



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos

DANILO LOPES COSTA E SILVA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho**

**São Paulo
2020**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

DANILO LOPES COSTA E SILVA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia R. Homem de Mello
Castanho**

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: CAPES/Eletronuclear.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

COSTA-SILVA, D. L. **Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos**. 2020. 128 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: 16/05/2020.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lopes Costa-Silva, Danilo
Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos / Danilo Lopes Costa-Silva; orientadora Sonia Regina Homem de Mello-Castanho.
- São Paulo, 2020.
128 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. vitrificação. 2. rejeitos radioativos. 3. nióbio. 4. vidros silicatos soda-cal. I. Regina Homem de Mello-Castanho, Sonia, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Danilo Lopes Costa e Silva

Título: Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 15/05/2020

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Sonia Regina Homem de Mello Castanho (Orientadora)

Instituição: IPEN/USP

Prof. Dr.: Samuel Marcio Toffoli

Instituição: Universidade de São Paulo Julgamento: APROVADO

Prof. Dr.: Roberto Vicente

Instituição: IPEN/USP Julgamento: APROVADO

Prof. Dr.: Antônio Carlos da Silva

Instituição: Universidade Ibirapuera Julgamento: APROVADO

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Elizabeth Lopes, por todo o amor e apoio aos meus sonhos e projetos, e por todos os valores que me ensinou. Dedico também aos meus amigos e familiares por todo o suporte emocional e carinho que me proporcionaram durante todos os quatro anos do doutorado.

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) no qual eu realizei este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de Doutorado e da bolsa de Doutorado Sanduíche no exterior.

Aos doutores e funcionários do IPEN que de alguma forma cooperaram para a realização deste trabalho.

Ao Igor Yamamoto Abe do Centro de Engenharia Elétrica da USP (CEE-USP) pela realização de todas as medidas de Espectroscopia Raman.

Ao professor José F. Bartolomé, por me receber no Instituto de Ciencia e Materiales de Madrid (ICMM) - Espanha, durante o Estágio de Doutorado Sanduíche, contribuindo enormemente com a realização deste trabalho e com novos aprendizados.

À Sandra Martinez Chaparro do ICMM pela amizade durante o estágio de Doutorado Sanduíche.

Ao Pedro Mario Rodriguez-Pascual Garcia do ICMM pela amizade e ajuda com as medidas de Perfilometria de contato, durante o estágio de Doutorado Sanduíche.

Ao professor Roberto Vicente, da Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN, por todo o planejamento e cálculos dos ensaios de irradiação, e por ceder as fontes de ^{214}Am para o ensaio de irradiação α .

À Elizabeth Sebastiana Ribeiro Somessari e Samir Luiz Somessari do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN, por possibilitar o ensaio de irradiação utilizando acelerador de elétrons (partículas β).

Ao Antônio Carlos (AC) pela amizade e por me ajudar com dúvidas relacionadas ao trabalho.

À Mariana Araújo pela amizade e companheirismo durante todos os anos do trabalho, inclusive o estágio de Doutorado Sanduíche na Espanha.

À minha família por sempre me apoiar e acreditar na minha força e determinação durante o trabalho.

À minha orientadora Dra. Sonia R. H. de Mello-Castanho pela oportunidade a mim oferecida de amadurecimento pessoal e intelectual, e pela sempre pronta disposição em me ajudar com todas as questões envolvendo o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

COSTA-SILVA, D. L. ***Desenvolvimento de vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com adição de Nb_2O_5 para a imobilização de rejeitos radioativos.*** 2020. 129 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A imobilização de rejeitos radioativos em vidros é uma técnica utilizada em muitos países que possuem programas de energia nuclear, constituindo uma importante rota de tratamento dos rejeitos radioativos de alta atividade, resultantes do reprocessamento do combustível nuclear. Entretanto, problemas envolvendo a produção e a integridade das matrizes vítreas para essa aplicação ainda levantam muitas questões a serem respondidas. Este trabalho estuda a otimização de uma matriz vítrea com a adição de óxido de nióbio para a aplicação futura em imobilização de rejeitos radioativos de média e alta atividade. O estudo foi conduzido a partir de formulações de composições contendo teores de até 7,8 % em mol de Nb_2O_5 no sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. A funcionalidade do nióbio na estrutura de rede foi avaliada por meio de técnicas espectrométricas, de ensaios de irradiação α e β , ensaios mecânicos e de resistência hidrolítica, os quais forneceram informações importantes sobre a atuação do óxido na estrutura, bem como do impacto causado por sua presença nas propriedades estudadas. A estrutura dos vidros obtidos é similar à do vidro silicato soda-cal, possibilitando a incorporação e imobilização de elementos na rede. Foram obtidos materiais vítreos perfeitamente compatíveis com a aplicação proposta de imobilização de rejeitos radioativos por possuírem: superior estabilidade à radiação nuclear, alta resistência à cristalização, alta trabalhabilidade de conformação, resistência mecânica adequada e notável resistência química.

Palavras-chave: vitrificação, rejeito radioativo, nióbio, vidros silicatos soda-cal.

ABSTRACT

COSTA-SILVA, D. L. ***Development of glasses belonging to the system $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ with additions of Nb_2O_5 for nuclear waste immobilization.*** 2020. 129 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The nuclear waste immobilization in glasses is a technique used in many countries that have a nuclear power program, and is an important route for high-level nuclear waste treatment, resulting from the nuclear spent fuel reprocessing. However, problems involving the production and integrity of the glassy matrixes still raise many questions to be answered. This work studies the optimization of a glassy matrix with additions of niobium oxide for future immobilization of intermediate and high-level nuclear waste. The work was developed by formulating compositions with contents up to 7,8 mol % of Nb_2O_5 in the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. The functionality of niobium in the network structure was evaluated by spectroscopic techniques, mechanical resistance tests and hydrolytic resistance tests, which provided important information on action of the oxide in the glassy network, as well as the impact of its presence on the studied properties. The network structure of the glasses is similar to the soda-lime silicate glass, enabling the incorporation and immobilization of elements in the network structure. The vitreous materials obtained were perfectly compatible with the proposed application of nuclear waste immobilization because of their superior nuclear radiation stability, high resistance to crystallization, adequate working range of conformation and mechanical resistance, and remarkable chemical resistance.

Key-words: vitrification, nuclear waste, niobium, soda-lime silicate glasses.

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1 - Efeito da temperatura na entalpia/volume de um líquido precursor de vidros.	8
Figura 2 - Esquema estrutural bidimensional de um vidro do tipo soda-cal.	11
Figura 3 - Unidades superestruturais do boro: (a) grupos di-triboratos ($2\text{Na}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$), (b) grupos di-pentaboratos ($2\text{Na}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3$), (c) grupos diboratos ($\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$), (d) grupos tri-pentaboratos ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-5\text{B}_2\text{O}_3$), (e) ortoboratos e (f) anel do tipo Danburite ($\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$).....	13
Figura 4 - Viscosidade de um vidro borato (B_2O_3) e um vidro silicato do tipo soda-cal ($70\text{SiO}_2-21\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}$) em função da temperatura recíproca (T_g/T , onde $T_g=10000$).....	18
Figura 5 - Módulo de elasticidade E (GPa) de vidros da família $5\text{SiO}_2-x\text{MO}-\text{Na}_2\text{O}$ em função do teor (% em mol) de óxido adicionado ($x\text{MO}$), M: Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Ba, Pb.....	22
Figura 6 - Representação esquemática da participação do NbO_6 na rede dos vidros silicatos.....	29
Figura 7 – Diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2$	30
Figura 8 - Esquema ilustrativo da imobilização de rejeitos: (a) por dissolução e (b) rejeitos dispersos por encapsulamento.....	36
Figura 9 - Representação esquemática do processo de vitrificação de rejeitos de alta atividade radioativa (HLW) na usina de Sellafield, Inglaterra.	37
Figura 10 - Sistema de ensaio de ataque hidrolítico utilizando colunas de extração do tipo "Soxhlet".....	49
Figura 11 - Esquema ilustrativo do ensaio de irradiação com partículas α	50
Figura 12 - Esquema ilustrativo do ensaio de irradiação com partículas β	51
Figura 13 – Espectrogramas de difração de raios X das composições G0, G2, G4, G6 e G8.	54

Figura 14 - Espectros de ^{93}Nb MAS-RMN das amostras G6 e G8, com ajuste de função gaussiana.	55
Figura 15 - Espectros de ^{29}Si MAS-RMN obtidos a partir das composições G0, G2, G4, G6 e G8.	57
Figura 16 - (a) Espectros de ^{11}B MAS-RMN obtidos a partir de amostras das composições G0 e Gx e (b) áreas relativas (%) das espécies BO_3 e BO_4	58
Figura 17 - Espectros de ^{23}Na MAS-RMN a partir de amostras das composições G0 e Gx.	59
Figura 18 - Espectros de ^{27}Al MAS-RMN das composições G0, G2, G4, G6 e G8.	60
Figura 19 - Espectros de FT-IR das composições G0 a G8.	61
Figura 20 - Espectros Raman das composições G0, G2, G4, G6 e G8, obtidos na temperatura ambiente.	63
Figura 21 - Área relativa (%) das bandas após as respectivas deconvoluções dos espectros Raman.	66
Figura 22 - Termogramas obtidos na análise térmica diferencial (ATD) obtida a partir dos vidros G0 e Gx. T_g (transição vítrea), T_{ic} (início de cristalização), T_c (cristalização máxima) e T_{FL} (fluidez).	68
Figura 23 - Micrografias dos corpos de prova obtidas durante o ensaio de microscopia de estágio a quente contendo as transformações típicas dos vidros as10sociadas à viscosidade.	71
Figura 24 - Retração dos corpos de prova em função da temperatura de aquecimento durante as análises de microscopia de estágio a quente. T_{FS} (início de contração), T_{MS} (temperatura de contração máxima) e T_{FL} (temperatura de fluidez).	72
Figura 25 - Derivada da variação de área (A/A_0) em função da temperatura.	73
Figura 26 - Viscosidade em função da temperatura de aquecimento durante o ensaio de microscopia de estágio a quente.	74
Figura 27 - Densidade real e volume molar em função da composição química dos vidros.	77
Figura 28 - Resistência hidrolítica dos vidros G0, G2, G4, G6 e G8 em função do tempo de ataque.	78

Figura 29 - Espectros Raman da superfície dos vidros G0, G4 e G6 após o ensaio de ataque hidrolítico.....	79
Figura 30 - Espectros Raman da superfície do vidro G2 e G8 após o ensaio de ataque hidrolítico.....	81
Figura 31 - Espectrogramas de difração de raios X dos vidros G0, G2, G4 e G6, obtidos após tratamentos térmicos ao ar a 500°C durante 4h.	83
Figura 32 - Espectrogramas de difração de raios X dos vidros obtidos após tratamentos térmicos ao ar a 700°C por 4h.	86
Figura 33 - Variação da expansão linear dos vidros de composições G0, G2, G4 e G6 (5°C/min, até Temperatura de início de amolecimento, 535°C) Tg = Temperatura de transição vítrea e Td = Temperatura de amolecimento dilatométrico.....	87
Figura 34 - Variação do coeficiente de expansão térmica (α) com a temperatura para as composições G0, G2, G4 e G6, a partir dos ensaios de dilatometria (DIL).	88
Figura 35 - Tensão x deformação obtidas no ensaio de flexão em 3 pontos para as composições G0, G2, G4 e G6, contendo os valores de módulo de elasticidade determinados.	90
Figura 36 - Módulo de elasticidade e resistência à flexão biaxial em função da composição.....	91
Figura 37 - Dureza Vickers e tenacidade de fratura em função da composição. ...	92
Figura 39 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G2, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.	95
Figura 40 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G4, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.	96
Figura 41 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G6, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.	96
Figura 42 - Coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento para as composições G0, G2, G4 e G6.	98
Figura 43 – Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G0.....	99

Figura 44 - Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G2.....	99
Figura 45 - Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G4.....	100
Figura 46 - Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G6.....	100
Figura 47 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G0.....	103
Figura 48 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G2.....	103
Figura 49 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G4.....	104
Figura 50 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G6.....	104
Figura 51 – Área relativa (%) das bandas de Raman antes e após as irradiações para todas as composições: G0 - G6 representam as amostras antes das irradiações, G0 - G6(A) representam as amostras após as irradiações α e G0 - G6(B) representam as amostras após as irradiações β	108

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Usinas de vitrificação de rejeitos radioativos operantes no mundo.....	3
Tabela 2 - Pontos de viscosidade relacionados a diferentes temperaturas do líquido de um vidro silicato soda-cal, a ordem crescente indica o resfriamento....	17
Tabela 3 - Composição química dos vidros atualmente utilizados para a imobilização de rejeitos radioativos (% em massa).....	34
Tabela 4 - Limite aproximado de solubilidade de diversos elementos em vidros silicatos.	35
Tabela 5 - Composições nominais (% em mol) dos vidros Gx e o vidro referência (G0).....	40
Tabela 6 - Composição química em % mol obtida por fluorescência de raios X (FRX) e ICP-OES (B ₂ O ₃).....	53
Tabela 7 - Deslocamentos químicos relacionados a diferentes poliedros NbOx...56	
Tabela 8 - Temperaturas determinadas a partir dos termogramas de ATD e o parâmetro K _{gl} calculado de resistência à devitrificação.....	69
Tabela 9 - Fenômenos envolvendo os corpos de prova durante a microscopia de estágio a quente e suas temperaturas. T _{FS} (início de contração), T _{MS} (temperatura de contração máxima) e T _{FL} (temperatura de fluidez.	73
Tabela 10 - Temperaturas críticas determinadas durante a expansão linear dos vidros: T _{gdil} temperatura de transição vítrea e T _d temperatura de amolecimento e coeficiente de expansão térmica α a 400°C.....	89
Tabela 11- Propriedades mecânicas dos vidros.	93
Tabela 12 - Volume de material arrancado, máxima profundidade de arranque, taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos vidros G0 e Gx após os ensaios de resistência ao desgaste a seco.....	97

SUMÁRIO

		Página
1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	6
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1	Definição de vidro.....	7
3.2	Regras de estrutura e função dos óxidos nos vidros.....	9
3.3	Tipos de vidros.....	10
3.4	Vidros silicatos do tipo soda-cal.....	10
3.5	Vidros borossilicatos.....	12
3.6	Heterogeneidades nos vidros.....	14
3.7	Formação de fases cristalinas e devitrificação.....	15
3.8	Propriedades térmicas dos vidros.....	15
3.8.1	Viscosidade.....	15
3.8.2	Expansão térmica.....	19
3.8.3	História térmica.....	20
3.9	Densidade.....	20
3.10	Propriedades mecânicas dos vidros.....	21
3.10.1	Módulo de elasticidade.....	21
3.10.2	Dureza.....	22
3.10.3	Tenacidade.....	23
3.10.4	Desgaste.....	24
3.11	Resistência química e dissolução dos vidros.....	25
3.12	Vidros com nióbio.....	28
3.13	Rejeitos radioativos.....	32
3.14	Classes de rejeitos radioativos.....	32
3.15	Imobilização de rejeitos radioativos em matrizes vítreas.....	33

3.16	Vidros para aplicações nucleares.....	34
3.17	Mecanismos de imobilização de rejeitos radioativos em matrizes vítreas.....	35
3.18	Processos de vitrificação de rejeitos radioativos.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	Critérios de escolha das composições.....	39
4.2	Produção dos vidros.....	40
4.2.1	Materiais de partida.....	40
4.2.2	Síntese dos vidros.....	41
4.3	Tratamentos térmicos.....	41
4.4	Técnicas de caracterização.....	42
4.4.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRX).....	42
4.4.2	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).....	42
4.4.3	Espectroscopia Vibratória no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.4.4	Espectroscopia Raman.....	43
4.4.5	Difratometria de Raios X.....	43
4.4.6	Análise Térmica Diferencial (ATD).....	44
4.4.7	Microscopia Óptica de Estágio a Quente (Hot-Stage Microscopy – HSM).....	44
4.4.8	Ressonância Magnética de Estado Sólido (MAS-RMN).....	45
4.4.9	Dureza Vickers.....	45
4.4.10	Resistência à Flexão em 3 Pontos.....	46
4.4.11	Resistência à Flexão Biaxial.....	47
4.4.12	Resistência ao Desgaste a Seco.....	47
4.4.13	Termodilatometria.....	48
4.4.14	Ensaio de Resistência ao Ataque Hidrolítico.....	48

4.4.15	Ensaio de Irradiação com Partículas α e β	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	Os vidros como obtidos.....	53
5.2	Composição química.....	53
5.3	Análise estrutural.....	54
5.4	Comportamento térmico dos vidros.....	67
5.5	Densidade e volume molar.....	75
5.6	Resistência química.....	77
5.7	Acompanhamento de fases cristalinas formadas durante os tratamentos térmicos.....	83
5.8	Comportamento termodilatométrico.....	86
5.9	Resistência mecânica.....	89
5.10	Resistência ao desgaste a seco.....	94
5.11	Avaliação estrutural por Espectroscopia Raman após as irradiações com partículas α e β.....	98
6	CONCLUSÕES.....	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
	APÊNDICE.....	123

1 INTRODUÇÃO

A demanda por energia tem crescido rapidamente no mundo devido, em parte, ao desenvolvimento de economias ascendentes como a China e a Índia. Juntamente com o crescimento econômico, há um aumento nas atividades industriais que causam emissões de gases poluentes como CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso) e CO₂ (dióxido de carbono) (WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, 2019). O cenário energético mundial atualmente é marcado por uma série de disparidades. Há uma grande divergência entre a meta mundial de abastecimento energético e o fato de que quase um bilhão de pessoas ainda não tem acesso à energia elétrica. As últimas evidências científicas destacam a urgência da necessidade de reduzir a emissão de GEE (Gases de Efeito Estufa), entretanto os relatórios da IEA (International Energy Agency) mostram que essas emissões atingiram uma alta histórica em 2018 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019).

Entre as soluções propostas para diminuir as emissões dos gases poluentes destacam-se: o desenvolvimento sustentável, a erradicação da queima de combustíveis fósseis e o investimento em fontes geradoras de energia de baixa emissão de poluentes, como por exemplo, a energia produzida por reatores nucleares (SCIENTIFIC AMERICAN, 2017). No Brasil, as fontes de energia são: hidroelétrica (65,5%), petróleo (2,5%), carvão mineral (4,2%), biocombustíveis (8,5%), gás natural (10,5%), eólica (6,8%), energia nuclear (2,5%) e solar (0,13%) (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2018). O funcionamento de uma usina nuclear é comparável ao de uma usina térmica convencional. Em ambas, uma fonte de calor é responsável pela evaporação da água que, sob alta pressão, gira uma turbina acoplada a um gerador elétrico. Nas usinas térmicas convencionais a fonte de calor é proveniente da queima de combustíveis (carvão, gás natural, óleo diesel, biomassa, entre outros) e nas usinas nucleares a fonte de calor é a reação de fissão nuclear. Em ambos os processos, ocorre a geração de resíduos que

potencialmente causam impacto ambiental. As usinas convencionais geram gases causadores do efeito estufa (GEE), cinzas (rejeitos sólidos) e aerossóis que poluem o ar, podendo conter inclusive substâncias radioativas. As usinas nucleares geram um conjunto de rejeitos radioativos (RR), que podem ser reprocessados ou armazenados por longos períodos em repositórios, até que ocorra o decréscimo da atividade desses materiais para níveis compatíveis com os de dispensa (WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, 2019). No Brasil, os reatores utilizados nas usinas de Angra 1, Angra 2 e futuramente em Angra 3 são do tipo PWR (Reator à Água Pressurizada), nos quais a água atua como o fluido de transporte de calor e como moderador das reações de fissão (diminui a velocidade dos nêutrons rápidos transformando-os em nêutrons térmicos).

A vitrificação é uma técnica atualmente aceita como um dos métodos mais promissores para o tratamento de rejeitos radioativos de alta atividade (HLW – High-Level-Waste) (COLOMBO et al., 2003). Países como a Inglaterra, França, Rússia, EUA, China, Alemanha e Japão têm atualmente tratado seus rejeitos nucleares de alta atividade (HLW) em matrizes vítreas de borossilicatos alcalinos ou vidros fosfatos com composições distintas (OJOVAN et al., 2012). Os vidros destinados à imobilização dos rejeitos radioativos devem apresentar, essencialmente, as seguintes características: estabilidade e compatibilidade química com os elementos presentes nos rejeitos, baixa condutividade térmica e alta resistência às radiações alfa, beta e gama (MANAKTALA, 1992; NARAYANASAMY et al, 2019). Dentre essas propriedades, a resistência química do vidro matriz é a que mais se relaciona com o meio (repositório) no qual é inserido o rejeito vitrificado. A possibilidade de infiltração de água nos repositórios devido ao risco de contato com água subterrânea pode ocasionar a dissolução da matriz em meio úmido e a contaminação do entorno por radionuclídeos se tornam um risco que aumenta com o tempo (JANTZEN, 1992; BOUÉ et al, 2019). A Tabela 1 contém algumas usinas de vitrificação de rejeitos radioativos atualmente em operação no mundo, na qual observa-se que a França e EUA lideram os países que mais vitrificam os RR.

Tabela 1 - Usinas de vitrificação de rejeitos radioativos operantes no mundo.

Usinas de vitrificação	Localidade	Total de rejeitos vitrificados produzidos (Toneladas)	Número de contêineres produzidos	TBq*
DWPF, Savannah River Site	Aiken, Carolina do Sul, EUA	3600	2000	1,8x10 ⁶
West Valley	Nova Iorque, USA	570	300	0,9x10 ⁶
BNFL	Sellafield, Inglaterra	900	2280	1x10 ⁷
AREVA NC	La Hague, França	4000	10,000	1,5x10 ⁸
Pamela	Mol, Bélgica	500	2200	2,4x10 ⁵
Tokai	Japão	70	62	0,4x10 ⁶

*1 Tera-Becquerel (TBq) = 10^{12} átomos decaindo por segundo (ou transmutações/segundo, para decaimentos α e β).

Fonte: OJOVAN et al., 2014.

