide silica gels to glass catalyst pH. *Journal of American Ceramic Society*, v.76, n.10, p.2571-82, 1993.
- [54] SCHERER, G.W. Theory of drying. *Journal of American Ceramic Society*, v.73, n.1, p.3-14, 1990.
- [55] SCHERER, G.W. et al. Shrinkage of silica gels aged in TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.202, p.42-52, 1996.
- [56] ZARZYCKI, J. Monolithic xero- and aerogels for gel-glass processes. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses, and Composites*. New York: John Wiley & Sons, 1984. Part II, p.27-42.

- [57] ABRAMOFF, B., KLEIN, L.C. Mechanical properties of silica xerogels. *Journal of American Ceramic Society*, v.74, n.6, p.1469-71, 1991.
- [58] SCHERER, G.W. Sintering of low-density glasses: I, theory. *Journal of American Ceramic Society*, v.60, n.5-6, p.236-239, 1977.
- [59] SCHERER, G.W., BACHMAN, D.L. Sintering of low-density glasses: II, experimental study. *Journal of American Ceramic Society*, v.60, n.5-6, p.239-242, 1977.
- [60] PHALIPPOU, G., WOIGNIER, T., ZARZYCKI, J. Behavior of monolithic silica aerogels at temperatures above 1000°C. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses, and Composites*. New York: John Wiley & Sons, 1984. Part II, p.70-87.
- [61] DeHOFF, R.T., RHINES, F.N. *Quantitative Microscopy*. New York : McGraw-Hill, 1968.
- [62] VASCONCELOS, W.L., HENCH, L.L. Análise da evolução topológica durante a densificação de gel de sílica. *Cerâmica*, v.38, n.254, p.17-20, 1992.
- [63] VASCONCELOS, W.L., DeHOFF, R.T., HENCH, L.L. Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.121, p.124-127, 1990.
- [64] SURATWALA, T. et al. Control of porosity in SiO<sub>2</sub>: PDMS polycerams through variations in sol-gel processing and polymer content. In: THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 30 jul-1 aug., 1997, San Diego, CA., | *Proceedings...* | San Diego: SPIE, 1997, p. 36-45. (SPIE-The International Society for Optical Engineering, 3136).
- [65] UNDERWOOD, E.E. *Quantitative Stereology*. Reading: Addison-Wesley, 1970.
- [66] VASCONCELOS, W.L. Microestrutura dos Materiais. UFMG, Belo Horizonte, 1996. (Manuscrito).

- [67] PERRY, C.C. , XIAOCHUM, L. Structural studies of gel phases. Part 1-infrared spectroscopic study of silica monoliths; the effect of thermal history on structure. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v.87, n.5, p.761-766, 1991.
- [68] PERRY, C.C. , XIAOCHUM, L. Structural studies of gel phases. Part 2-infrared spectroscopic study of silica monoliths; the interaction of water with surface species. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v.87, n.24, p.3857-3862, 1991.
- [69] HARRIS, M.T. et al. FTIR spectroscopy. SAXS, and electrical conductivity studies of the hydrolysis and condensation of zirconium and titanium alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.8, n.1/2/3, p.41-47, 1997.
- [70] NIZNANSKY, D. , REHSPRINGER, J.L. Infrared study of SiO<sub>2</sub> sol to gel evolution and gel aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.180, p.191-196, 1995.
- [71] CHMEL, A., PERSINA, T. , SHASHKIN, V.S. Structural correlation and structural relaxation at the final stage of gel-to-glass transition in silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.210, p.254-260, 1997.
- [72] KERCH, H. M. , GERHARDT, R. , GRAZUL, J.L. Quantitative electron microscopic investigation of the pore structure in 10:90 colloidal silica/potassium silicate sol-gels. *Journal of American Ceramic Society*, v.73, n.8, p.2228-2237, 1990.
- [73] BRENNER, A.M. et al. Porosity by small-angle x-ray scattering (SAXS): comparison with results from mercury penetration and nitrogen adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.185, p.73-77, 1995.
- [74] PEREIRA, C.J., RICE, R.W., SKALNY, J.P. Pore structure and its relationship to properties of materials. In: ROBERTS, L.R., SKALNY, J.P. Symposium on Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, Nov. 28-30, 1988, Boston. | *Proceedings...* | Pittsburgh: M.R.S., 1989. Pt.I, p. 3-21. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 137).
- [75] DULLIEN, F. A. L. Porous Media Fluid Transport and Pore Structure. 2<sup>a</sup> ed. Academic Press, 1991.