A utilização dos vidros na imobilização de RR, entretanto, ainda expõe diversas dificuldades, nas quais a complexidade do efeito da radiação nas matrizes imobilizadoras é a principal causa dos problemas em sua integridade (MALCHUKOVA, et al., 2009). Entre os efeitos da radiação destacam-se:

- Alterações volumétricas, devido ao decaimento α em vidros dopados com elementos da família dos actínídeos podendo resultar tanto na expansão, como na contração da estrutura do vidro;
- Energia armazenada, por conta das interações da radiação com os vidros, resultando no armazenamento de energia, que causa o rompimento de ligações químicas, degradação da matriz vítrea, e liberação de calor no material;
- Acúmulo de Hélio, como resultado da captura de dois elétrons por uma partícula α , podendo ficar retido no vidro, difundir para outros defeitos estruturais ou ser liberado para o ambiente através da superfície do vidro. Esse acúmulo usualmente se dá na forma de bolhas que comprometem a integridade da matriz vítrea;
- Alterações microestruturais como separações de fases, microfraturas, acúmulo de bolhas e devitrificação termicamente induzida, gerando precipitados cristalinos na matriz vítrea;

- Degradação das propriedades mecânicas, devido à presença de bolhas no vidro, por exemplo, gerando pontos de tensão no material;
- Liberação de radionuclídeos, pois a radiação pode induzir microfraturas nos vidros, criando novas superfícies e conseqüentemente aumentando a área de superfície exposta com formação de canais de percolação. Nesse caso aumentam as possibilidades de dissolução do material quando em meio aquoso, contribuindo para o rompimento da rede vítrea na região onde os radionuclídeos estão imobilizados.

Muitos são os desafios para obter matrizes vítreas imobilizadoras de rejeitos radioativos cujas interações com a radiação não resultem em degradação e conseqüente perda da integridade ao longo dos anos em que devem permanecer nos repositórios. Os vidros podem incorporar rejeitos que contêm uma vasta gama de elementos da tabela periódica incluindo os metais de transição. A formulação dos vidros para uso nuclear deve conter, como base, elementos com boa resistência e recuperação à atividade nuclear (ex.: Al_2O_3 , SiO_2 , Pb_2O_5 , entre outros), ou que possibilitem a boa absorção dos nêutrons térmicos (como por exemplo o B_2O_3), gerados por fissão espontânea de urânio e elementos transurânicos. Dessa forma, há um vasto campo de pesquisas que podem ser conduzidas no sentido de melhorar o desempenho dos vidros para tal aplicação com adição de componentes que atuem na rede vítrea, e cujo comportamento perante os diferentes tipos de radiação seja similar aos constituintes principais dos vidros, não comprometendo portanto as matrizes de imobilização. Entre os diversos óxidos de metais de transição encontrados na literatura, o Nb_2O_5 é um candidato interessante, pois possui boa estabilidade em fases vítreas de muitos sistemas nos quais é inserido (DE ARAUJO et al., 1996; ZERLIM, 2008; WETHERALL et al., 2009; LOPES et al., 2014 e LIMA, 2014). O nióbio é utilizado nas usinas nucleares como elemento de liga (Zr-Nb) constituindo os tubos que acondicionam as pastilhas de UO_2 (encamisamento ou “cladding”), pois possui baixa seção de choque para absorção de nêutrons térmicos ($1,15 \text{ barn}$ ou $1,15 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$) (GUPTA et al., 1993), e a liga Zr-Nb resiste à corrosão em água até 300°C (PEREIRA, 2014).

Estas propriedades o tornam promissor também como constituinte dos vidros utilizados para imobilização de rejeitos radioativos. Outros pontos importantes e motivadores deste trabalho são: a escassez de trabalhos que reportem o uso do óxido de nióbio em vidros silicatos para tal aplicação e a

abundância de reservas do mineral pirocloro $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ no Brasil, do qual é extraído o óxido de nióbio, e exportado para o mundo todo, tornando sua futura utilização no processo de vitrificação viável em escala industrial. Dessa forma, a formulação de novas composições contendo Nb_2O_5 nesta família de vidros silicatos é inovadora especificamente para a aplicação proposta.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de Nb_2O_5 como parte da formulação em vidros pertencentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vidro silicatos do tipo soda-cal modificado com boro e alumina), e especificamente desenvolver uma composição inovadora quanto à estabilidade perante à radiação nuclear e à resistência química para utilização na imobilização de rejeitos radioativos sólidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

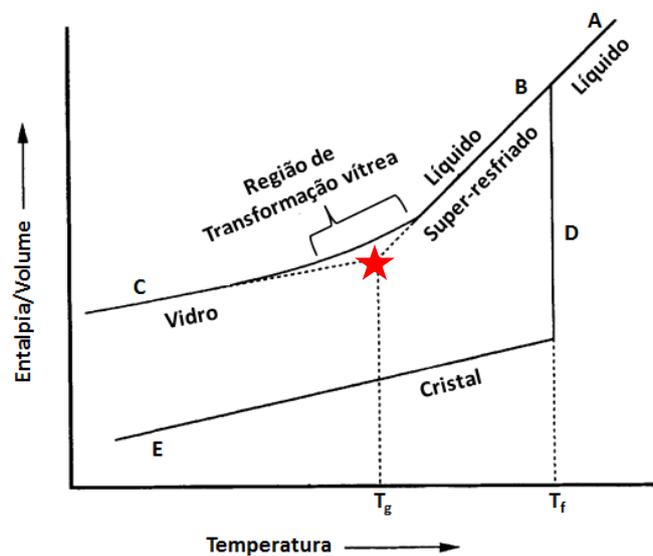
3.1 Definição de vidro

O vidro é um material líquido super-resfriado, o qual durante o seu resfriamento exibe um aumento tão acentuado de viscosidade que se solidifica, mantendo a estrutura amorfa da fase líquida (SHELBY, 2005). Assim, o vidro pode também ser definido como um estado não cristalino e metaestável da matéria que apresenta rigidez de um sólido, mas relaxa-se estruturalmente em estado líquido, exibindo uma natureza híbrida com ambos os comportamentos de sólido e de líquido (VARSHNEYA, 2006). Ao intervalo de viscosidade para o qual a estrutura do líquido começa a se fixar até a solidificação é dado o nome de *região de transição vítrea* ou *transformação vítrea*, que depende diretamente da composição química do vidro e da taxa de resfriamento (DOREMUS, 1994). Os vidros podem ser produzidos por meio da fusão de materiais de partida ou também por técnicas como a deposição a vapor, sol-gel e irradiação de nêutrons em materiais cristalinos (SHELBY, 2005).

A formação dos vidros é ilustrada nos diagramas de Entalpia (ou Volume) em função da Temperatura, como o mostrado na Figura 1. O ponto de partida A é um líquido que está acima da sua temperatura de fusão T_f . O fator que determina o caminho seguido pelo líquido no diagrama (Figura 1) é a velocidade de seu resfriamento. Quando a velocidade de resfriamento é lenta, o líquido que se encontra em temperaturas superiores a T_f começa a aumentar gradualmente a sua viscosidade. No resfriamento lento, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido ponto a ponto, ou seja, ocorre o reordenamento natural e estrutural por meio de processo de difusão atômica, fazendo com que as estruturas cristalinas típicas do estado sólido se formem, atingindo assim estados de equilíbrio a cada instante do processo de resfriamento e, portanto, estado este de menor energia na temperatura ambiente (caminho A→D→E na Figura 1). Para as substâncias puras esta mudança de estado se dá em temperatura constante. Quando o resfriamento ou a retirada de calor é realizada a uma alta taxa, a viscosidade do líquido aumenta muito rapidamente, não permitindo a ocorrência do reordenamento para que o equilíbrio

seja atingido. Como resultado, a altíssima viscosidade sem reordenamento na temperatura ambiente resulta em uma estrutura metaestável, amorfa que denominamos vidro. Estas estruturas vítreas podem ser obtidas para qualquer material que for submetido a altas taxas de resfriamento a partir de seu estado fundido ou líquido. Nesse caso, o líquido segue o caminho A→B→C, formando um vidro com estrutura que se assemelha à do líquido nas vizinhanças de sua temperatura média de transição vítrea T_g (SHELBY, 2005 e DOREMUS, 1994).

Figura 1 - Efeito da temperatura na entalpia/volume de um líquido precursor de vidros.



*Ponto de temperatura média do intervalo de transição vítrea (T_g).

Fonte: traduzido de SHELBY, 2005.

A transição vítrea pode ser explicada sob o ponto de vista de viscosidade, uma vez que esta se relaciona à taxa de resfriamento e das relações termodinâmicas da composição e proporções químicas envolvidas. Para melhor determinar o início da região de transformação vítrea durante o resfriamento de um líquido precursor de vidro, define-se uma temperatura média T_g na qual tem início o aumento expressivo da viscosidade e redução do escoamento até atingir a solidificação total. Esta se relaciona, portanto a fatores cinéticos (velocidade de resfriamento) e termodinâmicos (composição e entalpia). Durante o aquecimento de um vidro, o fenômeno inverso ocorre e também está sujeito às mesmas influências. Assim, a T_g não deve ser considerada estritamente como uma propriedade intrínseca do vidro, mas sim uma temperatura média indicativa de

quando o vidro começa a ter um comportamento de sólido viscoelástico (durante o aquecimento), ou então de quando a viscosidade do líquido aumentar expressivamente, apresentando o mesmo comportamento viscoelástico até se solidificar totalmente como vidro. (SHELBY, 2005; DOREMUS, 1994 e VARSHNEYA, 2006). Qualquer material orgânico, inorgânico ou metálico, que apresentar transição vítrea pode formar um vidro e o seu método de produção depende da composição e da severidade de resfriamento (SHELBY, 2005).

3.2 Regras de estrutura e função dos óxidos nos vidros

Os vidros inorgânicos são formados por vários tipos de óxidos e suas propriedades resultam das combinações e proporções entre eles. O modelo mundialmente conhecido até os dias de hoje para descrever a estrutura dos vidros óxidos foi proposto por Fredrik William Houlder Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932), com base em vidros silicatos formados por tetraedros contendo um átomo de Si rodeado por quatro átomos de O, enuncia que:

- I. Cada átomo de oxigênio está ligado a apenas dois cátions;
- II. O número de coordenação do cátion deve ser pequeno (2, 3 ou 4);
- III. Os poliedros devem compartilhar apenas vértices, e não faces ou arestas;
- IV. Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados para que haja formação de uma rede tridimensional.

Zachariasen também adaptou esse modelo para vidros mais complexos onde:

- I. O vidro deve conter uma alta proporção de cátions na rede rodeados por tetraedros ou triedros de oxigênio;
- II. Esses tetraedros ou triedros compartilham apenas vértices uns com os outros;
- III. Alguns oxigênios se ligam a apenas dois cátions da rede e não formam nenhuma outra ligação com outros cátions.

Analogamente ao modelo de Zachariasen, a função dos óxidos na rede vítrea tem relação direta com a eletronegatividade dos cátions inseridos em cada sistema em particular, competindo entre si, assim como propôs Stanworth (STANWORTH, 1950):

- Os cátions com alta eletronegatividade e cuja ligação com o oxigênio tem caráter 50% iônico e 50% covalente, atuam como *formadores de rede*, podendo formar vidros sem outros componentes;

- Cátions com menor eletronegatividade representados na tabela periódica e, portanto, apresentando ligações com caráter fortemente iônico, ao se unirem ao oxigênio, irão atuar como *modificadores de rede*;

- Há também os cátions que não têm tendência a formar vidros por si só, mas que quando inseridos num sistema com formadores típicos podem substituí-los, atuando como formadores e são denominados *intermediários*.

Uma importante classe de vidros utilizada na indústria, a dos vidros silicatos, serviu de base para o estudo mais aprofundado da estrutura dessa e de outras classes.

3.3 Tipos de vidros

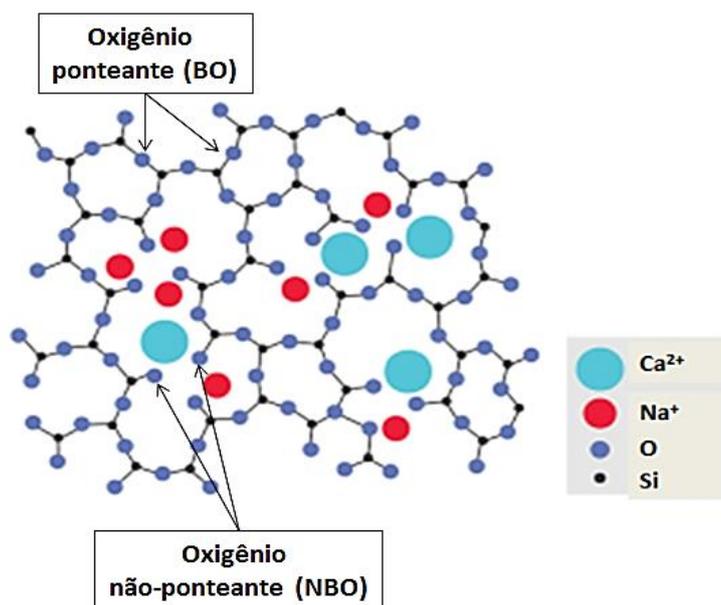
Há várias classes de vidros, entretanto as mais estudadas e utilizadas são: vidros de sílica pura (SiO_2), silicatos alcalinos ($\text{SiO}_2\text{-R}_x\text{O}_y$), fosfatos ($\text{P}_2\text{O}_3\text{-R}_x\text{O}_y$) e borossilicatos ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_x\text{O}_y$), para os quais R_xO_y representa adições de óxidos como CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . Os vidros fosfatos e borossilicatos são particularmente empregados como matriz imobilizadora de rejeitos radioativos (RR) (POLUEKTOV et al., 2017; MOUGNAUD et al., 2016). A formação dos vidros e a complexidade de sua estrutura atômica estão relacionadas ao comportamento e à interação entre seus constituintes dentro do sistema ao qual estão inseridos.

3.4 Vidros silicatos do tipo soda-cal

Os vidros silicatos são constituídos de sílica pura (quartzo) ou, como já mencionando anteriormente, podem conter outros óxidos como Na_2O , CaO , K_2O , MgO e Al_2O_3 , que atuam na rede vítrea de forma a modificá-la (SHELBY, 2005 e STANWORTH, 1950). Os vidros de quartzo são formados por tetraedros de SiO_4 interconectados randomicamente, sem ocorrência de descontinuidades na rede. Como consequência, apresentam excelente estabilidade química, altíssima resistência ao choque térmico (devido ao baixo coeficiente de expansão térmica) e suportam altas temperaturas sem amolecimento (SHELBY, 2005; DOREMUS, 1994 e VARSHNEYA, 2006). A produção dos vidros de quartzo, entretanto, requer um custo muito alto, pois a temperatura de fusão da sílica pura é 1727°C e a trabalhabilidade do fundido é muito baixa, isto é, o tempo em que é possível moldar o líquido antes que ele se solidifique. Por esse motivo, adicionam-se os óxidos alcalinos, os modificadores como Na_2O , à composição dos vidros silicatos para que

a presença dos íons Na^+ possa causar a ruptura das ligações dos oxigênios entre os tetraedros de SiO_4 , denominadas “pontes” (Si-O-Si), dando origem a dois oxigênios, cada um com uma ligação pendente, os quais são denominados oxigênios não-ponteantes (Non-Bridging Oxygen, NBO). Os pontos de descontinuidade da rede gerados pela criação de NBO's contribuem para a diminuição da temperatura de fusão e o aumento da trabalhabilidade do fundido para níveis de viabilidade prática (SHELBY, 2005; DOREMUS, 1994 e VARSHNEYA, 2006). A presença de NBO's desestabiliza eletricamente o vidro, e a adição de cátions bivalentes como, por exemplo o CaO, fornece a compensação dessas cargas, na qual cada íon Ca^{2+} se posiciona próximo a dois NBO's. Na Figura 2 é mostrado um esquema ilustrativo bidimensional da estrutura básica de vidros silicatos do tipo soda-cal. A estrutura atômica do vidro soda-cal possui uma rede aberta, com muitos pontos de descontinuidade, nos quais estão localizados os NBO's, interagindo com os íons Na^+ e Ca^{2+} , dando origem a diferentes configurações para os tetraedros de SiO_4 : uns estão interconectados por 4 ligações, outros por 3, 2, 1 e podem até existir tetraedros isolados uns dos outros.

Figura 2 - Esquema estrutural bidimensional de um vidro do tipo soda-cal.



Fonte: adaptação da referência WILLSEY (2015).

Para representar os tetraedros de sílica de acordo com a ocorrência de oxigênios ponteantes (BO – Bridging-Oxygen) e associar a estrutura vítrea

resultante do teor de óxido alcalino presente no vidro é usada uma notação com o símbolo Q^n :

- Q^4 : representa tetraedros de sílica contendo 4 BO's, e indica a fração da rede interconectada tridimensionalmente;
- Q^3 : representa tetraedros de sílica com 3 BO's, e indica a fração da rede interconectada em planos ou superfícies;
- Q^2 : representa tetraedros de sílica com 2 BO's, indica a fração da rede interconectada em cadeias;
- Q^1 : representa tetraedros de sílica com 1 BO's indica a fração da rede disposta por dímeros;
- Q^0 : representa tetraedros de sílica isolados e com 0 BO's.

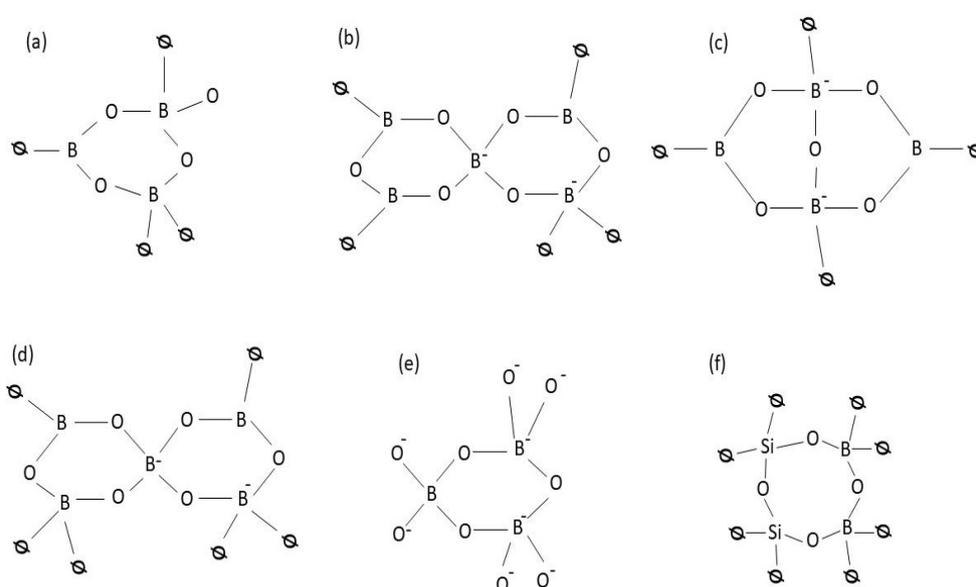
Estas diferentes configurações entre os tetraedros definem a conectividade da rede vítrea, a qual é uma medida do grau de polimerização dos tetraedros de SiO_4 , ou seja, quanto mais polimerizada, mais contínua é a rede. A concentração de unidades estruturais ocorre na ordem $Q^4 > Q^3 > Q^2 > Q^1 > Q^0$. Em caso de despolimerização, ocorre a quebra de unidades Q^4 gerando unidades Q^3 , das quais a quebra gera unidades Q^2 , e assim sucessivamente, aumentando a descontinuidade da rede e a concentração das unidades varia no sentido oposto $Q^4 < Q^3 < Q^2 < Q^1 < Q^0$. A conectividade da rede vítrea também é fortemente afetada quando há a presença de mais de um óxido formador de vidro, como o B_2O_3 , no caso dos vidros borossilicatos.

3.5 Vidros borossilicatos

Os vidros borossilicatos possuem propriedades térmicas, mecânicas e ópticas diferenciadas, sendo empregados industrialmente em marcas comercialmente conhecidas como, por exemplo, Pyrex®, e se destacam em aplicações nas quais os vidros convencionais de soda-cal (SiO_2 -CaO- Na_2O) possuem limitações (WILLSEY, 2015; MENGQUO et al., 2017). O boro é um elemento que possui eletronegatividade de Pauling igual a 2 eV, característica esta que lhe permite atuar como formador de rede vítrea na maioria dos sistemas nos quais participa (ATKINS, 2007). A literatura reporta uma série de diferentes unidades superestruturais em cristais de boro, e muitas das quais também ocorrem em vidros contendo o elemento (MÖNCKE et al., 2015). Nos vidros boratos e

borossilicatos, anéis mistos formados por unidades trigonais $[\text{BO}_3]^0$ e tetraédricas $[\text{B}\emptyset_4]^-$, isoladas ou interconectadas, geram diversas estruturas. Exemplos das diferentes estruturas são mostradas na Figura 3, nas quais \emptyset representa oxigênios não-ponteantes (NBO), O representa oxigênios ponteantes (BO), o símbolo (-) indica carga residual negativa. Exemplos de compostos referentes a essas estruturas estão indicados entre parênteses.

Figura 3 - Unidades superestruturais do boro: (a) grupos di-triboratos ($2\text{Na}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$), (b) grupos di-pentaboratos ($2\text{Na}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3$), (c) grupos diboratos ($\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$), (d) grupos tri-pentaboratos ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-5\text{B}_2\text{O}_3$), (e) ortoboratos e (f) anel do tipo Danburite ($\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$).



Fonte: adaptado de MÖNCKE et al., 2015.

A proporção entre unidades BO_3 e BO_4 é função do teor de cátions modificadores no sistema ($R = \text{Teor de modificadores} / \text{Teor de } \text{B}_2\text{O}_3$). Quando $R < 0.5$, unidades BO_3 normalmente atuam como formadoras na rede de silicato, e quando $R > 0.5$, são as unidades BO_4 que atuam como formadoras (MÖNCKE et al., 2015).

Nos vidros, é possível ter mais de um óxido atuando como formador de rede. Isso dependerá da composição química do sistema e das proporções relativas de cada componente, sendo que nos vidros borossilicatos, por exemplo, os formadores são SiO_2 e B_2O_3 . Entretanto, ao adicionar outro elemento a esse sistema, ele poderá ou não atuar como modificador, substituindo parcialmente os formadores na rede vítrea.

Os vidros, assim como qualquer outro material, podem apresentar heterogeneidades e para muitas aplicações, como por exemplo as ópticas, a homogeneidade e transparência são as especificações mais rigorosamente impostas a esses produtos. Nos vidros ópticos, as heterogeneidades podem comprometer o índice de refração da luz, a transmissão e a reflexão. Nos vidros comerciais (soda-cal e borossilicato) heterogeneidades decorrentes do processo ou das matérias primas empregadas, por exemplo, podem comprometer também propriedades tais como a resistência química e ao choque térmico, bem como a resistência mecânica. Por isso, conhecer e controlar ou mesmo evitar as causas da heterogeneidade nos vidros é fundamental para que o vidro seja utilizado com maior confiabilidade.

3.6 Heterogeneidades nos vidros

Por conveniência, as fontes de heterogeneidades nos vidros são classificadas em dois grupos, para uma melhor identificação e eliminação quando ocorrerem (SHELBY, 2005., LIU et al., 2016). O primeiro grupo designa as heterogeneidades que surgem devido às propriedades intrínsecas do material como: flutuações de densidade, diferenças estruturais (precipitados ou fases cristalinas na matriz vítrea) e heterogeneidades composicionais como separações de fases e formação cristalitas com composição distinta da matriz vítrea (SILLESU et al., 1999). A separação de fases nos vidros ocorre em duas formas: (a) por nucleação e crescimento e (b) por decomposição espinodal. Quando ocorre a nucleação e crescimento, a composição da segunda fase não varia com o tempo em temperatura constante e pode crescer em forma de partículas esféricas com baixa conectividade entre si.

Já para a decomposição espinodal, pode ocorrer a contínua variação de ambos extremos da composição química até que o equilíbrio seja atingido, havendo a tendência de crescimento da segunda fase em forma de partículas não esféricas e com alta conectividade entre si (SHELBY, 2005; VARSHNEYA, 2006). O segundo grupo designa as heterogeneidades causadas por fontes extrínsecas ao material durante o seu processamento como bolhas, vazios, reações incompletas entre os precursores, contaminação dos cadinhos e partículas (insolúveis ou lentamente solúveis) provindas dos precursores. Há fontes de heterogeneidades que podem ser removidas com o uso de cadinho adequado sem contaminantes, com o uso de

precursores com alta pureza e também selecionando-se composições para as quais as separações de fases não ocorram, ou ao menos sejam minimizadas (SILLESCU et al., 1999). As heterogeneidades são também atribuídas a problemas durante a síntese como materiais precursores mal homogeneizados durante o acondicionamento nos cadinhos e o uso de temperatura insuficiente para uma boa fusão dos precursores.

A formação de cristais no vidro é uma propriedade intrínseca ao material, e dependendo da aplicação a que se destina o vidro, pode ou não comprometer o seu uso.

3.7 Formação de fases cristalinas e devitrificação

O vidro é um material amorfo metaestável e sua tendência termodinâmica é ordenar sua estrutura por um processo de cristalização. Porém, devido a fatores cinéticos, na prática, um vidro pode levar centenas de anos para cristalizar/devitrificar, em condições naturais (sem que haja perturbação de sua metaestabilidade por fatores externos como a temperatura, por exemplo). Entretanto, se um vidro for submetido a uma determinada temperatura por certo tempo, ocorrerá a formação dos primeiros núcleos cristalinos que poderão ou não crescer, resultando na cristalização parcial ou completa do material.

3.8 Propriedades Térmicas dos vidros

A dependência da estrutura do vidro com a temperatura tem impacto direto em suas propriedades térmicas, pois conforme já mencionado, a metaestabilidade do vidro o torna suscetível a grandes alterações estruturais durante seu aquecimento, uma vez que o vidro é um líquido com alta energia potencial armazenada por conta de sua solidificação em função da viscosidade.

3.8.1 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades tecnológicas mais importantes dos vidros, pois determina as condições de fusão dos materiais de partida e o intervalo de temperatura no qual o líquido pode ser moldável e recozido. Define também o comportamento de refino (remoção de bolhas do líquido) e a taxa de devitrificação (DOREMUS, 1994). Os vidros podem ser facilmente formados desde que: (a) a

viscosidade do líquido seja suficientemente alta na temperatura de fusão dos materiais de partida, ou (b) se a viscosidade do líquido aumentar rapidamente com o decréscimo de sua temperatura (SHELBY, 2005). A viscosidade é uma medida da resistência de um líquido em apresentar cisalhamento, e é determinada pela razão entre a força tangencial aplicada e a taxa de cisalhamento conforme a equação:

$$\eta = \frac{Fd}{Av} \quad (1)$$

na qual η (N.s.m⁻²) é a viscosidade, F (N) a força tangencial aplicada a dois planos paralelos de área A (m²) separados por uma distância d (m) e velocidade de v (m.s⁻¹) de cisalhamento entre planos (VARSHNEYA, 2006).

A dependência da viscosidade com a temperatura de líquidos formadores de vidro é comumente descrita pela equação de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 e^{B/(T-T_0)} \quad (2)$$

na qual η_0 é uma constante, B uma variável relacionada à energia de ativação para o fluxo viscoso e $T-T_0$ a variação de temperatura. Dessa equação, origina-se a equação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) aplicando-se a função logarítmica:

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (3)$$

na qual A é uma constante. A equação VFT é comumente utilizada para ajustar os dados de viscosidade em uma faixa de temperatura adequada. A viscosidade η é dada em N.s.m⁻², ou Pa.s (1 N.m⁻² = 1 Pa), e existem alguns pontos de viscosidade específicos que são referência para os líquidos formadores de vidros. Esses pontos, para o caso de vidros silicatos soda-cal, são mostrados na Tabela 2. Durante a fusão dos materiais de partida, o líquido resultante apresenta uma alta viscosidade (1 a 10 Pa.s). Ao resfriar, a viscosidade do líquido aumenta, (10³ Pa.s), para a qual é denominado o *ponto de trabalho*, pois essa é a viscosidade máxima em que ainda é possível moldar o líquido. Resfriando ainda mais, a viscosidade do líquido continua a aumentar (10^{6.6} Pa.s), aproximando-se do *ponto de amolecimento Littleton*, no qual o líquido pode escoar e formar fibras, atingindo em seguida a viscosidade em torno de 10⁸-10⁹ Pa.s, *ponto de amolecimento*

dilatométrico, que é a viscosidade na qual o líquido apresenta comportamento visco-elástico e se deforma sobre tensão. Seguindo o resfriamento, o líquido se aproxima da temperatura de transição vítrea T_g e a viscosidade aumenta rapidamente, ($10^{11,3}$ Pa.s), a partir da qual, o decréscimo de temperatura do líquido ocasiona a solidificação do material, mantendo a estrutura amorfa devido à imobilidade dos átomos constituintes. Os pontos de viscosidade denominados de *recozimento* e de *tensão estrutural*, inferiores à T_g , representam altíssimas viscosidades, (10^{12} - $10^{12,4}$ e $10^{13,5}$), nas quais o líquido já solidificado é capaz de apresentar alterações estruturais de relaxação em poucos minutos, ou em algumas horas, respectivamente (NAVARRO, 2003).

Tabela 2 - Pontos de viscosidade relacionados a diferentes temperaturas do líquido de um vidro silicato soda-cal, a ordem crescente indica o resfriamento.

Ponto de viscosidade	Viscosidade (Pa.s)
1- Temperatura prática de fusão	~1 a 10
2- Ponto de trabalho	10^3
3- Ponto de amolecimento Littleton	$10^{6,6}$
4- Ponto de amolecimento dilatométrico	10^8 a 10^9
5- Temperatura de transformação vítrea	~ $10^{11,3}$
6- Ponto de recozimento	10^{12} a $10^{12,4}$
7- Ponto de tensão estrutural	$10^{13,5}$

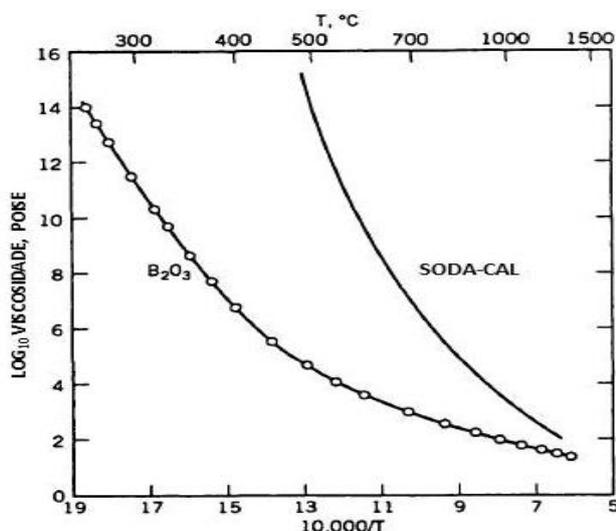
Fonte: SHELBY, 2005.

Quando a viscosidade de um vidro exibe um comportamento de Arrhenius em todo o intervalo de temperatura, a mistura (líquido) é denominada *forte*. Do contrário, a mistura é denominada *frágil*. A fragilidade de um líquido formador de vidros é reflexo da sua estrutura atômica sendo que:

- líquidos *fortes* apresentam: unidades estruturais bem definidas, periodicidade em ordem de curto alcance, grande percentual de ligações covalentes, dissociação gradual com o aquecimento e pouca variação da capacidade calorífica em temperaturas próximas à T_g ;
- líquidos *frágeis* apresentam: menor definição de unidades estruturais e ordem de curto alcance, maior percentual de ligações iônicas; alta dissociação com o aquecimento e capacidade calorífica bastante variável em temperaturas próximas à T_g ;

A viscosidade está diretamente relacionada à composição química do líquido, uma vez que estruturas com maior conectividade apresentam maior viscosidade e vice-versa. Portanto, a modificação da composição química de vidros silicatos, com a adição de óxidos modificadores como, por exemplo, o Na_2O causa o surgimento de NBO's, diminuindo a conectividade da rede, o que resulta em diminuição da viscosidade. Entretanto, a substituição de Na_2O por um cátion do tipo R^{2+} , como por exemplo, o CaO , não altera o número de NBO's, mas resulta em um pequeno aumento na viscosidade. Esse aumento ocorre devido a cada átomo de Ca interagir com dois NBO's, formando uma ponte iônica entre as regiões de descontinuidade da rede (DOREMUS, 1994., VARSHNEYA, 2006). Na Figura 4 é mostrado um gráfico de viscosidade em função da temperatura recíproca (T_g/T) do vidro de B_2O_3 e de um vidro do tipo silicato soda-cal.

Figura 4 - Viscosidade de um vidro borato (B_2O_3) e um vidro silicato do tipo soda-cal ($70\text{SiO}_2\text{-}21\text{Na}_2\text{O}\text{-}9\text{CaO}$) em função da temperatura recíproca (T_g/T , onde $T_g = 1000$).



Fonte: DOREMUS, 1994.

Verifica-se (Figura 4) que o vidro formado por B_2O_3 tem o comportamento *frágil*, para o qual os valores medidos de viscosidade se ajustam adequadamente à função VFT (Equação 3) quando comparado ao vidro silicato soda-cal, que por ser considerado um líquido *forte*, apresenta um comportamento linear. Como um líquido frágil, a viscosidade do B_2O_3 aumenta em menor velocidade durante o resfriamento, e apresenta maior trabalhabilidade do que o líquido forte constituído

por SiO₂, cuja viscosidade aumenta muito rapidamente durante o resfriamento, o que limita assim o tempo em que o líquido permanece no ponto de trabalho.

As separações de fase no fundido podem alterar a sua viscosidade. As misturas para as quais os diagramas de equilíbrio de fases indicam imiscibilidade entre líquidos de dois ou mais componentes podem exibir completa separação em duas camadas e apresentam uma viscosidade distinta para cada fase. Entretanto, quando a separação é incompleta, a viscosidade do líquido se torna uma função das composições de equilíbrio das fases, da conectividade de cada fase e da escala da morfologia, atuando também no comportamento de expansão térmica (SHELBY, 2005).

3.8.2 Expansão térmica

As condições térmicas às quais um material é submetido podem afetá-lo produzindo alterações de fase e microestruturais. Com a alteração da temperatura, as variações de volume possuem duas origens: (a) dilatação e contração térmica e (b) transformações de fase (CALLISTER et al., 2007). A expansão térmica em um material é função de sua variação de volume e densidade com a temperatura (SHELBY, 2005). No caso dos vidros, a expansão térmica está relacionada tanto ao módulo de elasticidade (força média das ligações dos constituintes da rede) quanto aos mecanismos de dobramento de ligações. Desta maneira, a expansão térmica de um vidro se assemelha muito pouco à expansão apresentada por um cristal de mesma composição. O coeficiente de expansão térmica α_L para os vidros é normalmente determinado em uma direção (linear) pela equação:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (4)$$

na qual L é o comprimento (cm), ΔL é a variação de comprimento e ΔT a variação de temperatura. O coeficiente de expansão térmica dos vidros é normalmente reportado em $10^{-6} \cdot K^{-1}$, em uma determinada temperatura. Entre as técnicas utilizadas para a determinação de tal coeficiente, destaca-se a dilatométrica (DIL) utilizando um dilatômetro horizontal, que mede a variação linear do vidro durante o aquecimento, comparando-a com um material de referência com α_L conhecido. As variações de densidade, expansão térmica e de estrutura estão diretamente

relacionadas à história térmica dos vidros (VARSHNEYA, 2006., DOREMUS, 1994).

3.8.3 História térmica

Conforme já mencionado, o vidro é um material líquido que solidificou durante o seu resfriamento e que, devido a sua elevada viscosidade, apresenta metaestabilidade na temperatura ambiente. Dessa forma, mesmo depois de solidificado, o vidro ainda pode apresentar alterações volumétricas e estruturais consideráveis, quando sob aquecimento em temperaturas próximas ao intervalo de transição vítrea, pois o comportamento é sempre o de um líquido congelado, metaestável que tende à ordenação de suas estruturas para um estado energético menor e mais estável (KINGERY, 1976., VARSHNEYA, 2006). A história térmica dos vidros muitas vezes define a sua aplicação, pois vidros recozidos, ou seja, com tensões térmicas residuais menores têm em geral melhor comportamento frente às propriedades mecânicas de resistência à fratura e também ao desgaste, apresentando muitas vezes maior densidade devido à acomodação estrutural resultante do recozimento (KAUR et al., 2018).

3.9 Densidade

A densidade é definida como a razão entre a massa de um material e seu volume ocupado. A *densidade aparente* é aquela que considera o volume do material levando em conta os defeitos como bolhas e poros, e a *densidade real* é aquela que considera apenas o volume do material, sem contar os defeitos (DOREMUS, 2003). A densidade de um vidro é função de sua composição química e seu arranjo estrutural. Se a estrutura da rede for aberta o suficiente com muitos espaços vazios (interstícios), é possível que cátions pequenos possam preencher esses vazios, aumentando a massa total do vidro sem aumentar o seu volume. O volume molar V_m de um vidro é o volume ocupado por um mol (6×10^{23} átomos) do material e pode ser determinado dividindo-se sua massa molar M_M pela sua densidade real ρ , conforme a equação:

$$V_m = \frac{M_M}{\rho} \quad (5)$$

O volume molar é muito utilizado para avaliar os comportamentos anormais de densidade dos vidros, no qual a presença de cátions pequenos e mais leves como, por exemplo o Li, resulta em vidros mais densos do que se fossem adicionados Na ou K, que são mais pesados. Quando os cátions modificadores são maiores do que os interstícios que se formariam sem a presença deles, a densidade do vidro é menor por conta dos interstícios não ocupados. O comportamento inverso também é observado, sendo que cátions menores do que os interstícios podem compactar a rede por causa de sua maior atração com os íons de oxigênio. Portanto, o volume molar é uma medida de quanto volumosa é a estrutura e do grau de conectividade da rede, influenciando diretamente as propriedades mecânicas dos vidros (SHELBY, 2005., DOREMUS, 2003., NAVARRO, 2003).

3.10 Propriedades Mecânicas dos Vidros

Os vidros pertencem à classe de materiais cerâmicos e apresentam modo de fratura frágil. Assim, o comportamento de fratura dos vidros não depende somente de fatores intrínsecos como a força de ligação dos seus constituintes, e sim e principalmente, de fatores extrínsecos como as características de sua superfície, a identidade química com o meio, do método utilizado para medir a resistência à fratura (VARSHNEYA, 2006) e evidentemente de sua história térmica. Entretanto, outras propriedades dos vidros são inerentes ao material como a dureza, que é função da força dessas ligações e da densidade de empacotamento dos átomos na estrutura do vidro, e também o módulo de elasticidade, que é característico de cada material (SHELBY, 2005).

3.10.1 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade E é definido pela razão entre a força aplicada σ e a deformação ε de acordo com a equação:

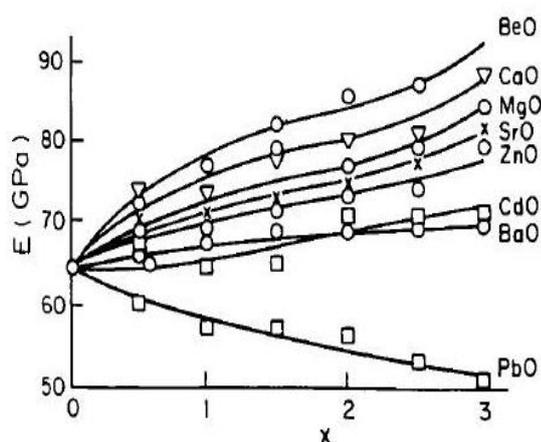
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

e no caso dos vidros, é influenciado pela conectividade da estrutura vítrea (VARSHNEYA, 2006). Para sistemas isotrópicos como os vidros, o módulo de elasticidade E é dado pela equação:

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (7)$$

na qual K é uma constante que representa a razão entre a força hidrostática e a tensão volumétrica e G é o módulo de cisalhamento. Estruturas tridimensionais completamente interconectadas, como por exemplo, a do vidro de quartzo (SiO_2), que não contém NBO's, apresentam alto módulo de elasticidade, enquanto que estruturas com menor conectividade, como a dos vidros do tipo soda-cal que contem planos de cadeias com NBO's, apresentam valores menores de E . Os pontos de descontinuidade da rede (NBO's) permitem uma maior distorção com a aplicação de força, apresentando assim valores de módulo de elasticidade menores (SHELBY, 2005; VARSHNEYA, 2006). Um exemplo da relação entre elasticidade e composição química são os vidros silicatos da família $\text{SiO}_2\text{-xRO-Na}_2\text{O}$, nos quais adição de um óxido modificador ou formador (RO) pode promover um aumento na conectividade da rede, estabilizando as cargas dos NBO's, e conseqüentemente aumentar o módulo de elasticidade, conforme mostra o gráfico da Figura 5. Observa-se que a única exceção ocorre para o PbO , devido à sua alta solubilidade nos vidros silicatos e à despolimerização que ele provoca na rede, ainda que sua atuação como formador ou modificador não seja clara nesse sistema para alto teores de PbO (KACEM, et al., 2017).

Figura 5 - Módulo de elasticidade E (GPa) de vidros da família $5\text{SiO}_2\text{-xMO-Na}_2\text{O}$ em função do teor (% em mol) de óxido adicionado ($x\text{MO}$), M: Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Ba, Pb.



Fonte: DOREMUS, 1994.

3.10.2 Dureza

A dureza de um material é a medida de sua resistência à deformação plástica localizada, induzida por uma indentação mecânica ou abrasão

(CALLISTER et al., 2007). Quando uma indentação é produzida em um vidro, no início ocorre uma pequena compressão elástica e posterior cisalhamento. Após atingir o limite de elasticidade, o vidro pode densificar-se ou então deformar-se plasticamente por meio do cisalhamento (VARSHNEYA, 2006). Quando o indentador é retirado, pode ocorrer a recuperação da fração elástica (neste caso a marca apresenta contração de tamanho). Entretanto, se a carga aplicada for muito alta, podem ocorrer a fratura frágil (trincas nas diagonais), as quais normalmente são utilizadas para a determinação da tenacidade do vidro.

A composição química e a conectividade estrutural dos vidros têm impacto direto em sua dureza e tenacidade. Durante a aplicação de carga, podem ocorrer dois processos de relaxação estrutural: se o coeficiente de Poisson ν , que mede a deformação transversal em relação à direção longitudinal de aplicação de carga, for baixo, seu comportamento é *anômalo*, mas se ν for alto, o vidro se comporta *normalmente*, observando-se o empilhamento de matéria ao redor da marca de indentação (ROUXEL et al., 2010.) Os vidros que contêm maior número de óxidos modificadores e menor número de NBO's exibem maiores durezas e vice-versa (VARSHNEYA, 2006; SHELBY, 2005; BARLET et al., 2005).

3.10.3 Tenacidade

A tenacidade de fratura é definida como a resistência de um material à extensão de um defeito pré-existente, como as trincas, por exemplo, sendo um dos parâmetros mais importantes na previsão do comportamento mecânico dos materiais vítreos (ROUXEL et al., 2017). A tenacidade de um vidro é fortemente influenciada por eventos de densificação, de empilhamento atômico e defeitos estruturais, cuja presença interfere negativamente nesta propriedade (SHELBY, 2005). A tensão de fratura é descrita pela equação proposta por Griffith:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{E\gamma}{\pi c^*}} \quad (8)$$

na qual σ_f é a tensão de fratura, γ a energia superficial de fratura ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) e c^* é o comprimento crítico de crescimento de trinca (SHELBY, 2005 e ROUXEL et al., 2017).

3.10.4 Desgaste

O desgaste de um material é comumente definido como o dano progressivo causado pelo contato de sua superfície com outra superfície em movimento, podendo ou não haver perda progressiva de massa e deformação plástica (BAYER, 2004). Nas situações envolvendo deslizamento por contato, o atrito também deve ser considerado. O atrito é a força que ocorre na interface entre dois corpos em contato, gerando um movimento de oposição relativa entre os mesmos. Essa força é tangencial à interface de contato, possui direção oposta ao movimento e a sua magnitude é descrita em termos do coeficiente de atrito μ que é definido pela equação:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (9)$$

na qual F é a força (N) de atrito e N a força (N) normal à superfície de contato. É necessário distinguir a força de atrito inicial estática, que é maior devido ao início do movimento e da acomodação entre as duas interfaces, da força de atrito constante, pois a determinação do coeficiente μ deve ser realizada considerando-se o intervalo após a acomodação inicial entre as interfaces. Há três formas de classificação de desgaste:

1. A aparência das falhas por desgaste na superfície: perfurações, riscos, trincas, arranque;
2. Os mecanismos físicos de arranque ou danos na superfície que ocorrem por: adesão, abrasão, delaminação, etc;
3. As condições que envolvem a situação do desgaste: seco ou úmido.

Os mecanismos físicos de arranque ou dano superficial por adesão ocorrem quando as duas superfícies entram em contato e aderem-se em determinados pontos. Ao ocorrer o movimento contrário, devido ao atrito uma superfície arranca material da outra nos pontos de adesão. No caso da abrasão, ocorre a deformação da superfície de menor dureza devido ao atrito com a superfície de maior dureza, e a delaminação é o mecanismo que ocorre quando há ciclos repetitivos de desgaste. HE (2019) observou que no desgaste a seco dos vidros, especificamente silicatos do tipo soda-cal, os mecanismos correntemente observados quando a velocidade de deslizamento é relativamente baixa (0,25 mm/s) são os de abrasão e adesão. Para o caso em que a velocidade é alta (8 mm/s), são normalmente

observados os eventos de abrasão e delaminação frágil, os quais são facilitados pelo aumento de temperatura causado pelo atrito, podendo inclusive gerar trincas devido à alta velocidade de deslizamento. Como materiais frágeis que são os vidros, as fraturas induzidas por abrasão são a principal causa do desgaste a seco, pois não há reações químicas na superfície de atrito devido à baixíssima umidade relativa do meio. Ao estudar o desgaste de um vidro borossilicato, No desgaste a seco, HE (2019) observou que o aumento da velocidade resulta em queda do coeficiente de atrito, e no desgaste úmido ocorre o inverso, uma vez que o aquecimento provocado pelo atrito entre as duas superfícies também aquece o meio líquido favorecendo a ocorrência de reações químicas e/ou a remoção de materiais liberados. Ensaio de desgaste em vidros com uma ponta de diamante em ciclo único demonstraram gerar deformações elásticas, plásticas, trincas radiais e remoção progressiva de material com o aumento da carga de contato (LE HOUÉROU et al., 2003). O desgaste nos vidros está diretamente relacionado à estrutura, para a qual a conectividade da rede, a viscosidade do vidro e o módulo de elasticidade são fatores determinantes nos processos de abrasão que ocorrem durante o atrito causado entre as duas superfícies (LE HOUÉROU et al., 2003; BAYER, 2004).