- [76] LOWELL, S. & SHIELDS, J. E. Powder Surface Area and Porosity, p.61, Chapman and Hall, New York, 1984.
- [77] BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, v.60, p.309-319, 1938.
- [78] MEFFERT, A. & LANGELFELD, A. Schnellmethode zur Bestimmung der Oberflächengröße feinteiliger Stoffe. *Zeitsch. Anal. Chemie*, v.238, p.187, 1968.
- [79] RHINES, F.N. *Microstructurology*. Stuttgart: Riederer, 1986.
- [80] PHALIPPOU, J. et al. Ultraporous materials with low permeability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.186, p.64-72, 1995.
- [81] REED, J.S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York, NY: John Wiley, 486 p. 1988.
- [82] SKOOG, D. & LEARY, J.J. Principles of instrumental analysis. 4<sup>a</sup> ed. Harcourt Brace College Publishers, 1992.
- [83] PALMER, R.A. History of radioactive waste-How did we get here?. In: JAIN, V. , PALMER, R. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL ISSUES AND WASTE MANAGEMENT TECHNOLOGIES IN THE CERAMIC AND NUCLEAR INDUSTRIES, May 1-3, 1995, Cincinnati. |Proceedings...| Westerville: Ceramic Transactions, v.61, p.99-104.
- [84] PARKER, F.L. Radioactive 1955-1995. In: JAIN, V. , PALMER, R. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL ISSUES AND WASTE MANAGEMENT TECHNOLOGIES IN THE CERAMIC AND NUCLEAR INDUSTRIES, May 1-3, 1995, Cincinnati. |Proceedings...| Westerville: Ceramic Transactions, v.61, p.105-113.
- [85] MATZKE, H.J., VERNAZ, E. Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses. CEA-CONF--11236, 1992.

- [86] COSTELLO, J.M. Wastes and waste management in the uranium fuel cycle for light water reactors. (AAEC/E364), 1975.
- [87] ZORPETTE, G. Hanford's nuclear wasteland. *Scientific American*, v.274, n.5, 1996.
- [88] KING, F., IKEDA, B.M., SHOESMITH, D.W. Nuclear waste: can we contain it?. *Chemtech*, v.22, p.214-219, 1992.
- [89] SALTER, P.F., BURNELL, J.R., LANE, D.L. Overview of the waste/barrier/rock interactions program of the basalt waste isolation project. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CERAMICS IN NUCLEAR WASTE MANAGEMENT ADVANCES IN CERAMICS, April 27 - May 1, 1986, Chicago. | *Proceedings...* | Westerville: The American Ceramic Society, 1986, p.79-89. (Advances in Ceramics, 20).
- [90] HOLLISTER, C.D. , NADIS, S. Burial of radioactive waste under the seabed. *Scientific American*, v.278, n.1, p.40-45, 1998.
- [91] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (Brasil). Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas. Rio de Janeiro, RJ, 1985. (CNEN-NE-05).
- [92] LOIDA, A., KAHL, L. Solidification of low-level wastes by embedding into aluminium silicate based ceramic matrix. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CERAMICS IN NUCLEAR WASTE MANAGEMENT ADVANCES IN CERAMICS, 24-26, April, 1989, Indianapolis. | *Proceedings...* | Westerville: The American Ceramic Society, 1986, p. 83-93. (Ceramic Transactions, 9).
- [93] POTEKINA, T.I., ZAKHAROV, M.A., PLOTNIKOVA, T.E. Phase transitions of rare earth compounds during immobilization by foamed corundum. Rn-25005559, 1992.
- [94] BICKFORD, D.F., SHUMACHER, R. Vitrification of hazardous and radioactive wastes. WSRC-MS-94-0569, 1994.
- [95] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Design and operation of high level waste vitrification and storage facilities. Vienna, 1992. (Technical reports series, 339).