O comportamento mecânico dos vidros é de extrema importância na previsão de sua integridade durante o uso, tendo relação direta com a sua resistência química, pois as trincas resultantes de baixa tenacidade podem ser a porta de entrada para a sua dissolução em meio líquido.

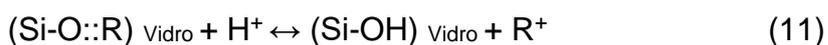
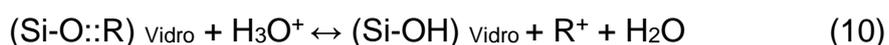
3.11 Resistência química e dissolução dos vidros

A resistência química do vidro é definida como a resistência ao ataque de sua superfície em decorrência do contato com a água, umidade, agentes gasosos e também com soluções aquosas de ácidos e bases (PAUL, 1989). De acordo com DOREMUS (1994), a avaliação do comportamento de dissolução dos vidros destinados a imobilizar rejeitos perigosos ou radioativos é de extrema importância para a previsão da integridade e ciclo de vida da matriz vítrea imobilizadora. Quando o vidro entra em contato com um meio aquoso, uma série de processos pode ocorrer:

- Difusão de moléculas de água no vidro;

- Troca de íons entre elementos alcalinos e, até certo ponto, entre elementos alcalinos terrosos com íons ligados a hidrogênios na água;
- Dissolução do vidro na água com as mudanças de concentração na matriz vítrea (dissolução congruente);
- Formação de camadas de produtos de reação na superfície do vidro.

A difusão de espécies da água como H_3O^+ (hidroxônio) e de ácidos como H^+ ocorre preferencialmente em sítios reativos como os oxigênios não-ponteantes (NBO). Devido à compensação de cargas, essas espécies (H_3O^+ e H^+) removem os íons alcalinos R^+ e ocupam suas posições na rede vítrea, ocorrendo com maior intensidade em meio ácido ($\text{pH} < 7$) (PAUL, 1989). Na superfície dos vidros silicatos, quando em contato com o meio hidrolisado, poderá ocorrer o ataque de troca iônica segundo:



sendo R e $\text{R}^+ = (\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{etc})$ e o símbolo $(::)$ indica a interação entre um NBO com um metal alcalino R^+ . Ao interagir com a rede, o hidroxônio (H_3O^+) cede um de seus hidrogênios para um NBO e o metal alcalino R^+ é liberado juntamente com a água resultante da reação (Equação 10). Da mesma forma, o hidrogênio protônico pode reagir fortemente com um NBO e ocorre a liberação do metal alcalino R^+ (Equação 11). Em ambas as reações ocorre a formação da sílica hidrolisada (Si-OH). Devido à elevada solubilidade das espécies alcalinas no meio aquoso, ao serem retiradas da superfície do vidro, estas se difundem rapidamente no meio, diminuindo localmente a concentração destas espécies na superfície atacada. Este fato expõe a superfície continuamente ao severo ataque por dissolução. Do mesmo modo que íons alcalinos são removidos da rede vítrea, a remoção de íons alcalinos terrosos R^{2+} também pode ocorrer segundo as equações:



e também

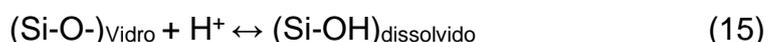


sendo ($\text{R} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{etc}$).

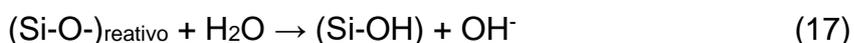
A remoção de cátions bivalentes como o Ca^{2+} , por exemplo, pode expor centros reativos contendo 2 NBO's para cada átomo de Ca removido, tornando a

rede mais suscetível ao ataque pela água. A reação de hidratação, interação da água com a rede, pode resultar na hidrólise da rede e formação de sais a partir da liberação do metal alcalino R^{2+} (Equação 12), e ocorre a formação do ácido silícico (H_4SiO_4), conforme a Equação 13.

Na interação da água com a rede vítrea ocorre a hidratação dos óxidos formadores como SiO_2 , por exemplo, fazendo com que haja o rompimento da cadeia de Si-O-Si causado pela interação de um hidrogênio da água com oxigênio da cadeia (BO). No processo de ataque superficial, este mecanismo poderá formar uma camada com estrutura complexa de sílica hidrolisada na superfície de acordo com as equações:



A reação tem início pela hidrólise da rede, com a formação das espécies dissolvidas e liberação de um hidrogênio da água, restando ainda um novo sítio reativo que contém um NBO (Equação 14). O hidrogênio protônico interage com o NBO para a formação de sílica hidrolisada e a reação se completa (Equação 15). Esta camada oferece uma barreira, interrompendo o processo de hidrólise da superfície, retardando assim a dissolução ou ataque superficial do vidro. Quando essa camada se torna suficientemente espessa, pode se desprender do vidro e expor uma nova área superficial a ser atacada pela água, retomando o processo de corrosão e dissolução do vidro (PAUL, 1989; DOREMUS, 1994). O ataque à rede vítrea por íons OH^- , por sua vez, ocorre sempre por meio da ruptura das ligações entre oxigênio e formadores como o Si, pois a ligação Si-O, embora forte, é polar ($Si^{\delta+} \text{---} O^{\delta-}$) e a carga residual positiva do silício o torna suscetível ao ataque por agentes nucleofílicos como os íons OH^- (PAUL, 1989). Esses íons são provenientes tanto de meios de ataque básicos ($pH > 7$ nos quais OH^- predomina) quanto da dissociação da água em meios ácidos ($pH < 7$ nos quais H^+ predomina). O processo pode ser descrito pelas equações:



iniciando pela hidrólise da rede, que resulta na criação de um NBO (Equação 16), o qual em seguida interage com a água, ocorrendo a liberação de uma hidroxila (Equação 17).

O conhecimento do comportamento de dissolução dos vidros é de extrema importância para prever a integridade e o ciclo de vida dos mesmos, pois nos vidros utilizados em aplicações nucleares, altas taxas de dissolução da matriz vítrea acarretam na liberação de radionuclídeos para o ambiente dos repositórios, contaminando todo o entorno. Paralelamente à adição de Nb_2O_5 ao sistema vítreo deste trabalho, visando sua aplicação em imobilização de rejeitos radioativos, o estudo do comportamento do referido óxido em outros sistemas, ainda que para outras aplicações, pode ajudar a compreender a atuação do elemento na fase vítrea.

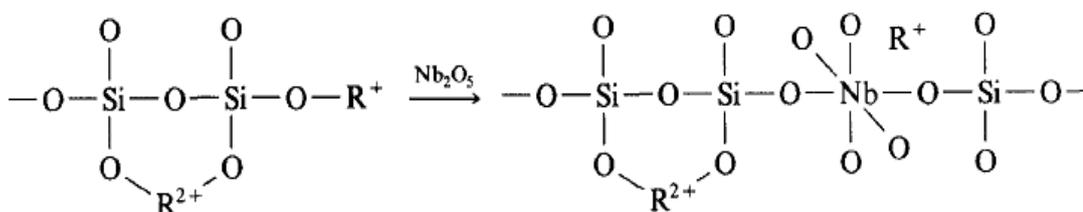
3.12 Vidros com nióbio

LIMA (2014) estudou a influência do Nb_2O_5 inserido em vidros fosfatos com potássio ($\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$) e observou que para composições com teores de Nb_2O_5 entre 20% e 40% em mol, ocorreu aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) e também uma menor tendência à devitrificação. Entretanto, quando maiores teores de nióbio são adicionados, esse comportamento se altera, havendo a formação de clusters de NbO_x que acabam agindo como centros de nucleação e crescimento de fases cristalinas. Segundo os diagramas binários de equilíbrios encontrados para este sistema, entre 20% e 40% em mol de Nb_2O_5 há um ponto eutético no qual ocorre a formação de uma fase sólida envolvendo o nióbio e o fósforo, em temperaturas próximas de 1400°C . Esta temperatura representa a temperatura de máxima solubilidade entre o óxido de nióbio e o óxido de fósforo e, portanto, há um limite de concentração do óxido de nióbio nestas condições para a sua atuação como reforçador da estrutura.

WETHERALL et al., (2009) estudou a influência do aumento do teor de Nb_2O_5 em vidros borofosfatos e verificou que em baixos teores de Nb_2O_5 ($x \leq 10,8\%$ em mol) ocorrem unidades NbO_6 isoladas umas das outras por ligações do tipo P—Nb, mas que para teores maiores as unidades NbO_6 tendem a aglomerar-se causando uma maior distorção na rede do vidro. A tendência em formar uma nova rede vítrea é um fator importante na utilização de nióbio em vidros e depende do intervalo de miscibilidade do nióbio com as espécies do sistema no qual é inserido.

SAMUNEVA (1991) observou que nos vidros silicatos o nióbio em pequenas quantidades depende sempre da composição e concentração no sistema, no qual os íons Nb^{5+} tendem a formar octaedros de NbO_6 e interagir com a rede de forma a ocupar posições onde se encontram os cátions R^+ , formando uma “ponte” entre os tetraedros de SiO_4 , conforme sugere a representação mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática da participação do NbO_6 na rede dos vidros silicatos.

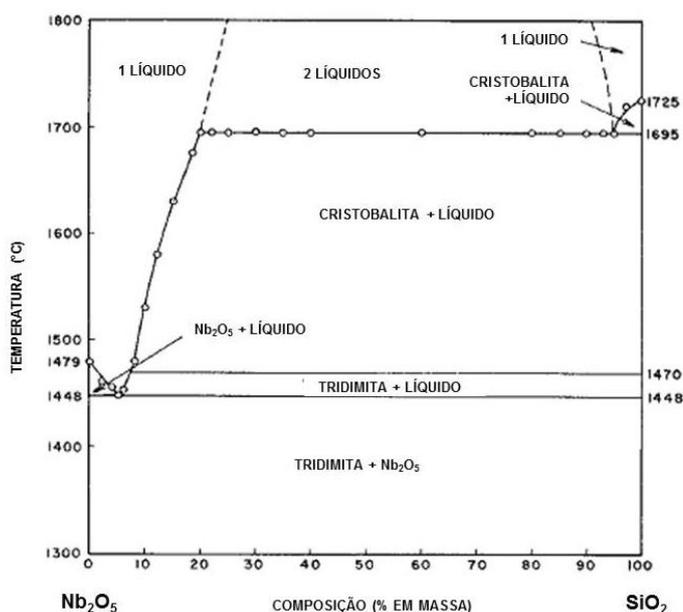


Fonte: SAMUNEVA et al. 1991.

Entretanto, FRANCISCO (2002) observou durante a preparação de compostos no sistema $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (x variando de 2,5% a 7,5% em mol) pela técnica de sol-gel que a interação entre eles ocorre somente nas interfaces da fase amorfa de sílica e de Nb_2O_5 , promovendo a estabilidade entre ambas as fases.

Este fato pode ser explicado com auxílio do diagrama binário de fases do sistema $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$, mostrado na Figura 7. Neste diagrama observa-se que em todo o intervalo de composição não existe a formação de nenhum composto envolvendo os dois óxidos, ou seja, são imiscíveis em condição de equilíbrio na temperatura ambiente ($<1300^\circ\text{C}$). Entretanto, para altas temperaturas ($>1500^\circ\text{C}$), o diagrama indica a existência de fases líquidas compostas pelos dois óxidos, onde o Nb_2O_5 apresenta-se precipitado quando em baixíssima concentração (máx. 6-7% em massa aproximadamente a 1500°C). Para concentrações maiores de óxido de nióbio, nesta mesma temperatura, o nióbio permanece dissolvido no líquido e com acentuada precipitação de sílica (cristobalita). Mostra o diagrama que ocorre pouca solubilidade entre ambos e em altíssimas temperaturas, existindo dois pontos eutéticos, ambos os quais são regiões de transformação para duas fases distintas e imiscíveis.

Figura 7 – Diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema Nb₂O₅:SiO₂.



Fonte: tradução da referência IBRAHIM et al., 1962.

THIEME (2016) estudou a influência da adição de Nb₂O₅ em vidros dissilicatos no sistema $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0.1, 1$ ou 2% em mol de Nb₂O₅, e observou que a presença de Nb nas concentrações estudadas contribuem para a redução nas taxas de nucleação e crescimento de cristais, possibilitando um melhor controle no processo de cristalização. Segundo THIEME (2016), o nióbio atua como um “ancorador” dos possíveis núcleos de cristalização do vidro, cercando-os e bloqueando a interface desses com o meio, impedindo o crescimento dos novos cristais.

DENRY (2005) estudou o efeito da adição de Nb₂O₅ na estrutura e propriedades térmicas de vitrocerâmicas de fluorapatita para aplicações biomédicas e observou microscopicamente que, após tratamento térmico, os vidros com nióbio continham cristais submicrométricos arredondados (200-300 nm de diâmetro) de fluorapatita, enquanto que os vidros sem adição de nióbio continham cristais de fluorapatita em formato de agulhas com comprimento de 2 μm . Os autores concluíram que o nióbio atuou como inibidor da cristalização da fluorapatita em vidros fosfatos com cálcio. A presença do nióbio mais uma vez irá interferir nos processos de nucleação e crescimento de fases cristalinas, dificultando de alguma forma a difusão das espécies para que ocorra a formação da fase cristalina. Neste sistema observou-se que ocorre inclusive a separação de fase e formação de clusters de NbO₆ com

ordem de curto alcance, dificultando o crescimento dos cristais de fluorapatita de forma regular embora os que se formaram tenham permanecidos distribuídos homogeneamente com dimensões reduzidas.

ZERLIM (2008), em estudos sobre a dissolução de biovidros pertencentes ao sistema $P_2O_5-Nb_2O_5-Na_2O-CaO$ em água e em solução simuladora de fluido fisiológico, observou o aumento da resistência química dos vidros e da densificação, os quais foram atribuídos à maior coesão das ligações do tipo O-Nb-O e O-P-O-Nb-O. Em vidros fosfatos, que são conhecidamente muito solúveis em meio aquoso, o reforço estrutural causado pelos octaedros NbO_6 é muito pronunciado, o que confere à matriz maior resistência química.

Vidros niobiofosfatos pertencentes ao sistema $P_2O_5-PbO-Nb_2O_5-K_2O$ foram estudados na literatura, na qual se observa a influência direta da concentração de nióbio na temperatura de transição vítrea (T_g), coeficiente de expansão térmica e índice de refração dos vidros. Variações dessas propriedades foram observadas em amostras com teores de Nb_2O_5 até 30% em mol, que foram associadas à mudança da natureza dos vidros passando de fosfato clássico para niobiofosfato a partir deste teor. Essa mudança de caráter da matriz vítrea ocorre, dependendo do teor de nióbio presente no sistema em que está inserido, pois conforme já mencionado, existe um limite de solubilidade entre o nióbio e o fósforo a partir do qual os octaedros de NbO_6 poderão segregar e formar uma nova rede vítrea (ARANHA, 1994., DE ARAUJO et al,1996; ZERLIM, 2008; WETHERALL et al, 2009; LIMA, 2014; LOPES et al, 2014).

O comportamento do Nb_2O_5 nos vidros reportados nesses estudos é extremamente interessante, pois indica que esse óxido se incorpora muito bem aos mais diversos sistemas vítreos. Esse fato é primordial para sua utilização ainda não explorada em vidros silicatos soda-cal contendo alumina e boro, pois pode resultar em maior efetividade na preservação da resistência química e diminuição na tendência à cristalização induzida termicamente nesses vidros quando utilizados como imobilizadores de rejeitos radioativos.

No Capítulo 1 foi mencionada a importância da produção de energia através das usinas nucleares, as quais contribuem para a diminuição da emissão de gases causadores do efeito estufa. Tal segmento produz uma série de rejeitos radioativos que devem ser tratados adequadamente para que não haja risco de contaminação de pessoas e também do meio ambiente.

3.13 Rejeitos radioativos

Rejeito radioativo (RR) (ou nuclear RN) é por definição qualquer material que resulte de atividades humanas, contendo radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na norma CNEN-NE-6.02, do qual a sua reutilização é imprópria ou não prevista.

3.14 Classes de rejeitos radioativos

Os rejeitos são classificados de acordo com os níveis e a natureza da radiação que emitem, bem como suas meias-vidas (NORMA CNEN NN 8.01), sendo:

- Classe 0: Rejeitos Isentos (RI): rejeitos contendo radionuclídeos com valores de atividade ou de concentração de atividade, em massa ou volume, inferiores ou iguais aos respectivos níveis de dispensa estabelecidos nos Anexos II e V da Norma CNEN NN 8.01 (Gerência de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação);
- Classe 1: Rejeitos de Meia-Vida Muito Curta (RVMC): rejeitos com meia-vida inferior ou da ordem de 100 dias, com níveis de atividade ou de concentração de atividade superiores aos respectivos níveis de dispensa;
- Classe 2: Rejeitos de Baixo e Médio Níveis de Radiação (RBMN): rejeitos com meia-vida superior à dos rejeitos da Classe 1, com níveis de atividade ou de concentração de atividade superiores aos níveis de dispensa estabelecidos nos Anexos II e V da Norma CNEN NN 8.01, bem como com potência térmica inferior a 2 kW/m³;
- Classe 2.1: Rejeitos de Meia-Vida Curta (RBMN-VC) – Low-Level Waste (LLW): rejeitos de baixo e médio níveis de radiação, emissores beta/gama, com meia-vida inferior ou da ordem de 30 anos e com concentração de radionuclídeos emissores alfa de meia-vida longa limitada em 3700 kBq/kg, acondicionados em volumes individuais e com um valor médio de 370 kBq/kg para o conjunto de volumes;
- Classe 2.2: Rejeitos contendo Radionuclídeos Naturais (RBMN-RNp): rejeitos de baixo e médio nível de radiação, provenientes de extração e exploração de petróleo, contendo radionuclídeos das séries do urânio e tório em concentrações de atividade ou atividades acima dos níveis de dispensa estabelecidos no Anexo V da Norma CNEN NN 8.01;

- Classe 2.3: Rejeitos contendo Radionuclídeos Naturais (RBMN-RNm): rejeitos contendo matérias-primas minerais, naturais ou industrializadas, contendo radionuclídeos das séries do urânio e tório em concentrações de atividade ou atividades acima dos limites de dispensa estabelecidos no Anexo V da Norma CNEN NN 8.01;
- Classe 2.4: Rejeitos de Meia-Vida Longa (RBMN-VL) – Intermediate-Level Waste (ILW): rejeitos não enquadrados nas Classes 2.2 e 2.3, com concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa;
- Classe 3: Rejeitos de Alto Nível de Radiação (RAN) – High-Level Waste (HLW): Rejeitos com potência térmica superior a 2 kW/m³ e com concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa.

3.15 Imobilização de rejeitos radioativos em matrizes vítreas

A imobilização é a conversão do rejeito em um material sólido estável por meio da solidificação, incorporação ou encapsulamento, com o objetivo de reduzir o potencial de migração ou dispersão de radionuclídeos durante o manuseio, transporte, estocagem e deposição em repositórios (IAEA, 2003). A escolha do método para imobilizar o RR não é uma tarefa simples e os critérios a serem analisados vão muito além da estabilidade da matriz imobilizadora com o tempo. Há uma variedade de sistemas utilizados como matrizes para a imobilização e técnicas disponíveis, entre as quais as que demonstram maior viabilidade são: cementação, betuminização e a imobilização em matrizes vítreas (CAURANT et al., 2007).

A imobilização de rejeitos radioativos de média (ILW – Intermediate-Level Waste) e alta atividade (HLW – High-Level Waste) em matrizes vítreas é um processo que potencialmente pode se tornar o mais seguro para o tratamento deste tipo de rejeito, diminuindo assim a probabilidade de impacto ambiental em decorrência da sua deposição nos repositórios. A busca por propriedades como a resistência à radiação, a estabilidade química e mecânica e a capacidade de incorporação de rejeitos radioativos em sua estrutura por longos períodos, fazem dos vidros materiais promissores para imobilizar os referidos rejeitos. O processo de imobilização em matriz vítrea pode incorporar compostos perigosos e presentes nos rejeitos na estrutura vítrea do material final. Entretanto, a literatura reporta que há limitações no que diz respeito ao controle de gases oriundos das reações

durante a fusão, os quais podem retornar ao líquido resultando em bolhas após a solidificação (RODRIGUEZ et al, 2014). Sendo assim, é importante conhecer-se os tipos de vidros e mecanismos de imobilização de rejeitos radioativos nesse tipo de matriz para um bom controle e otimização do processo.

3.16 Vidros para aplicações nucleares

Duas classes de vidros são empregadas comercialmente na atualidade para a vitrificação de rejeitos radioativos (RR) de média e alta atividade: vidros fosfatos e vidros borossilicatos (OJOVAN et al., 2007 e CAURANT et al., 2010). A Tabela 3 contém os vidros industrialmente utilizados como matrizes imobilizadoras de RR e suas composições químicas. Observa-se que o percentual de RR incorporados varia de uma composição a outra, e que há somente uma composição da família de fosfatos, para a qual o teor de RR incorporado é o menor.

Tabela 3 - Composição química dos vidros atualmente utilizados para a imobilização de rejeitos radioativos (% em massa).

Vidro (País)	Óxido (% em massa)							RR
	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	
R7T7 (França)	47,2	-	14,9	4,4	4,1	-	10,6	18,8
DWPF (EUA)	49,8	-	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1
Magnox Waste (RU)	47,2	-	16,9	4,8	-	5,3	8,4	17,4
Pamela (Alemanha- Bélgica)	52,7	-	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7
Defence HLW (Rússia)	-	52,0	-	19,0	-	-	21,2	7,8
K-26 Commercial LILW (Rússia)	48,2	-	7,5	2,5	15,5	-	16,1	10,2
P0798 (Japão)	46,6	-	14,2	5,0	3,0	-	10,0	20,2
GC-12/9B (China)	46,2	-	13,4	4,2	2,5	1,5	9,1	23,1

Fonte: OJOVAN et al. 2014.

Considerando o estado amorfo desses vidros e sua adaptabilidade estrutural, eles são capazes de reter um grande número de radionuclídeos de meia-vida longa tais como ⁴¹Ca, ¹³⁵Cs, ²³⁸U, ⁹³Mo, ²³⁹Pu, ³⁶Cl, ⁵⁹Ni, ²⁴¹Am, ⁹³Zr, ¹⁰⁷Pd, ⁷⁹Se, ⁹⁴Nb, ¹²⁶Sn, ¹²⁹I e ²³⁷Np (GIN et al., 2017). Entretanto, a incorporação desses

radionuclídeos à fase vítrea depende de sua identidade química, o que leva a diferentes mecanismos de imobilização na rede vítrea.

3.17 Mecanismos de imobilização de rejeitos radioativos em matrizes vítreas

A imobilização de RR em vidros é uma técnica que envolve a mistura desses materiais e fusão juntamente com os materiais precursores de vidros, na qual o produto final é um vidro com rejeitos incorporados tanto na microestrutura como na macroestrutura (OJOVAN et al., 2014). Os ILW e HLW podem ser imobilizados de duas formas, dependendo da solubilidade de seus constituintes na matriz vítrea à qual são inseridos (GIN et al., 2017). A Tabela 4 contém os limites de solubilidade em % em massa para vários elementos em vidros silicatos, muitos dos quais estão presentes nos rejeitos radioativos, como Cs e U, possuindo alta solubilidade na matriz de silicato.

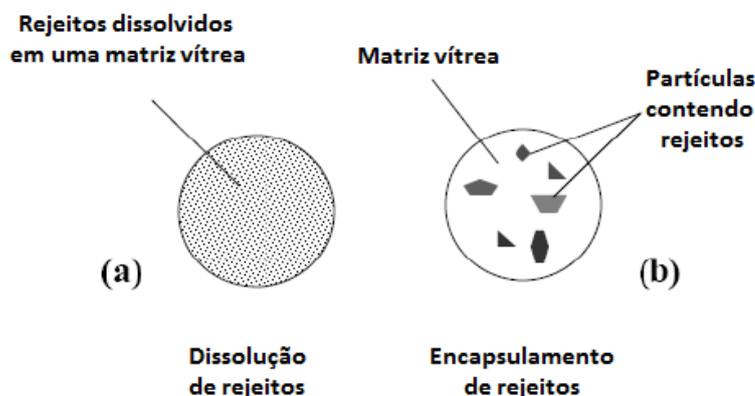
Tabela 4 - Limite aproximado de solubilidade de diversos elementos (como óxidos) em vidros silicatos.

Elemento	Limite de solubilidade (% em massa)
Al, P, Pb	>25
Li, B, Na, Mg, K, Ca, Fe, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, Fr, Ra, U	15 – 25
Ti, Cu, F, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Th, Bi, Zr	5 – 15
Mn, Cr, Co, Ni, Mo	3 – 5
C, S, Cl, As, Se, Tc, Sn, Sb, Te	1 – 3
H, He, N, Ne, Ar, Br, Kr, Ru, Rh, Pd, Ag, I, Xe, Pt, Au, Hg, Rn	<0,1

Fonte: OJOVAN et al. 2014.

Na Figura 8 é mostrado um esquema ilustrativo dos mecanismos de imobilização dos rejeitos radioativos em matriz vítrea. No primeiro caso (Figura 8-a) os RR que possuem solubilidade elevada na matriz de silicato são dissolvidos em escala atômica, participando da rede vítrea como formadores ou modificadores de rede. No segundo caso, RR que possuem solubilidade reduzida na matriz são imobilizados de uma forma na qual frações elevadas ou quase a sua totalidade são encapsulados, ou seja, constituem uma fase distinta da rede vítrea, formando partículas (Figura 8-b), para qual o produto final é classificado como material compósito. Em cada caso, o material resultante possui diferentes propriedades mecânicas, térmicas e de resistência química, devido aos diferentes graus de interação dos RR com a matriz imobilizadora.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da imobilização de rejeitos: (a) por dissolução e (b) rejeitos dispersos por encapsulamento.



Fonte: OJOVAN et al. 2014.

O boro, devido à alta seção de choque para absorção de nêutrons térmicos, em torno de 760 barn ou 10^{-24} cm^2 (WYNCHANK et al., 1965), faz com que os vidros borossilicatos sejam uma boa opção entre os materiais para uso como imobilizadores de rejeitos radioativos. A estrutura desses vidros permite a incorporação de diferentes elementos constituintes dos RR, aliada à estabilidade térmica, radioativa e química superiores aos dos vidros fosfatos. A utilização dos vidros fosfatos, por sua vez, é atrativa devido à habilidade da matriz em incorporar óxidos refratários. Nestes vidros, a adição de Fe_2O_3 , PbO ou Al_2O_3 auxiliam no aumento de sua resistência química até níveis compatíveis à imobilização (OJOVAN et al., 2014).

Os primeiros países a desenvolverem vidros para a imobilização de RR foram a Dinamarca, Canadá, China, Alemanha, Bélgica, França, Itália, Índia, Japão, Coreia, Rússia, Reino Unido e EUA, os quais têm centrado seus esforços na regularização desses processos (LEE et al., 2006; HARRISON, 2014).

3.18 Processos de vitrificação de rejeitos radioativos

Entre os processos de vitrificação de RR, destacam-se:

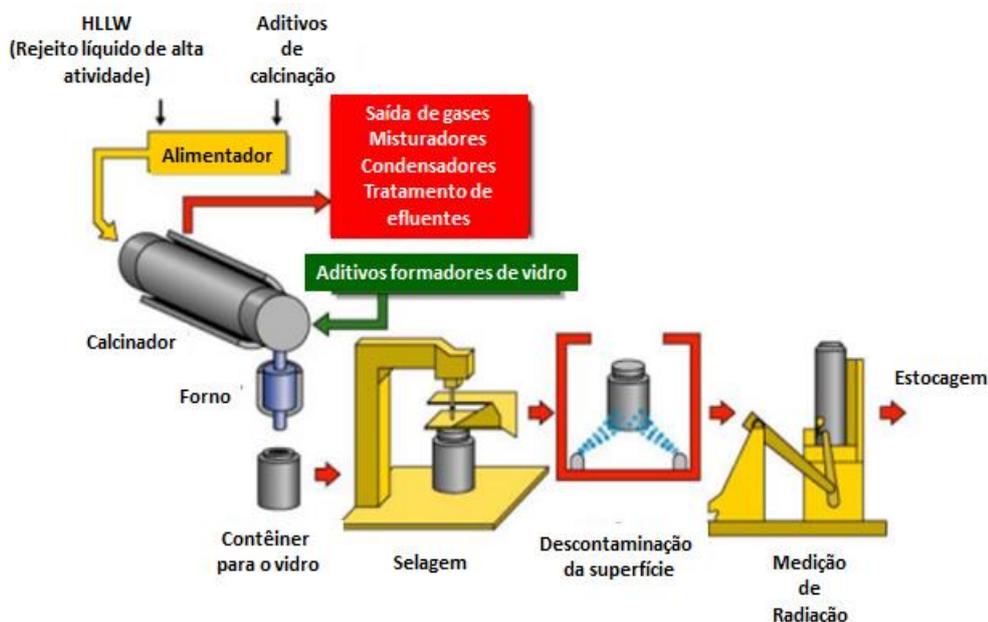
- O processo denominado “In-Can-Melter”, desenvolvido pelos EUA no Laboratório Nacional do Noroeste Pacífico em Battele, que faz o uso de um calcinador em spray diretamente conectado ao compartimento de imobilização, o qual também atua como cadinho para a fusão. As fritas são adicionadas ao rejeito calcinado, sendo depositados dentro do compartimento, que é envolvido por um

forno com diferentes zonas de aquecimento. A mistura é fundida entre 1000°C e 1100°C e à medida que o compartimento é preenchido, a taxa de aquecimento do forno é aumentada para assegurar a reação.

- Na França, destaca-se o processo “AVM” (Atelier de Vitrification de Marcoule), que inclui uma etapa de calcinação separada na qual os rejeitos são calcinados em um compartimento fechado para somente depois serem encaminhados ao forno e adicionados às fritas para a fusão e posterior selagem do compartimento de imobilização (OJOVAN e LEE et al, 2006).

Na Figura 9 é mostrado um esquema que representa o processo de vitrificação de um tipo de rejeito radioativo líquido, à base de ácido nítrico, contendo produtos de fissão e actínídeos oriundos do processo PUREX (Plutonium URanium EXtraction), no qual o solvente de extração é o fosfato de tributila ($C_{12}H_{27}O_4P$). Esse sistema baseia-se no processo francês AVH (Atelier de Vitrification de la Hague) e foi desenvolvido em Sellafield (Inglaterra) em 1989, sendo utilizado até os dias de hoje.

Figura 9 - Representação esquemática do processo de vitrificação de rejeitos de alta atividade radioativa (HLW) na usina de Sellafield, Inglaterra.



Fonte: traduzido da referência HARRISON, 2014.

Inicialmente os rejeitos são introduzidos no forno rotatório de calcinação no qual ocorre a secagem e desnitreção parcial do rejeito, produzindo um pó. O material é misturado aos precursores formadores de vidro e transportado por

gravidade para o cadinho de fusão cuja temperatura é em torno de 1050°C. O líquido é vertido em contêineres nos quais o material é resfriado por 24h até a soldagem da tampa. Os contêineres são descontaminados, é feita uma verificação final de qualquer atividade radioativa nas superfícies externas e por fim são estocados (HARRISON, 2014). Para os rejeitos radioativos de alta atividade no Brasil, a escolha entre tais processos de vitrificação dependeria da natureza físico-química dos rejeitos, sendo a matriz vítrea de estudo deste trabalho compatível para utilização em todos os três processos, devido à sua excelente adaptabilidade estrutural e potencial de incorporação de diversos elementos à rede vítrea.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Critérios de escolha das composições

A escolha do vidro utilizado como referência deste trabalho, a partir do qual foi introduzido Nb_2O_5 , baseou-se em uma composição de vidros do tipo soda-cal modificados com B_2O_3 e Al_2O_3 , anteriormente estudada (SILVA et al., 2008), para a qual a utilização de resíduos de finos de sílica (RFS) e resíduos de rochas graníticas (RRG) como matérias primas resultou em excelente incorporação à rede vítrea de metais pesados e de transição (Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn e Pb), provenientes de tais resíduos. Devido ao bom desempenho de incorporação destes metais, esta composição pode também apresentar potencial para uso na vitrificação de rejeitos radioativos. Devido à boa adaptabilidade do Nb_2O_5 em diversos sistemas vítreos, anteriormente relatada no Item 3.12 e à escassez de trabalhos que relatem o uso do óxido para aplicações nucleares em vidros, novas composições foram planejadas, substituindo-se o óxido formador principal (SiO_2) por teores crescentes de Nb_2O_5 na composição de referência. Tendo em vista a acentuada imiscibilidade entre os dois óxidos contida nos diagramas de equilíbrio de fases tais como $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{:CaO:Nb}_2\text{O}_5$, o nióbio foi adicionado à composição do vidro referência esperando-se sua atuação como modificador da rede de silicato. Dessa forma, foram adicionados pequenos teores do óxido, partindo-se de 2% a 8% em mol, visando a obtenção de composições vítreas sem ocorrência de separações de fases em escala macroscópica, pois a boa dispersão do óxido na rede da matriz é fundamental para sua atuação de forma a otimizar propriedades desejadas. A ocorrência de separação de fases muito acentuadas em redes vítreas pode comprometer a integridade da matriz vítrea desejada.

Embora ainda não existam usinas de vitrificação de rejeitos radioativos no Brasil, a ideia de modificar a composição de vidros para essa aplicação baseou-se na busca por possíveis soluções para problemas de processamento e integridade das matrizes imobilizadoras reportados na literatura, tais como ocorrência da cristalização da nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) durante o processo de vitrificação dos rejeitos radioativos de média e alta atividade. Tal cristalização demonstrou reduzir a resistência química do material tornando-o incompatível para a aplicação. Neste

caso, aqui em estudo, a hipótese levantada é o possível aumento da resistência química e à cristalização com a presença do nióbio nos vidros formulados.

4.2 Produção dos vidros

4.2.1 Materiais de partida

Para a produção dos vidros utilizou-se como matéria prima o SiO_2 (quartzo mineral 99.0% puro), NaOH (Vetec 97% puro), Al_2O_3 (Almatis 99,5% puro), H_3BO_3 (CAAL 98,5% puro), CaO (Vetec 95% puro), Nb metálico em pó (99,9% puro, mesh -325, produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM), K_2CO_3 (CAAL 99% puro). Foram formuladas composições substituindo-se o SiO_2 por Nb_2O_5 , supondo-se que todo o nióbio se oxide nesta forma mais estável, no sistema: $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. As composições foram denominadas em função do teor adicionado de Nb_2O_5 (% em mol) na forma Gx, sendo x o teor que variou a cada 2% em mol, até o limite de 8%. Na Tabela 5 são mostradas as composições formuladas (nominais) para os vidros.

Tabela 5 - Composições nominais (% em mol) dos vidros Gx e o vidro referência (G0).

Óxido	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O	Al_2O_3	Nb_2O_5
G0	44,3	7,0	25,2	21,7	0,7	1,2	0,0
G2	42,2	7,0	25,2	21,7	0,7	1,2	2,0
G4	40,2	7,0	25,2	21,7	0,7	1,2	4,0
G6	38,2	7,0	25,2	21,7	0,7	1,2	6,0
G8	36,2	7,0	25,2	21,7	0,7	1,2	8,0

Fonte: autor da tese.

As composições foram formuladas considerando-se a decomposição do NaOH e do H_3BO_3 , para os quais a massa a ser pesada foi multiplicada pelo fator gravimétrico (1.29 e 1.78), respectivamente, conforme metodologia apresentada por SHELBY (2005). Esta correção foi utilizada para assegurar a obtenção da quantidade desejada de Na_2O e B_2O_3 nas composições. As adições de Nb_2O_5 foram calculadas com base na substituição estequiométrica de 4 mols de Nb para cada 5 mols de Si. Os materiais de partida tendo como base de cálculo 30 g, foram

pesados em uma balança analítica ($\pm 0,00001$ g) e massa total, após cuidadosa homogeneização, foi transferida para os cadinhos de fusão (de alumina).

4.2.2 Síntese dos vidros

As fusões foram realizadas em forno vertical Lindberg/BlueM aquecido a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até 1300°C , e o patamar mantido nesta temperatura por 2h (fusão total e refino). Após este tratamento, o líquido foi vertido em molde de aço ($10 \times 10 \times 50$ mm), pré-aquecido a 430°C (temperatura de recozimento do vidro referência), o qual foi transferido a um forno mufla (EDG, 3P-S), e mantido na mesma temperatura, 430°C por 2h, para alívio de tensões térmicas. O resfriamento natural seguiu a inércia térmica do forno. Para cada composição, vidros também foram preparados vertendo-se os fundidos em um molde de latão, sem a realização de tratamento térmico posterior para alívio de tensões, resultando assim em amostras frágeis com maior facilidade à fragmentação e moagem para uso nas técnicas de caracterização realizadas no pó.

4.3 Tratamentos térmicos

Este procedimento foi adotado para acompanhar as possíveis fases cristalinas que podem se formar nos vidros com o aumento da temperatura de forma gradual e controlada. Após a obtenção dos vidros, as amostras foram pulverizadas ($<50 \mu\text{m}$) usando um moinho de bolas de ágata. A conformação das pastilhas a partir dos pós foi realizada utilizando-se uma prensa uniaxial e matriz de aço ($\Phi=10\text{mm}$) e carga de 1 ton, obtendo-se pastilhas com 1 cm de diâmetro e 0,4 cm de espessura que foram colocadas sobre uma placa de platina dentro de um cadinho de alumina tampado e levadas ao forno. Os tratamentos térmicos foram conduzidos a 500°C e 700°C por 4h de patamar (por motivos de cinética de reação), ao ar em um forno do tipo tubular Eurotherm 818P. A escolha do intervalo de temperatura ($500\text{-}700^{\circ}\text{C}$) baseou-se na faixa compreendida entre a T_g e a cristalização total T_c , determinada nas análises térmicas dos vidros, na qual se observam os principais eventos relacionados à formação das fases cristalinas inerentes ao sistema.

4.4 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas possibilitaram avaliar a composição química dos vidros, a estrutura atômica, a resistência química, o comportamento perante as radiações nucleares, e o comportamento térmico e mecânico dos vidros, após a adição de Nb_2O_5 em sua composição. Algumas técnicas tais como: Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (MAS-RMN) e todos os ensaios mecânicos e tribológicos foram realizados no Instituto de Ciência de Materiais de Madri – Espanha (ICMM) durante de estágio de doutorado sanduíche.

4.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (FRX) foi utilizada para a obtenção do teor de cada componente (com exceção do boro) dos vidros. Para as análises foi utilizado um espectrômetro PANalytical MagicX (PW-2424), com um tubo de raios X de anodo de Rh (SUPER SHARP) e gerador de 2,4 kW. As análises foram realizadas em amostras preparadas por meio da fusão a 1050°C de uma mistura de 0,3000g de amostra em pó ($<75\ \mu\text{m}$) com 5,5000 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anidro e LiBr (removedor). O material fundido resultante foi inserido em um molde de composição idêntica ao cadinho utilizado, resultando em uma amostra homogênea e transparente. A análise química foi conduzida empregando-se curvas de calibração obtidas a partir de padrões certificados de materiais silicoaluminosos.

4.4.2 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A técnica foi utilizada exclusivamente para a determinação do teor de B_2O_3 obtido nas composições, devido às limitações da detecção deste elemento por FRX. As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Agilent modelo ICP-OES 720. Este equipamento mede no intervalo de comprimentos de onda de 167-770 nm. Foram adicionados 200 mg de cada amostra em pó ($<75\ \mu\text{m}$) a LiBO_2 e pesados em cadinhos de platina para posterior fusão durante 30 minutos e dissolução em HCl após o resfriamento.

4.4.3 Espectroscopia Vibratória no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica foi utilizada para a obtenção de indicações dos grupos estruturais que compoem os vidros, e variações em decorrência da adição do nióbio às composições. As análises de FT-IR foram realizadas em um espectrômetro IFS 66v/S (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) medindo-se no intervalo de comprimento de onda de 400 - 4000 cm^{-1} , no modo de transmissão, com resolução de 2 cm^{-1} e 120 varreduras por amostra. Para esta técnica, o pastilhamento foi realizado com o vidro previamente pulverizado (<50 μm), disperso em uma matriz de KBr e prensados uniaxialmente a vácuo, obtendo-se amostras cilíndricas com diâmetro $\Phi=13\text{mm}$.

4.4.4 Espectroscopia Raman

A técnica foi utilizada por ser complementar às análises de FT-IR e também uma das principais ferramentas de análise estrutural de vidros, fornecendo indicações importantes sobre o modo vibracional relacionado às diferentes estruturas, incluindo as formadas pelo nióbio. As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro WITEC Confocal Raman Microscope Alpha 300R, operando com laser verde de Ar^+ (532 nm), potência de 45 mW, lente objetiva com aumento de 50x/0,7 e tempo de integração de 60s. Nestas análises foram utilizadas amostras de vidro na forma de barras prismáticas (10x10x40mm), sem polimento, limpas com acetona P.A. e ultrassom durante 5 minutos. Os espectros obtidos nestas análises foram deconvolucionados utilizando-se o software Fityk, com funções Gaussianas e Voigt, com base na literatura (LÖNARTZ et al., 2019).

4.4.5 Difractometria de Raios X

Esta técnica foi utilizada como ferramenta de avaliação do estado amorfo/cristalino dos vidros obtidos, e identificar as possíveis fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico de cristalização. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku II na configuração 2Theta, radiação de $\text{CuK}\alpha$ no intervalo de 3° a 90°, passos de 0,1° e tempo de varredura de 3,5° por minuto. Os vidros foram analisados a partir das amostras prismáticas cortadas, e com

superfície plana (3x10x10mm). As amostras tratadas termicamente para o acompanhamento de formação de fases cristalinas foram analisadas por DRX em um difratômetro Brucker D8 Advance, na configuração Theta-2-Theta, radiação $\text{CuK}\alpha$ no intervalo de 5° a 80° , passos de $0,02^\circ$ e tempo de varredura de $3,8^\circ$ por minuto, e a preparação das amostras foi realizada conforme descrição no item 4.3. Fez-se a identificação dos picos utilizando-se os padrões de difração JCPDS, contidos no banco de dados do software Search 'n Match.

4.4.6 Análise térmica diferencial (ATD)

A técnica foi utilizada para a avaliação do comportamento térmico dos vidros durante o seu aquecimento, sendo possível acompanhar a transição vítrea e adaptações estruturais. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Q600 TA Instruments, no modo DTA-TGA, utilizando N_2 com fluxo de 100 ml/min, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1000°C . Os ensaios, foram realizados em cadinhos de alumina e amostras na forma de pó ($<50 \mu\text{m}$). Foram determinadas 4 temperaturas médias as quais foram utilizadas para a avaliação da resistência dos vidros quanto à devitrificação (cristalização) K_{gl} , pelo parâmetro de Hrubý (KOZMIDIS-PETROVIĆ et al., 2010) no qual se considera mais resistente $K_{gl} \geq 0,5$. O parâmetro é calculado segundo a equação:

$$K_{gl} = \frac{(T_{ic} - T_g)}{(T_{FL} - T_{ic})} \quad (18)$$

na qual (T_g) é a temperatura de transição vítrea, (T_{ic}) a temperatura de início de cristalização que indica quando o material apresenta variação em sua energia devido a um rearranjo estrutural, culminando na temperatura de máxima energia liberada (T_c) e por fim a temperatura indicativa de quando o material se torna líquido (T_{FL}).

4.4.7 Microscopia Óptica de Estágio a Quente (Hot-Stage Microscopy – HSM)

Esta técnica utilizada permite avaliar as variações físicas nos corpos de prova relacionadas às temperaturas de amolecimento e de fluxo viscoso, possibilitando estudar por sua vez a viscosidade dos vidros durante o aquecimento. Foi utilizado um microscópio óptico com vista lateral de estágio a quente da marca Hesse Instruments EM 201, com sistema analisador de imagens e forno elétrico

1750/15 Leica. As medidas foram conduzidas ao ar e com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras em pó (<50 µm), foram prensadas a frio em formato cilíndrico (2x4 mm). Para as análises, foi utilizado um suporte de alumina contendo um termopar de Pt/Rh (6/30).