- [96] CUNNANE, J.C. et al. High-level waste borosilicate glass: a compendium of characteristics. ANL/CMT/CP--76415, 1992.
- [97] POPE, J.M. , HARRISON, D.E. Advanced method for making vitreous waste forms. In: *Scientific basis for nuclear waste management*, 3, Nov. 17-20, 1980, Boston. | *Proceedings...* | New York: Plenum Press, 1981. v.3.
- [98] JOUAN, A. Vitrification des dechets radioactifs application a d'autres types de dechets. CEA-CONF--11923, 1993.
- [99] MENDEL J.E. High-level waste glass. *Nuclear Technology*, v.32, p.72-87, 1976.
- [100] STEFANOVSKY, S.V., IVANOV, I.A., GULIN, A.N. Aluminophosphate glasses with high sulfate content. In: SYMPOSIUM ON SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT, XVIII, Oct. 23-27, 1994, Kyoto. | *Proceedings...* | Pittsburgh: M.R.S., 1995. Pt.1, p. 101-106. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 353).
- [101] VENTURA, P.C.S. et al. Vidros porosos de alto teor de silica para armazenamento de rejeitos nucleares. Parte 1: preparação e caracterização da separação de fase espinodal. *Cerâmica*, v.30, 1984.
- [102] EWING, R.C., WEBER, W.J., CLINARD, Jr.F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, v.29, n.2, p.63-127, 1995.
- [103] AUDERO, M.A. et al. Immobilization of simulated high-level waste in sintered glasses. *Journal of Nuclear Materials*, v.223, p.151-156, 1995.
- [104] GERONTOPOULOS, P. et al. Immobilization of high level waste in synroc ceramics by gel precipitation techniques. *Energia Nucleare*, anno2, n.2, 1985.
- [105] LEWIS, M.A., FISCHER, D.F., SMITH, L.J. Salt-occluded zeolites as an immobilization matrix for chloride waste salt. *Journal of American Ceramic Society*, v.76, n.11, p.2826-32, 1993.

- [106] MUROMURA, T., HINATSU, Y. Fluorite type phase in nuclear waste ceramics with high zirconia and alumina contents. *Journal of Nuclear Materials*, v.151, p.55-62, 1987.
- [107] VANCE, E.R., AGRAWAL, D.K. Incorporation of radionuclides in crystalline titanates. *Nuclear and Chemical Waste Management*, v.3, p.229-234, 1982.
- [108] BUYKX, W.J. et al. Titanate ceramics for immobilization of sodium-bearing high-level nuclear waste. *Journal of the American Ceramic Society*, v.71, n.8, p.687-88, 1988.
- [109] OVERSBY, V.M., VANCE, E.R. Comparison of ceramic waste forms produced by cold pressing and sintering. In: SYMPOSIUM ON SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT, XVIII, Oct. 23-27, 1994, Kyoto. | *Proceedings...* | Pittsburgh: M.R.S., 1995. Pt.2, p. 825-832. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 353).
- [110] LIYU, L. , SHANGGENG, L. , TANG, B. , WANG, D. Immobilization of sodium-bearing high-level radioactive waste in Synroc containing  $(\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{TiO}_3$ -type perovskite, *Journal of the American Ceramic Society*, v.80 , n.1 , p.250, 1997.
- [111] OZHOVAN, M.I., KARLINA, O.K. Preparation and properties of glass composites for solidification of radioactive wastes. *Radiokhimiya*, v.34, n.2, p.143-148, 1992.
- [112] Fu, S.S. , PEGG, I.L. , MACEDO, P.B. Characterization of low-level mixed waste sludges: identifying and controlling sources of variability, *Journal of Nuclear Materials*, v.245, p.79-85, 1997.
- [113] KRIZOVÁ, V.J. Chemical resistance of vitrified wastes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v.177, n.2, p.271-277, 1994.
- [114] EBERT, W.L., MAZER, J.J. Laboratory testing of waste glass aqueous corrosion; effects of experimental parameters. CONF-931108--2, 1993.
- [115] BOUREIER, W.L. Critical review of glass performance modeling. ANL-94/17, 1994.
- [116] BOUREIER, W.L. Waste glass corrosion modeling: comparison with experimental results. UCRL-CR-116354, 1993.