4.4.8 Ressonância Magnética de Estado Sólido (MAS-RMN)

A técnica foi utilizada para a avaliação do entorno dos núcleos dos principais átomos que constituem os vidros, obtendo-se informações sobre a estrutura atômica correspondente, sendo uma ferramenta importante para a avaliação do impacto das adições de Nb. Os espectros de ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si e ^{93}Nb foram medidos em temperatura ambiente usando um espectrômetro AVANCE-400 Bruker, respectivamente nas frequências de 128,38 MHz, 105,84 MHz, 104,26 MHz, 79,49 MHz e 97,8 MHz (9.4 T). Foram gerados espectros de ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al e ^{29}Si após a irradiação em pulso único de 2, 2, 2 e 4,5 (µs), respectivamente, com tempo de reciclagem de 10, 5, 5 e 30 (s). Para as análises foi utilizada a técnica de rotação de ângulo mágico, (Magic-Angle Spinning, MAS). As amostras, foram inseridas em rotores de ZrO_2 (4 mm) a 10 kHz com um eixo de inclinação de 54°44' com relação ao campo magnético. Visando obter razões de sinal/ruído > 10, o número de varreduras por elemento foi respectivamente 160, 320, 400 e 360. Os deslocamentos químicos para os núcleos ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al e ^{29}Si foram reportados em ppm relativos a soluções aquosas de 0.3 M H_3BO_3 , 0.5 M NaCl e 1M AlCl_3 para ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , e soluções de tetrametilsilano (TMS) para ^{29}Si . Os espectros de ^{93}Nb foram medidos na frequência de 97,5 MHz, com sequência de pulso em 90°– τ_2 – 180°, pulso em 90° de 1µs, tempo de reciclagem de 1s e atraso (τ_2) entre pulsos de 98 µs. A velocidade de rotação utilizada foi 10 kHz e o número de varreduras foram 8000. Foi utilizado LiNbO_3 em pó como referência secundária de deslocamento químico. As deconvoluções dos espectros foram realizadas utilizando o software Fityk, com funções gaussianas e Voigt.

4.4.9 Dureza Vickers

A avaliação da resistência mecânica dos vidros segundo a técnica de indentação Vickers e propagação de trincas na superfície foi conduzida segundo a norma ASTM C 1327-9925 (ASTM C1327, 2008), utilizando-se uma carga de 0,49N

por tempo de 10s. A dureza Vickers H_v foi determinada usando um durômetro com um indentador Vickers de diamante Micromet 5114 Buelher. As amostras com superfícies planas, previamente embutidas em resina polimérica e polidas (suspensão aquosa de CeO_2). Foram realizadas 5 indentações em cada composição, as quais foram imediatamente fotografadas em microscópio óptico e analisadas. Utilizando-se o software ImageJ, calculou-se a dureza H_v , a partir das medidas dos comprimentos das diagonais da marca de indentação. A partir das medidas das trincas resultantes das identações, foi calculada a tenacidade K_{ic} . A dureza H_v foi determinada a partir da equação:

$$H_v = \frac{0,1891.P}{d^2} \quad (19)$$

na qual P é a carga aplicada (N) e d é o comprimento médio (mm) das duas diagonais das indentações. A tenacidade K_{ic} foi calculada utilizando-se a metodologia apresentada na referência MIRANZO et al., 1984.

4.4.10 Resistência à Flexão em 3 Pontos

Para determinação do módulo de elasticidade dos vidros, foram realizados ensaios de flexão em 3 Pontos segundo a norma ASTM C1161-13 (STANDARD, A.S.T.M. C1161-13, 2013), utilizando a máquina de ensaios mecânicos universal, marca Shimadzu AG-X. Foram utilizadas amostras em forma de barras prismáticas (40x10x5 mm), polidas e limpas em acetona e ultrassom (5 minutos). Cada amostra foi submetida à carga até a fratura, com velocidade de avanço de cabeça de carga de 5 mm/min e distância entre pontos de apoio variando de 30 a 40 mm. A tensão de fratura σ_f foi calculada utilizando-se a equação:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (20)$$

na qual F é a carga aplicada (N), L é distância (mm) entre pontos de apoio, b é a largura (mm) e d a altura (mm) da amostra. O módulo de elasticidade dos vidros foi determinado fazendo-se ajuste linear das curvas de carga/deflexão. A deformação das amostras foi registrada com o uso de um extensômetro estático (erro de 0,1%) posicionado no centro, tendo como referência a face de baixo da amostra, oposta à face na qual é aplicada a carga. Foram ensaiadas 3 amostras de cada composição para obtenção do valor médio.

4.4.11 Resistência à Flexão Biaxial

A resistência mecânica dos vidros à tensão biaxial, em complementação aos ensaios de resistência à flexão em 3 pontos, foi conduzida no mesmo equipamento do item 4.4.10, adaptando neste caso o uso da técnica “piston-on-3-ball” de acordo com a norma ISO 6872 (ISO 6872, 2008). Amostras prismáticas, sem polimento prévio, com as dimensões 3x10x10 (mm), foram colocadas sobre 3 bolas (diâmetro de 3 mm) de aço inoxidável, posicionadas a 120° uma da outra dentro de um suporte com diâmetro de 10 mm. Um pistão localizado no centro acima do suporte aplica uma carga diretamente na amostra, produzindo uma tensão de flexão biaxial. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, com velocidade de avanço de cabeça de carga de 5 mm/min até a fratura, sendo ensaiadas 5 amostras para cada composição. A tensão máxima S (MPa) foi calculada utilizando-se a equação:

$$S = \frac{-0,2987.P.(X-Y)}{d^2} \quad (21)$$

na qual P é a carga máxima de fratura (N) e d a espessura da amostra. As variáveis X e Y são determinadas pelas equações:

$$X = (1 + \nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\frac{1-\nu}{2} \right] \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (22)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) (r_1/r_3)^2 \quad (23)$$

nas quais ν é o coeficiente de Poisson, r_1 o raio (mm) do suporte circular, r_2 o raio (mm) da área de aplicação de carga, r_3 o raio da amostra (mm) e d a sua espessura (mm). Os ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ISO 6872 e ASTM F 394 (ASTM, F. 394-78, 1995).

4.4.12 Resistência ao desgaste a seco

A avaliação dos vidros quanto ao desgaste foi realizada em condições de baixa umidade, envolvendo somente processos físicos entre as superfícies de contato. Os ensaios na temperatura ambiente foram realizados utilizando-se um tribômetro, marca Microtest MT/60/NI, tipo “pin-on-flat”. Nesta configuração, a amostra é fixada em uma base giratória, com velocidade de rotação fixa de 196,5

rpm (46,5 mm/s), submetida a uma carga (F_N) de 3N que corresponde a uma pressão Hertziana de contato inicial equivalente a 4,2 GPa. A força F_N é aplicada por uma bola de aço (5 mm de diâmetro) que percorre uma distância total de 1000 m. A bola de aço toca a superfície da amostra em rotação, ocorrendo o desgaste pelo atrito sob carga da esfera. A taxa de desgaste W foi determinada usando-se a equação:

$$W = \frac{V}{d} \quad (24)$$

na qual V é o volume (mm^3) de material arrancado e d a distância (m) total percorrida pela bola de aço. Os ensaios de desgaste foram conduzidos segundo a norma ASTM F732-00 (ASTM F732-00, 2000.). Para estes ensaios foram utilizadas barras de vidro com 4x30x10 (mm), polidas e secas.

Para uma melhor precisão nas medidas de volume de material arrancado durante este ensaio, utilizou-se um perfilômetro de contato modelo Talysurf CLI 500 (Taylor Hobson, Leicester, UK). O princípio de funcionamento deste equipamento é realizar um mapeamento da área desgastada utilizando uma ponta de diamante com raio nominal de 2 μm , em contato a 90° na superfície da amostra, com passo de 0,01 μm e velocidade de varredura de 0,1 mm/s. Antes de cada medida, as amostras foram submetidas à limpeza por jateamento com N_2 , para a remoção dos produtos do desgaste.

4.4.13 Termodilatometria

Os ensaios termodilatométricos foram realizados para a avaliação do comportamento de expansão linear com a temperatura, resultante das variações composicionais. As análises foram conduzidas em um dilatômetro horizontal modelo DIL 802 (BÄHR-Thermoanalyse GmbH), com amostras monolíticas nas dimensões de 10x5x4 (mm), ao ar, com taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de amolecimento de 535°C, sem patamar. Foram realizados dois ensaios para cada composição.

4.4.14 Ensaio de resistência ao ataque hidrolítico

Os ensaios de ataque hidrolítico foram baseados no método MCC-5S (Soxhlet Leach Test Method) (GLATZ et al., 1995), no qual foi utilizado um arranjo experimental com colunas do tipo "Soxhlet". Na Figura 10 são mostrados o arranjo

experimental da série utilizada no ensaio e o detalhe esquemático individual do aparelho de extração (Soxhlet).

Figura 10 - Sistema de ensaio de ataque hidrolítico utilizando colunas de extração do tipo "Soxhlet".



Fonte: autor da tese.

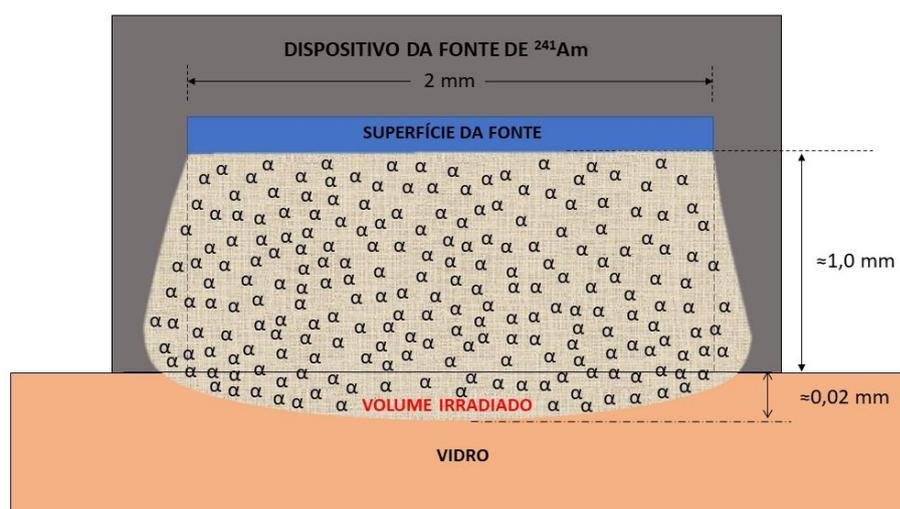
Fonte: adaptado da referência DE CASTRO et al., 2010.

Neste ensaio, o parâmetro de avaliação da resistência hidrolítica é a perda de massa do material em função do seu tempo de exposição ao ataque na sua superfície. O ensaio inicia-se a partir do aquecimento da água destilada (pH ~7,0) a 90°C no balão de aquecimento, no qual o vapor gerado atinge o condensador da coluna e a água recém-condensada goteja e enche a coluna de extração na qual a amostra está alocada. O reservatório do "Soxhlet" possui vasos comunicantes (Sifão) que devolvem o líquido condensado para o balão de aquecimento quando o nível da água atinge o limite. O líquido que retorna ao balão de aquecimento arrasta consigo possíveis espécies químicas dissolvidas na superfície das amostras atacadas. Para os ensaios, as amostras foram cortadas nas dimensões de 1x10x10mm, lixadas (240 mesh), lavadas em acetona P.A. no ultrassom por 10 minutos e secas em estufa a 110°C por 2h, sendo resfriadas em dessecador. Após a pesagem inicial das amostras, elas foram inseridas nas colunas de Soxhlet para o início do ensaio e a variação de massa de cada amostra foi então avaliada pesando-se a cada 1, 3, 7 e 14 dias após o início de imersão.

4.4.15 Ensaio de irradiação com partículas α e β .

Os ensaios de irradiação com partículas α e β foram realizados para avaliar os impactos estruturais causados pela interação das radiações com as amostras de vidros com distintas composições. Ambas radiações utilizadas são também emitidas por radionuclídeos presentes nos rejeitos imobilizados em matriz vítrea como proposto por este trabalho. Para a irradiação α foram utilizadas fontes de ^{241}Am fornecidas pela Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN/USP, as quais emitem partículas α com energia média de 5,5 MeV e possuem uma atividade média unitária de $1,5 \times 10^7$ Bq (TADDEI et al., 2002), resultando em $\approx 165 \times 10^3$ quebras de ligação química para cada partícula α emitida que atinja a amostra. Na Figura 11 é mostrado um esquema ilustrativo do ensaio, no qual a fonte (^{241}Am) foi fixada em contato com a amostra de vidro, e nesta configuração o volume de material irradiado se assemelha a uma calota elipsoidal, cujo alcance médio das partículas α dentro de cada amostra, de acordo com a densidade dos vidros, é em torno de 0,02 mm. Para cada composição, o ensaio foi conduzido durante 100h, o número total estimado de quebras de ligações no ensaio foi $\approx 3,6 \times 10^{14}$ quebras e a dose total absorvida foi 11 Gy. Os cálculos realizados para a estimativa do número de quebras de ligação, alcance das partículas e taxa de dose absorvida estão contidos no Apêndice.

Figura 11 - Esquema ilustrativo do ensaio de irradiação com partículas α .

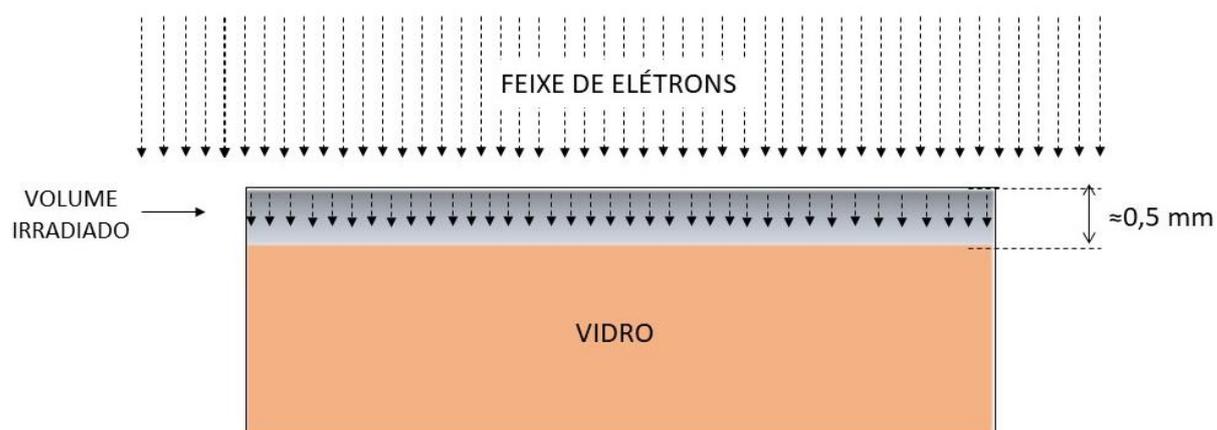


Fonte: autor da tese.

Para a radiação β , foram realizados ensaios de irradiação com feixe de elétrons no Laboratório de Fontes Intensas de Radiação (LFIR) situado no Centro

de Tecnologia das Radiações (CTR, IPEN/USP), utilizando um acelerador de elétrons Electron Beam Accelerator JOB 188 (Dynamitron®), o qual gera um feixe de elétrons com largura de 100 cm. As amostras foram expostas à irradiação utilizando corrente de feixe de 4,51 mA, HDV (Histograma Dose-Volume) de 50,95 uA e taxa de dose de 26,66 kGy/s. A energia depositada na superfície de cada amostra foi 0,771 MeV e a dose total irradiada foi 10 kGy. Na Figura 12 é mostrado um esquema ilustrativo do ensaio. As amostras alocadas em um compartimento metálico foram submetidas à irradiação na qual o feixe de elétrons atingiu toda a superfície exposta das amostras. De acordo com a densidade dos vidros, a profundidade de penetração do feixe irradiado em cada uma atingiu $\approx 0,5$ mm, resultando em região com transmissão óptica reduzida, relacionada ao volume irradiado do material. Para este ensaio, a dose total irradiada foi calculada com base nas atividades da maioria dos radionuclídeos contidos nos RR imobilizados em vidros nos países do mundo, cuja tabela de valores é mostrada no Apêndice.

Figura 12 - Esquema ilustrativo do ensaio de irradiação com partículas β .



Fonte: autor da tese.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Os vidros como obtidos

Os vidros obtidos para as composições Gx, com x variando a cada 2% em mol (até 8%) apresentaram comportamento de acordo com o planejado durante a fusão e solidificação, exibindo trabalhabilidade adequada e vertendo com facilidade no molde. Apenas a composição G8 (contendo teor adicionado de 8% em mol de Nb₂O₅) apresentou separações de fases observadas macroscopicamente.

5.2 Composição química

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de análise química dos vidros, obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e ICP-OES (para a determinação do teor de B₂O₃). Os teores obtidos de Nb₂O₅ estão dentro do planejado para G2, G4 e G6 e G8.

Tabela 6 - Composição química em % mol obtida por fluorescência de raios X (FRX) e ICP-OES (B₂O₃).

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
G0	44,0	7,4	22,8	19,8	0,7	5,2	0,0
G2	46,1	6,7	24,5	16,1	0,7	4,0	1,9
G4	42,2	7,2	23,0	17,3	0,6	6,3	3,5
G6	42,6	6,9	23,2	15,3	0,6	5,8	5,6
G8	39,5	7,0	22,2	16,7	0,7	6,1	7,8

Fonte: autor da tese.

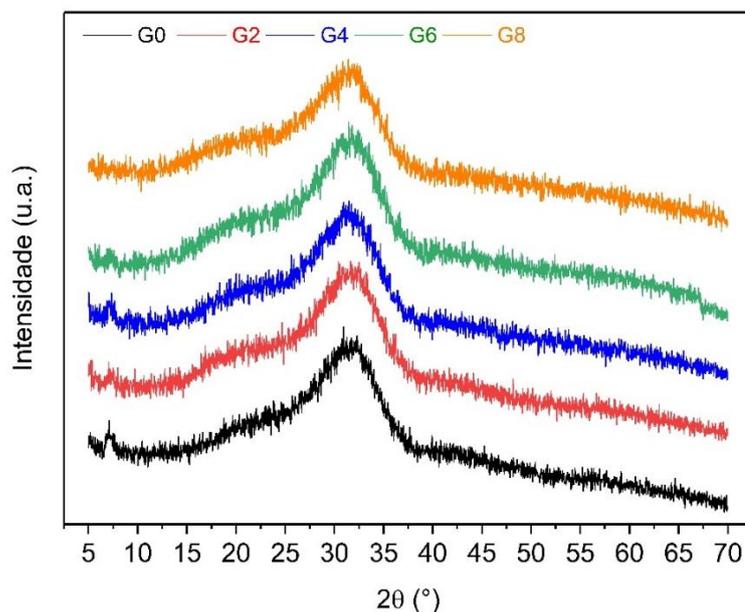
Foram verificadas variações nos teores incorporados de B₂O₃ e o teor relativo (% em mol) de CaO foi o que mais variou entre as composições, reduzindo-se consideravelmente de G0 a G6. Este fato pode ser decorrente da adição de nióbio ao sistema e de sua atuação na rede. SILVA (2008), ao obter vidros silicatos soda-cal com alto teor de retenção de metais de transição, verificou que os mesmos foram incorporados à rede realizando funções análogas ao CaO. Dessa forma, a

redução da incorporação de CaO nos vidros pode indicar também a atuação do nióbio como modificador de rede no sistema. O teor relativo de Al_2O_3 também apresentou variação considerável em relação ao teor planejado, e este fato ocorreu devido ao ataque e difusão de material dos cadinhos utilizados durante a fusão.

5.3 Análise estrutural

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas de raios X das composições estudadas. Observa-se que todas as composições apresentaram padrões típicos de materiais amorfos, com os halos centrados aproximadamente a $2\theta = 22^\circ$ e a $\approx 2\theta = 33^\circ$. Tais halos indicam as ordenações de curto alcance precursoras dos arranjos para formação das fases cristalinas inerentes ao sistema, tais como silicato de cálcio e sódio, se o equilíbrio na estrutura for favorecido, como por exemplo por ativação térmica.

Figura 13 – Espectrogramas de difração de raios X das composições G0, G2, G4, G6 e G8.

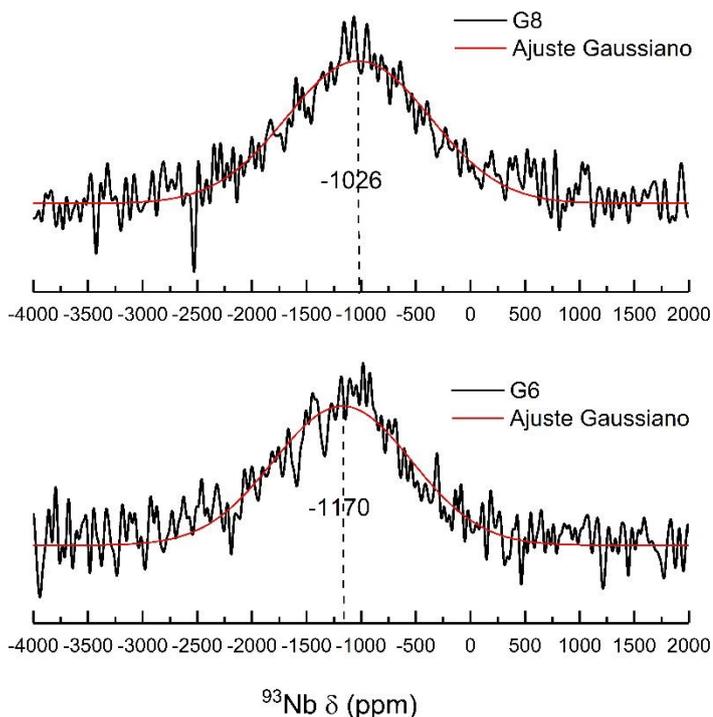


Fonte: autor da tese.

Nestes difratogramas, entretanto, não se observa nenhuma indicação de arranjos precursores para formação de fases cristalinas envolvendo o nióbio. Para avaliar os possíveis posicionamentos do Nb na estrutura fez-se o ensaio de ressonância magnética de estado sólido (MAS-RMN) do ^{93}Nb , cujos os espectros são apresentados na Figura 14 para as composições G6 e G8. As demais

composições não foram ensaiadas por não conterem Nb (G0) ou cujos teores reduzidos são pouco representativos (G2 e G4).

Figura 14 - Espectros de ^{93}Nb MAS-RMN das amostras G6 e G8, com ajuste de função gaussiana.



Fonte: autor da tese.

Nestes espectros (Figura 14), observa-se que tanto G6 quanto G8 exibem uma banda com largura variando de ≈ -3000 a 500 ppm. Segundo LAPINA (2005), a largura destas bandas nos espectros é normalmente atribuída às altas constantes quadrupolares dos núcleos de ^{93}Nb . Em nossos resultados, verifica-se que ambos os espectros são muito similares e, mediante o ajuste gaussiano realizado, há indicação de deslocamento químico centralizado em -1170 ppm para G6 e em -1026 ppm para G8. A escala de deslocamentos químicos para diferentes poliedros de NbO_x é mostrada na Tabela 7. LAPINA (2005) ainda reporta que o deslocamento químico do ^{93}Nb é reflexo da transformação gradativa do caráter das ligações das arestas dos octaedros de NbO_6 , passando de catiônico para aniônico, e vice-versa. Assim, devido à similaridade dos espectros, nossos resultados indicam fortemente que o nióbio está presente nos vidros na coordenação octaédrica NbO_6 para G6 e G8, e que o deslocamento apresentado para a composição G8 direciona, em adição, para um possível aumento na conectividade entre os octaedros, dando

origem ao aparecimento de unidades NbO_5 em menor intensidade. FLAMBARD (2008) também obteve resultados similares utilizando para análise Raman e MAS-NMR em vidros $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-NaPO}_3$, com formação inclusive de segunda fase contendo unidades de NbO_x de menor coordenação.

Tabela 7 - Deslocamentos químicos relacionados a diferentes poliedros NbO_x .

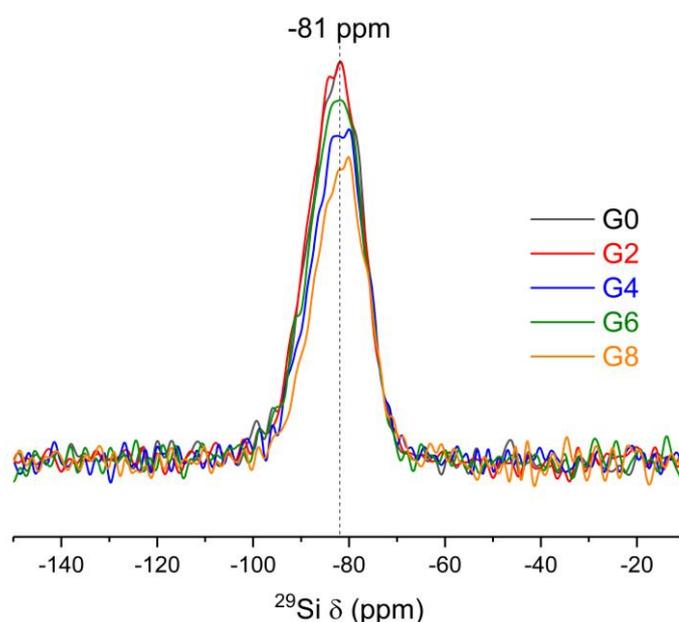
Poliedro NbO_x	Deslocamento químico δ (ppm)	Nossos resultados
NbO_4	-650 a -920	
NbO_5	-920 a -1000	
NbO_6 (ligação catiônica)	-1000 a -1250	G6 e G8
NbO_6 (ligação aniônica)	-1250 a -1350	
NbO_7	-1350 a -1500	
NbO_8	Acima de -1500	

Fonte: LAPINA et al., 2005.

Na Figura 15 são mostrados os espectros de MAS-RMN referentes ao elemento ^{29}Si . Comparando o espectro do vidro G0 com os espectros dos vidros G2 – G8, observa-se que todos apresentam um pico centralizado em torno de -81 ppm de maior intensidade que corresponde aos tetraedros de SiO_4 com dois oxigênios não-ponteantes (NBO), espécies Q^2 , coexistindo com unidades nas configurações Q^3 (1 NBO) em torno de -90 ppm e Q^1 (3 NBO's) em torno de -75 ppm (JONES et al, 2001, BRADTMÜLLER et al, 2019). De acordo com JONES (2001) a estrutura de vidros silicatos do tipo soda-cal exhibe reações de desproporção binária do tipo $2\text{Q}^n = \text{Q}^{n-1} + \text{Q}^{n+1}$, e o deslocamento químico das espécies Q^n pode variar conforme os parâmetros de estrutura tais como ângulo e comprimento de ligações na 1ª e 2ª esfera de coordenação do núcleo de ^{29}Si , como reflexo da blindagem de cada núcleo. Nos resultados (Figura 15), embora seja notório certo estreitamento do pico para as composições G4 e G8, não são observados deslocamentos expressivos do centro dos picos conforme o teor de Nb_2O_5 varia. Este fato revela que a rede é predominantemente constituída por unidades Q^2 , indicando que o Nb_2O_5 possivelmente atua como modificador no sistema, mas sem alterar de forma significativa o arranjo fundamental da rede, devido à boa adaptabilidade desta. A banda em torno de -103 ppm, relacionada às

unidades Q^4 (0 NBO), não é observada no espectro de nenhuma das composições, indicando que a estrutura de rede nestes vidros possui alto grau de despolimerização. Dessa forma, a rede de silicato em todas as composições é predominantemente constituída de estruturas de cadeias bidimensionais, em planos sobrepostos de tetraedros de SiO_4 , conectados entre si. Em adição, devido à descontinuidade da rede gerada pelos NBO's, a possibilidade de formar canais de percolação entre os planos é favorecida, somando-se também à preferente localização dos íons Na^+ , K^+ e Ca^{2+} e Nb^{5+} .

Figura 15 - Espectros de ^{29}Si MAS-RMN obtidos a partir das composições G0, G2, G4, G6 e G8.

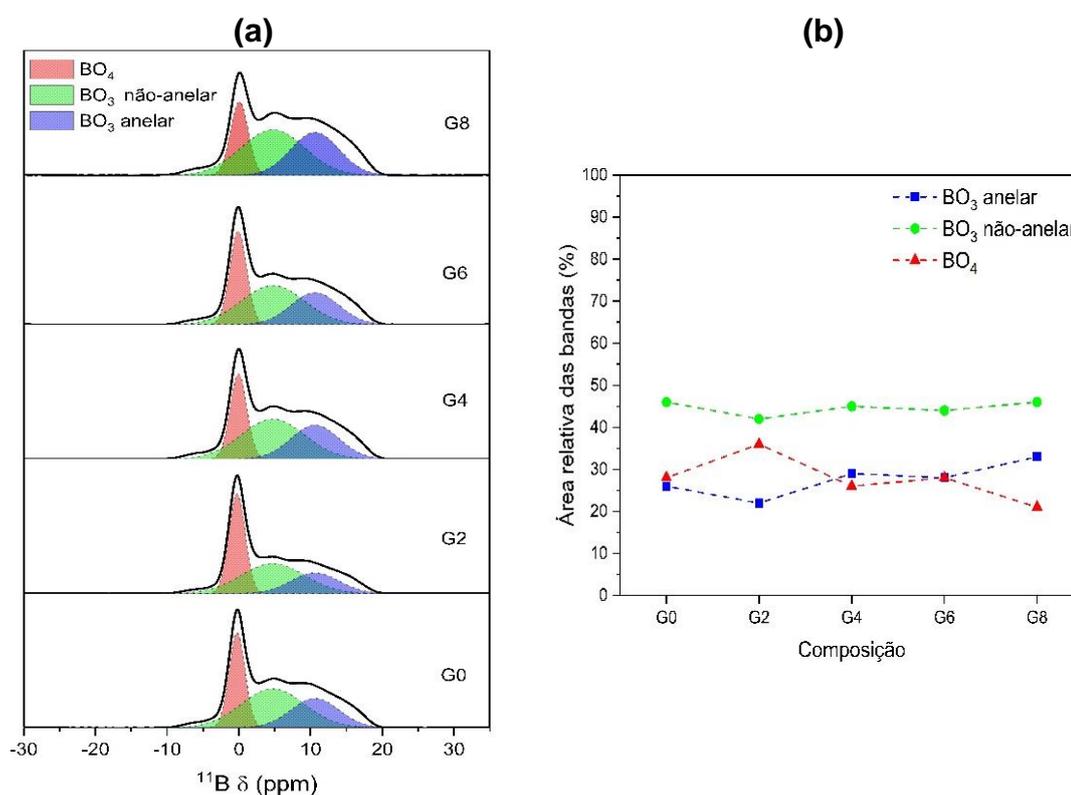


Fonte: autor da tese.

Na Figura 16 são apresentados os resultados de MAS-RMN do ^{11}B . Os espectros para as composições analisadas revelam que o boro participa da estrutura dos vidros em ambas as configurações: trigonal BO_3 (5 e 11ppm) e tetragonal BO_4 (-0,1ppm), o que não é comumente observado com tal intensidade em vidros dessa família. São observadas variações na concentração dessas unidades conforme diferentes teores de nióbio são adicionados. É possível que a presença do nióbio na rede interfira nas concentrações de BO_3 e BO_4 . BURNETT (1968), ao estudar o sistema $Na_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$ observou que pequenas quantidades de Nb_2O_5 são suficientes para formar um gap de imiscibilidade, no qual cátions com alta energia de ligação podem competir com o B para suas

coordenações com o oxigênio. No caso dos íons Nb^{5+} , a estabilização na configuração simétrica da perovskita (estrutura do octaedro de NbO_6) é um fator determinante para favorecer a redução da sua energia livre, ocorrendo uma competição entre o boro e o nióbio para a compensação de cargas residuais de seus oxigênios neste sistema (BURNETT et al., 1968; MALAKHO et al., 2007). Considerando este fato, a presença do nióbio demonstra alterar o equilíbrio termodinâmico do sistema ao desestabilizar o boro, podendo haver uma interação entre ambos óxidos que resulte inclusive em recombinações estruturais e maior separação de fases. Tal interação pode ser verificada na Figura 16 (b) pela variação de unidades BO_3 e BO_4 com o aumento do teor de Nb_2O_5 nas composições.

Figura 16 - (a) Espectros de ^{11}B MAS-RMN obtidos a partir de amostras das composições G0 e Gx e (b) áreas relativas (%) das espécies BO_3 e BO_4 .

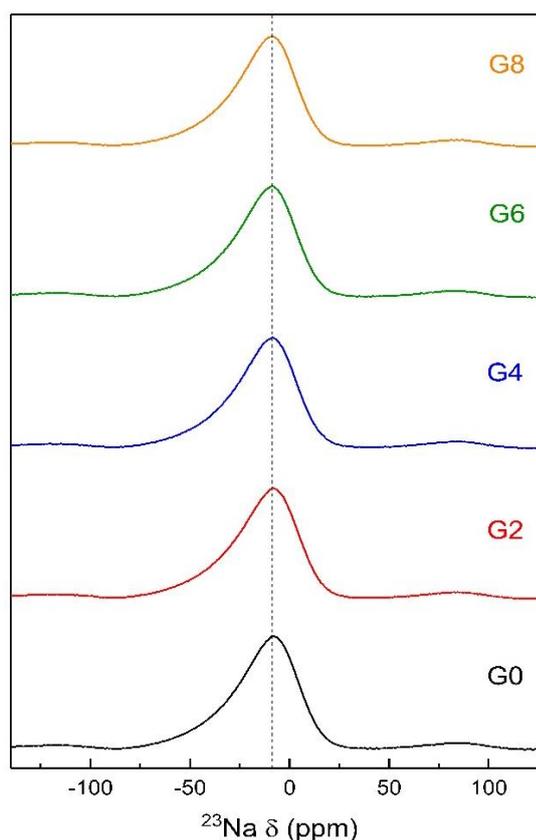


Fonte: autor da tese.

Os espectros MAS-NMR relativos ao ^{23}Na são mostrados na Figura 17. A literatura reporta que o deslocamento químico do sódio é reflexo do grau de blindagem do núcleo de ^{23}Na , apresentando valores cada vez mais negativos à medida que a distância da ligação iônica $\text{Na}::\text{O}$ diminui, como é o caso da ligação com os oxigênios não-ponteantes ($\text{Na}::\text{NBO}$), e também indica as interações dos

íons Na^+ com os diferentes oxigênios ponteantes, como por exemplo Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al, Si-O-B e B-O-B (MINAMI et al, 2014; DESHKAR et al, 2017; ALLU et al, 2018).

Figura 17 - Espectros de ^{23}Na MAS-RMN a partir de amostras das composições G0 e Gx.

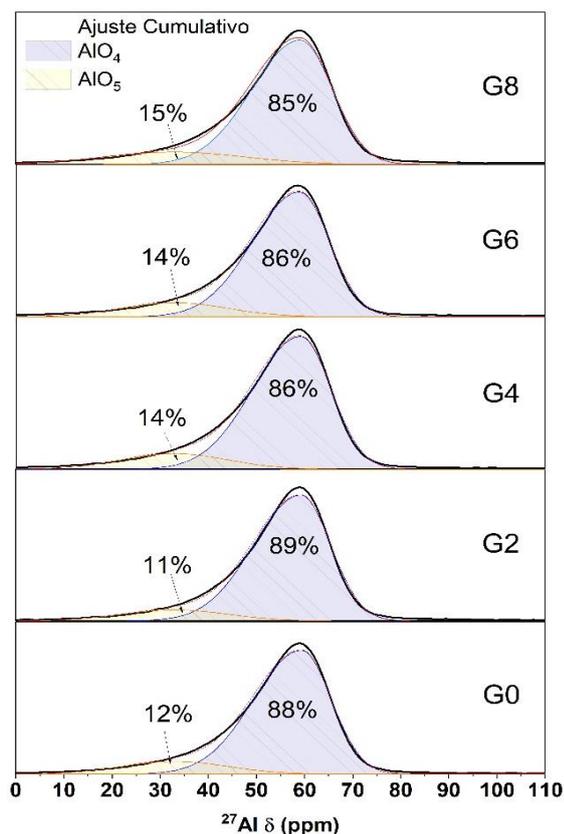


Fonte: autor da tese.

Em nossos resultados, (Figura 17), ao comparar o espectro de G0 com os espectros de G2, G4, G6 e G8, de uma maneira geral, observam-se picos assimétricos centralizados em -8,5 ppm para todas as composições. As variações dos teores de nióbio e dos demais modificadores e formadores não interferiram na distância das ligações $\text{Na}::\text{O}$. Dados da literatura reportam que nos vidros silicatos do tipo soda-cal, os entornos dos cátions Na^+ e Ca^{2+} são similares, ou seja, o Ca^{2+} pode facilmente substituir o Na^+ , sendo que o número de primeiros vizinhos (coordenação) é em torno de 6 para Ca^{2+} e 5 para o Na^+ (LEE et al., 2003; CORMIER et al., 2011; JANUCHTA et al, 2017). A estabilidade do sódio na rede dos vidros reflete a isotropia da interação entre os íons Na^+ e os NBO's presentes na estrutura.

Na Figura 18 são apresentados os espectros de ^{27}Al MAS-RMN, obtidos a partir dos vidros G0 – G8 nos quais observa-se um pico centralizado em 58 ppm, que corresponde à alumina tetragonal (Al^{4+}) e, por meio da deconvolução, uma banda centralizada em 33 ppm que corresponde à alumina pentagonal (Al^{5+}).

Figura 18 - Espectros de ^{27}Al MAS-RMN das composições G0, G2, G4, G6 e G8.



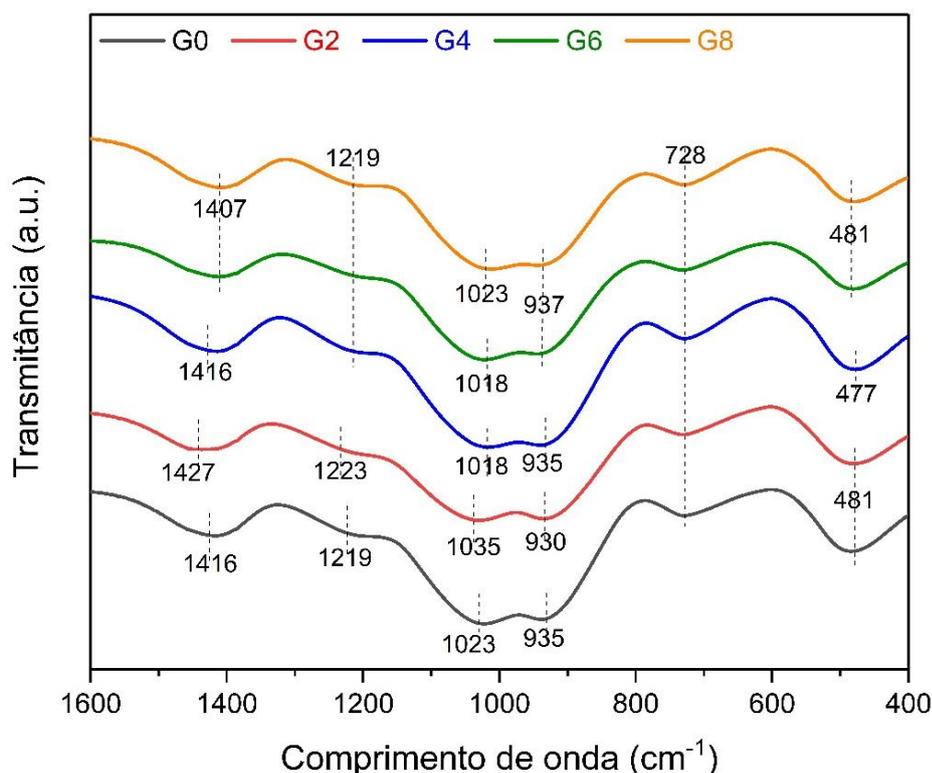
Fonte: autor da tese.

Estes resultados revelam que o óxido está presente na estrutura de todas as composições predominantemente na forma tetraédrica, mas também contendo uma fração na forma Al^{5+} . De acordo com a literatura, a ocorrência da alumina na coordenação Al^{5+} em vidros silicatos depende de fatores como a razão da concentração entre Na/Al, da história térmica dos vidros e principalmente da presença de NBO's, os quais favorecem a formação de Al^{5+} devido à estabilização de cargas (QUINTAS et al., 2007; GOEL et al, 2012; BECHGAAR et al, 2016; DESHKAR et al, 2017; REN et al., 2019). A análise dos espectros obtidos a partir das composições G0 – G8 (Figura 18) sugere que presença dos octaedros de NbO_6 na estrutura dos vidros pode contribuir para causar o rompimento de ligações da rede, gerando NBO's, como se observa pelo ligeiro aumento na população de Al^{5+} ,

de 12% para 15%, de G0 a G8. A composição G2 apresentou a menor concentração de Al^{5+} , indicando que a sua estrutura de rede contém menor número de NBO's, quando comparada às demais composições. Este fato também pode ser atribuído ao seu teor superior de boro tetragonal atuando como formador de vidro, que aumenta assim a conectividade da rede. O preenchimento dos interstícios da rede de G2 pelos íons Nb^{5+} , em uma função análoga ao Ca^{2+} , também pode contribuir neste caso para a estabilização de NBO's. Esta hipótese explicaria a redução/variação da incorporação do cálcio nas composições obtidas (Tabela 6). Entretanto, maiores teores de nióbio adicionados podem possivelmente resultar na formação de uma nova rede de octaedros de NbO_6 distinta da matriz de silicato, conforme indicado pela tendência de aumento de conectividade entre os octaedros nos espectros de ^{93}Nb MAS-RMN de G6 para G8.

Complementando os estudos realizados por MAS-RMN, na Figura 19 são mostrados os espectros de FT-IR obtidos a partir das amostras resultantes das várias composições ensaiadas. Estas análises, juntamente com as demais técnicas de análise estrutural, complementam as informações sobre o impacto da adição do nióbio na rede.

Figura 19 - Espectros de FT-IR das composições G0 a G8.



Fonte: autor da tese.

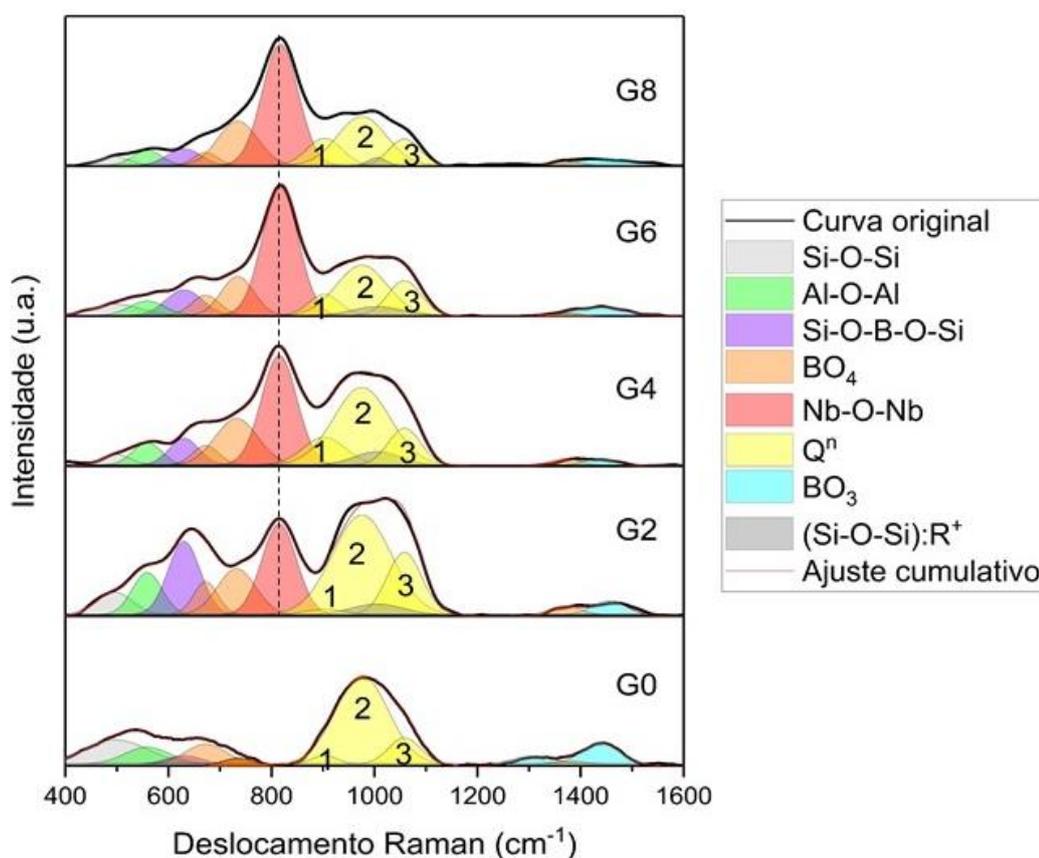
Observa-se (Figura 19) que todos os espectros exibem seis amplas bandas compreendidas no intervalo de 400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . A ausência de picos estreitos nos espectros indica a desordem estrutural devido a uma vasta distribuição de espécies Q^n ocorrendo nos vidros. Em torno de 490 cm^{-1} são observadas as assinaturas atribuídas ao modo de estiramento das ligações Si-O-Si nas unidades de tetraedros de SiO_4 . A participação do boro na rede está indicada pela assinatura em $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ e o boro segregado (BO_3 - BO_4) está indicado pela assinatura em torno de 1410 cm^{-1} . Na faixa entre 633 – 700 cm^{-1} também está compreendida a assinatura do estiramento das ligações Nb-O dos octaedros NbO_6 . Em torno de 720 cm^{-1} e 860 - 1100 cm^{-1} há a assinatura dos silicatos metálicos relacionados às interações de elementos como o Ca, Na e Al com a rede. A assinatura das espécies Q^1 ocorre em torno de 905 cm^{-1} , das espécies Q^2 em 950 cm^{-1} , Q^3 em torno de 1100 cm^{-1} e Q^4 em torno de 1210 cm^{-1} (MANARA et al., 2009; KOROLEVA et al., 2011; OSIPOV et al., 2013; NOVATSKI et al., 2009; NEUVILLE et al., 2006; UPENDER et al., 2017; ANDRADE et al., 1999).