- [117] LI, H. , TOMOZAWA, M. Chemical durability of simulated nuclear waste glasses containing water. In: JAIN, V. , PALMER, R. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL ISSUES AND WASTE MANAGEMENT TECHNOLOGIES IN THE CERAMIC AND NUCLEAR INDUSTRIES, May 1-3, 1995, Cincinnati. |Proceedings...| Westerville: Ceramic Transactions, v.61, p.539-546.
- [118] JEWELL, J.M., SHELBY J.E. Effects of water content on the properties of sodium aluminosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v.75, p.878-883, 1992.
- [119] KARLINA, O.K., OZHOVAN, M.I., POPOV, M.V. Comparative analysis of the water resistance of glass composites and homogeneous glass matrices for immobilization of radioactive wastes. DC 666.1:621.039:763, 1993.
- [120] DELAYE, J.M. , GHALEB, D. Molecular dynamics simulation of low-energy atomic displacement cascades in a simplified nuclear glass, *Journal of Nuclear Materials*, v.244, p.22-28, 1997.
- [121] PAUL, A Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach.. *Journal of Materials Science*, v.12, p.2246-2268, 1977.
- [122] PRODINEC, M.J. Controlling the durability of nuclear-waste glass. In: CABLE, M., PARKER, J.M. *High-performance glasses*. New York: Chapman and Hall, 1992. P.187-209.
- [123] JANTZEN, C. M. Evaluation of experimental factors that influence the application and discrimination capability of the product consistency test (U). WSRC-TR-90-526, 1990.
- [124] RAMAN, S. Microstructures and leach rates of glass-ceramic nuclear waste forms developed by partial vitrification in a hot isostatic press, *Journal of Nuclear Materials*, v.33, n.7, p.1887-1895, 1998.



- [125] HOLCOMB, D.E., MILLER, W.D. A comparison of neutron and gamma damage effects on silica glass in a nuclear reactor radiation environment, *Journal of Nuclear Materials*, v.203, p.136-150, 1993.
- [126] OUGOUAG, A.M. Modeling of radiation effects on the chemical durability of nuclear waste forms. Ph. D. Thesis, Illinois University, Illinois, Urbana, 1984.
- [127] BURNS, W.G. et al. Effects of radiation on the leach rates of vitrified radioactive waste. *Journal of Nuclear Materials*, v.107, p.245-270, 1982.
- [128] BIBLER, N.E. , MARRA, J.C. Radiation effects on glasses for immobilization of plutonium. WSRC-MS-96-0677, 1996.
- [129] FERREIRA, R.A.N. et al. Desenvolvimento de um equipamento para medição de área específica de pós. *Cerâmica*, v.36, n.246, p.139-142, 1990.
- [130] ARAÚJO, F. G. Processamento sol-gel da sílica e seu modelamento molecular, p.124, tese de doutorado, EEUFMG, 1994.
- [131] RUBIO, F. ; RUBIO, J. ; OTEO, J. L. Further insights into the porous structure of TEOS derived silica gels, *Journal of sol-gel Science and Technology*, v.8, p.159-163, 1997.
- [132] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; ROTH, E. P. Sol→ gel → glass : II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.72, p.345-368, 1985.
- [133] VASCONCELOS, W.L Topological evolution and properties of sol-gel silica monoliths, PhD dissertation, University of Florida, 1989.
- [134] SILL, C. W. Volatility of cesium and strontium from a synthetic basalt. *Nuclear and Chemical Waste Management*, v.8, p.97-105, 1988.
- [135] MORAIS, C. A. Estudo da volatilização e retenção do césio em tratamento térmico. Nota Técnica CT3-NT 24/91, 1991.
- [136] DEBBIO, J. A. Removal of cesium from a high-level calcined waste by high temperature volatilization. INEL-94/0028, 1994.

- [137] TITULAER, M. K. et al. Control of the porous structure of silica gel by the preparation pH and drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.170, p.113-127, 1994.
- [138] TITULAER, M. K. et al. The increase in pH during aging of porous sol-gel silica spheres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.170, p.128-133, 1994.
- [139] GANGULI, D. Effects of some dopant cations on the surface characteristics of alkoxide-derived silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.101, p.117-119, 1988.
- [140] TELLO, C. C. O. Avaliação de bentonitas nacionais como aditivo na cimentação de rejeitos radioativos. Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, 1988.