Comparando o espectro de G0 com os espectros dos vidros G2, G4, G6 e G8 (Figura 19) são observados deslocamentos na posição média dos centros de algumas bandas. O centro da banda em torno de 1416 cm^{-1} (G0) se desloca para 1427 cm^{-1} (G2), para 1416 cm^{-1} (G4) e 1407 cm^{-1} (G6 e G8). Essas alterações indicam variações nas estruturas interconectadas de BO_3 e BO_4 , para as quais a contribuição da banda relacionada a BO_3 (1410 cm^{-1}) se mostra menor do que a banda de BO_4 (1427 cm^{-1}) para G2. A posição idêntica destas bandas relacionadas ao boro nos espectros de G0 e G4 indica que concentração das unidades BO_3 e BO_4 não se altera mesmo com a presença do Nb. G6 e G8 que exibem a banda com centro 1407 cm^{-1} e em 1023 cm^{-1} demonstram adaptações estruturais envolvendo o boro e maior concentração de unidades Q^3 . Com relação ao centro da banda em torno de 1219 cm^{-1} , o deslocamento ocorre somente para G2, indicando mudanças nos comprimentos das ligações Si-O nas estruturas Q^4 , em decorrência da maior concentração do boro tetraédrico atuando como formador para essa composição em comparação às demais. O centro da banda em torno de 1023 cm^{-1} (G0) se desloca para 1035 cm^{-1} (G2), para 1018 cm^{-1} (G4 e G6) e para 1023 cm^{-1} (G8). Tais alterações indicam a variação de concentração das unidades Q^3 nas composições. Desta forma, observa-se Q^3 em maior concentração para G2 e em menor concentração para G4. Similarmente, o deslocamento da banda com

centro médio de 930 cm^{-1} para 937 cm^{-1} é indicação clara de mudanças nas concentrações de espécies Q^1 e Q^2 , principalmente o decréscimo de espécies Q^2 . A banda com centro médio em 728 cm^{-1} , relacionada aos silicatos de metais, não apresenta deslocamento de seu centro, porém é mais acentuada para G4, podendo indicar maior interação do nióbio na rede para essa composição, em relação a G2, G6 e G8, certamente devido aos rearranjos em busca do equilíbrio termodinâmico.

Na Figura 20 são apresentados os espectros Raman obtidos a partir das composições G0, G2, G4, G6 e G8. Os espectros mostram três grupos distintos de energia, sendo um no intervalo entre $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, outro no intervalo de frequência entre $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e numa frequência mais alta entre $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Figura 20 - Espectros Raman das composições G0, G2, G4, G6 e G8, obtidos na temperatura ambiente.



Fonte: autor da tese.

Tais espectros correspondem respectivamente: às bandas relacionadas ao modo vibracional das ligações Si-O-Si (498 cm^{-1}), do estiramento das ligações Al-O-Al (560 cm^{-1}), das unidades borossilicatos Si-O-B-O-Si ou anéis de Danburite

(632 cm^{-1}), grupos tetraboratos BO_4 (674 cm^{-1}) e dos grupos diboratos BO_4 (736 cm^{-1}). Na região de média frequência são observadas bandas relacionadas ao estiramento de ligações Nb-O-Nb (~816 cm^{-1}), à unidade Q^1 (905 cm^{-1}), Q^2 (978 cm^{-1}), ao estiramento das ligações de oxigênios ponteantes dos tetraedros de SiO_4 associados aos íons K^+ , Na^+ e Ca^{2+} (Si-O-Si): R^+ (1008 cm^{-1}) e à unidade Q^3 (1061 cm^{-1}), não sendo observada a banda relacionada a Q^4 (1129 cm^{-1}). A região de alta frequência compreende as bandas relacionadas ao boro trigonal BO_3 (1295 e 1450 cm^{-1}) e ao estiramento das ligações mistas do tipo $\text{BO}_4\text{-BO}_3$ (1398 cm^{-1}) (MANARA et al, 2009; KOROLEVA et al, 2011; OSIPOV et al, 2013; NOVATSKI et al, 2009; NEUVILLE et al, 2006; UPENDER et al, 2017; ANDRADE et al, 1999; LÖNARTZ et al, 2019).

Ao comparar na Figura 20 o espectro de G0 (composição de referência) com os espectros das amostras de composição G2, G4, G6 e G8, são observadas alterações em diversas bandas. A presença do nióbio na estrutura parece alterar a banda principal dos tetraedros SiO_4 , distorcendo no que tange o ângulo das ligações Si-O-Si (498 cm^{-1}). Observa-se também que, para a composição G2, a banda em 632 cm^{-1} é muito mais intensa em relação aos espectros das demais composições. Este fato é resultado da maior concentração de unidades borossilicatos do tipo anéis de Danburite (Si-O-B-O-Si) para esta composição, anteriormente ilustrado na Figura 3 (f), o mesmo observado nas análises de FT-IR e MAS-RMN. A banda a 674 cm^{-1} , associada aos grupos tetraboratos, não foi sensível às modificações realizadas nos vidros contendo nióbio em comparação a G0. A banda a 736 cm^{-1} , associada aos grupos diboratos, se mostrou sensível às modificações causadas pela presença do Nb, tornando-se mais intensa nesses vidros quando comparada ao vidro referência (G0). Esta alteração indica que a presença de nióbio favorece a formação de grupos diboratos devido à interação entre os dois óxidos. Este fato, já discutido por BURNETT (1965) e por ANGELI (2012), é consequência da competição entre o boro e o nióbio para terem suas cargas residuais estabilizadas por cátions R^+ . À medida que menos sódio esteja disponível para estabilizar as unidades BO_x^+ , a formação de grupos diboratos pode ser favorecida por conter menor número de oxigênios não-ponteantes (Figura 3) e, portanto, menor carga residual a ser estabilizada. O surgimento e o aumento da banda a ~816 cm^{-1} , associada ao estiramento Nb-O-Nb, é consequência do aumento gradual da concentração de nióbio e da conectividade entre os octaedros

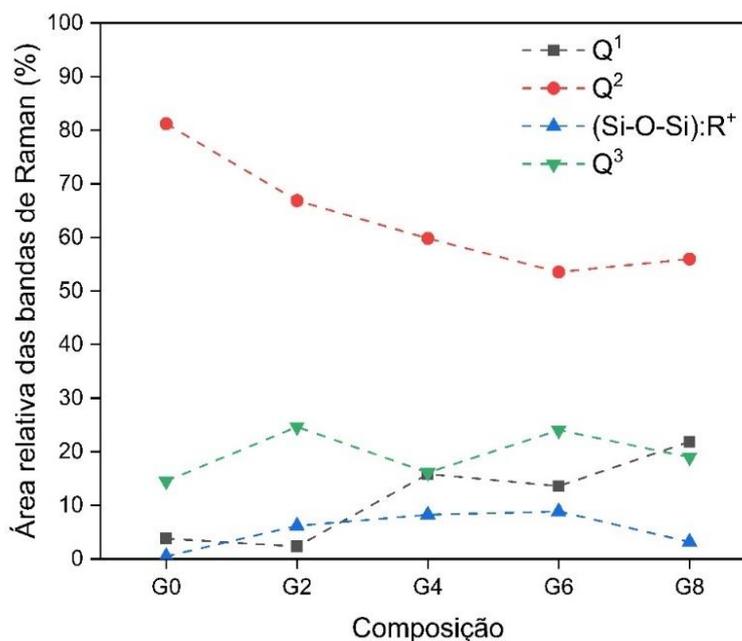
NbO_6 , esta última devido ao deslocamento da banda de 814 cm^{-1} no vidro G2 para 819 cm^{-1} no vidro G8, condizendo com a tendência apresentada anteriormente nos espectros de ^{93}Nb MAS-RMN. Este fato, de acordo com a literatura, pode ocorrer devido à diminuição da coordenação dos octaedros e da distância das ligações Nb-O, resultando no aumento da frequência de vibração (ANDRADE et al, 1999; UPENDER et al, 2017). Desta forma, é possível que a tendência observada de segregação do nióbio para G8 represente um limite de compatibilidade entre as duas redes vítreas: a da matriz predominantemente composta de sílica e a rede composta por nióbio. Tendo em vista que se busca a otimização da matriz por dispersão do nióbio na rede, uma possível separação de fases, quando muito acentuada, pode acarretar em interfaces de separação, influenciando a estabilidade do vidro e, portanto, os mecanismos de imobilização dos radionuclídeos, devido às diferenças de solubilidade destes nas distintas fases formadas.

As áreas relativas das bandas relacionadas às unidades Q^n são mostradas comparativamente na Figura 21. O impacto da presença do nióbio nos vidros se verifica na variação das áreas relativas (%) das bandas Q^1 , Q^2 , (Si-O-Si): R^+ e Q^3 . Destacam-se dois padrões: variação oposta entre Q^2 e (Si-O-Si): R^+ e entre Q^1 e Q^3 . Primeiramente, é observada a despolimerização das unidades Q^2 e o surgimento de estiramentos do tipo (Si-O-Si): R^+ , para os quais as variações exibem uma tendência compatível ao teor crescente de nióbio adicionado. Este fato sugere que a presença do nióbio na estrutura dos vidros pode ter causado o rompimento das unidades Q^2 , condizendo com as alterações para essas unidades observadas nas análises de FT-IR. Em consequência, há uma crescente interação dos íons Nb^{5+} com cátions R^+ associado aos tetraedros de SiO_4 nessas unidades, assim como indica o aumento da área relativa à banda de (Si-O-Si): R^+ de G0 a G6. Esta interação diminui para G8, o que pode ser consequência de uma separação mais acentuada da fase de nióbio para essa composição.

Comparando as alterações de Q^1 e Q^3 mostradas na Figura 21 com as das áreas relativas às bandas do boro, nos espectros de ^{11}B MAS-RMN (Figura 16), nota-se a similaridade de padrão, sendo que a área relativa de Q^3 aumenta/diminui juntamente com a do boro tetragonal BO_4 e a área de Q^1 com a do boro trigonal não-anelar (diboratos). Há, portanto, um aumento em Q^3 quando há mais boro tetragonal, e aumento de Q^1 quando há mais boro trigonal. Este fato ocorre porque

o boro tetragonal BO_4 , por atuar como formador, se associa às unidades Q^3 , e o boro trigonal BO_3 , o qual compõe a fase rica em boro e distinta da matriz de silicato, se associa às unidades Q^1 .

Figura 21 - Área relativa (%) das bandas após as respectivas deconvoluções dos espectros Raman.



Fonte: autor da tese.

Analisando a tendência de variações das unidades Q^n em relação a G0 (0% Nb), é possível observar que o vidro G2, para o qual o teor adicionado de Nb_2O_5 é menor (1,9 % em mol), exibe decréscimo de unidades Q^1 e Q^2 , e aumento de unidades Q^3 . Estas alterações indicam o aumento da polimerização da rede para essa composição, em relação a G0. Esta polimerização ocorre devido à maior atuação do boro como formador para essa composição, quando comparada a G0, e condiz com os resultados anteriormente observados nos espectros de FT-IR. O Nb com a função de modificador, é verificado para o vidro G4, (3,5 % em mol de Nb_2O_5) que apresenta um aumento de unidades Q^1 e um decréscimo de unidades Q^2 e Q^3 , indicando que a rede de G4 apresenta maior despolimerização quando comparada com os vidros das composições G0 e G2. O vidro G6 (5,6 % em mol de Nb_2O_5 adicionado) exibe decréscimo de unidades Q^1 e Q^2 , e aumento de unidades Q^3 . Estas variações indicam que G6 é o vidro cuja rede possui o maior grau de despolimerização, quando comparado a G0, G2 e G4, neste caso, o nióbio também atua como modificador no sistema. Para a composição G8, o aumento de Q^2 e Q^1

e o decréscimo de Q^3 torna evidente que a despolimerização da rede continua ao adicionar-se mais Nb ao sistema.

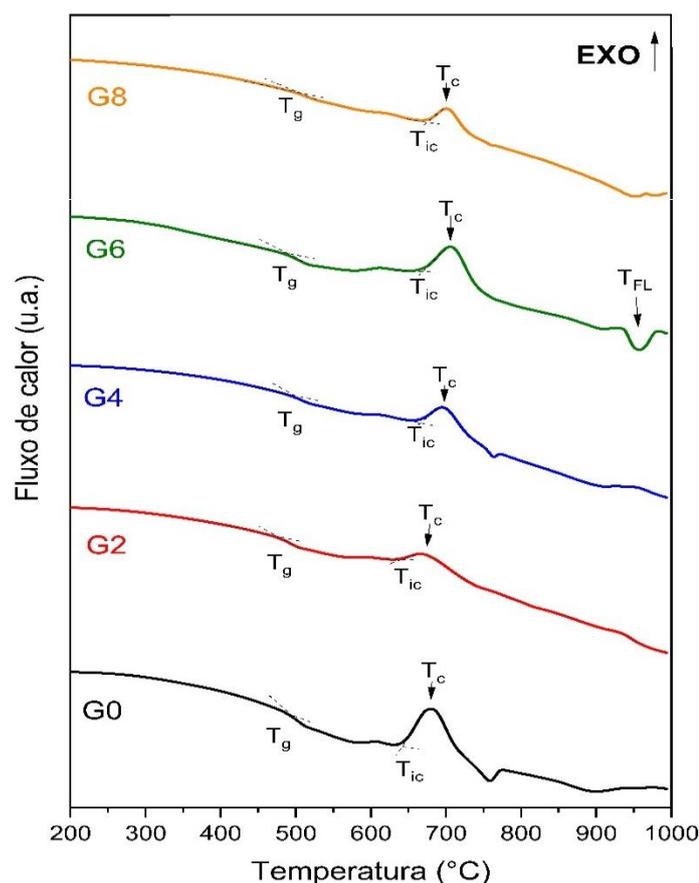
Os resultados de todas as análises espectrométricas são interessantes, pois mostram que a adição de até 7,8 % em mol de Nb_2O_5 aos vidros teve impacto razoável nas unidades da rede, porém a predominância de espécies Q^2 foi mantida para todas as composições (^{29}Si MAS-RMN), ou seja, o óxido apresenta altíssima estabilidade no sistema.

5.4 Comportamento térmico dos vidros

O comportamento térmico dos vidros durante o aquecimento até a temperatura de $900^\circ C$ foi avaliado utilizando-se a análise térmica diferencial (ATD). Na Figura 22 são apresentados os termogramas das análises de ATD indicando as temperaturas T_g , T_{ic} , T_c e T_{FL} . Observa-se (Figura 22) que a temperatura de transição vítrea T_g alterou para todas as composições. As composições G0, G4 e G6 apresentaram T_g muito próximas umas das outras. Dessa forma, a atuação do nióbio ainda que despolimerizando a cadeia, não parece interferir significativamente na transição vítrea para G4 e G6, e sim para G2 e G8. O vidro G2 apresentou T_g menor quando comparado aos demais, indicando a necessidade de menor energia para início de seu processo de relaxamento estrutural e fluência. Neste caso, o Nb interferiu nestes comportamentos porém ainda não se ajustou à rede. Dentre as muitas implicações da utilização do boro em vidros silicatos, uma delas é exatamente a redução da temperatura de fusão dos materiais de partida facilitando em algumas aplicações a produção industrial. Acompanhando os ensaios com o aumento da temperatura, observa-se na Figura 22 que o decréscimo da T_g para a composição G2 decorre devido ao alto teor relativo de boro, neste caso como formador na rede. Após a etapa de transição vítrea T_g , com o aumento da temperatura para todas as composições tem-se um evento exotérmico a $\approx 600^\circ C$, relacionado às adaptações estruturais, rearranjos comuns precursores ao início da cristalização para a maioria dos materiais vítreos. Nas temperaturas de início de cristalização T_{ic} e de máxima cristalização T_c observa-se um expressivo aumento para os vidros G0, G4 e G6, ilustrado na Figura 22. O deslocamento gradual destes eventos nos termogramas pode estar relacionado à atuação do nióbio na estrutura do vidro ao oferecer resistência à cristalização. Neste caso, o nióbio atua como modificador na rede interferindo no equilíbrio termodinâmico do

sistema com o aumento da temperatura, na qual a mobilidade e rearranjos são potencializados. Esta característica é particularmente interessante para uso em dispositivos nucleares como os imobilizadores, nos quais concomitantemente a integridade térmica e estrutural são alvo das mais rigorosas especificações.

Figura 22 - Termogramas obtidos na análise térmica diferencial (ATD) obtida a partir dos vidros G0 e Gx. T_g (transição vítrea), T_{ic} (início de cristalização), T_c (cristalização máxima) e T_{FL} (fluidez).



Fonte: autor da tese.

Nos termogramas relativos às composições G0 e G4 (Figura 22) é observado um pico endotérmico em torno de 760°C. Este evento, relacionado à história térmica, pode ser atribuído às adaptações estruturais termicamente induzidas, envolvendo as unidades BO_x . MÖNCKE (2015) observou que, durante o aquecimento de vidros boratos e borossilicatos, as unidades BO_4 preferencialmente se conectam às unidades BO_3 para formarem várias combinações, adaptando-se estruturalmente. Este fato, recebe o nome de “segunda anomalia do boro”. Ao analisar novamente os resultados de ^{11}B MAS-RMN (Figura 16), verifica-se que tanto a composição G0 quanto a G4 possuem concentrações de BO_3 e BO_4 muito similares entre si, o que pode diminuir a barreira energética para que ocorram as

adaptações estruturais para essas composições, em relação a G2, G6 e G8, para as quais o referido pico não é observado em seus termogramas. A alta concentração de unidades BO_3 encontrada na composição G4 se justifica pela diferença de 759°C e 763°C , quando comparado com as temperaturas dos picos endotérmicos para as composições G0 e G4, respectivamente. A diferença de temperatura também pode ser atribuída à maior estabilidade das unidades BO_3 em relação a BO_4 , para o caso da fase rica em boro. Por fim, outra característica apresentada por todas as composições e mais acentuada para composição G6 é a mudança de concavidade de seus termogramas relativa a um evento endotérmico relacionado a fluidez do material (T_{FL}) no intervalo de temperatura entre 860°C a 960°C . Tal evento é indício da dissolução dos cristais para a liquefação, e quando há dois vidros distintos, a formação destes líquidos também pode ocorrer em temperaturas distintas (diferentes capacidades caloríficas) (McCLANE et al., 2019). Esse fato evidencia distintas taxas de dissolução de cristais relacionadas ao teor adicionado de nióbio, sendo mais acentuado para a composição G6.

A estabilidade (ou resistência) à cristalização foi avaliada pelo parâmetro de Hrubý e os valores determinados são mostrados na Tabela 8. Verificou-se a tendência de aumento da estabilidade de 0,4 (G0) para 0,6 (G8), indicando que o nióbio, em composição controlada, se apresenta como um potencial candidato para uso em condições nas quais a formação de fases cristalinas na matriz imobilizadora deve ser evitada ou minimizada, sendo induzida pelo aquecimento decorrente da radiação emitida pelos radionuclídeos imobilizados.

Tabela 8 - Temperaturas determinadas a partir dos termogramas de ATD e o parâmetro K_{gl} calculado de resistência à devitrificação.

	G0	G2	G4	G6	G8
$T_g (\pm 2^\circ\text{C})$	485°C	474°C	487°C	485°C	504°C
$T_{\text{ic}} (\pm 2^\circ\text{C})$	640°C	637°C	662°C	670°C	673°C
$T_c (\pm 2^\circ\text{C})$	678°C	667°C	695°C	706°C	700°C
$T_{\text{FL}} (\pm 2^\circ\text{C})$	999°C	941°C	931°C	970°C	960°C
K_{gl}	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6

Fonte: autor da tese.

As micrografias dos corpos de prova resultantes dos ensaios de microscopia de estágio a quente, mostradas na Figura 23, registram as principais variações no perfil físico das amostras com o aumento da temperatura. Analisando as micrografias (Figura 23) observa-se que as composições G0 e G2 não apresentam os pontos de contração e amolecimento detectáveis pela técnica e fluem rapidamente na temperatura correspondente à formação de semiesfera (pontos de coalescência, abrandamento), o que mostra que essas composições possuem líquidos mais fortes, ou seja, maior viscosidade que G4, G6 e G8. Este comportamento pode ser explicado do ponto de vista do fator $(B/T-T_0)$ da Equação 7, na qual o curto intervalo de temperatura $T-T_0$ apresentado por G0 e G2 acarreta em maior energia de ativação do fluxo viscoso B e conseqüentemente maior viscosidade η .

Os rearranjos (ou readaptações) estruturais em um líquido super-resfriado são descritos pelo tempo (t) que pode ser de relaxação ou de retardamento, dependendo da propriedade avaliada, sendo relaxação para o caso da viscosidade medida durante o aquecimento (DONTH, 2001). Assim, observa-se que G4, G6 e G8 possuem tempo de relaxação estrutural menor que G0 e G2, o que explica a detecção das mudanças em seus corpos de prova, característica essa resultante de seus líquidos frágeis.

Com relação ao ponto de semiesfera, observa-se que G0, G4, G6 e G8 exibem formatos perfeitamente esféricos, exceto G2 que exhibe laterais retas, o que indica diferentes tensões relacionadas ao fluxo em resposta ao aumento de temperatura (SAINZ et al., 2011). Estruturalmente, a maior diferença de G2 em relação às demais composições é a sua maior concentração de boro tetragonal (BO_4). Considerando este fato, a diferente tensão do líquido de G2 em seu ponto de semiesfera condiz com a sua escassez de BO_3 e com sua maior concentração de BO_4 , pois a conectividade da fase vítrea do boro é menor quando há unidades BO_3 dispersas, e maior quando a concentração dessas unidades é alta o suficiente para que ocorram as mais diversas adaptações envolvendo BO_3 e BO_4 (BURNETT et al., 1968).

Com relação aos pontos de fluidez, observa-se que todas as composições contendo nióbio fluíram em temperaturas menores do que G0, sendo a menor para G2. Este fato é decorrência direta do desequilíbrio termodinâmico envolvendo todos os elementos atuando no sistema vítreo complexo, no qual a maior influência do

boro tetraédrico para G2 é um fator a mais para a fluidez do vidro dessa composição ocorrer em menor temperatura.

Figura 23 - Micrografias dos corpos de prova obtidas durante o ensaio de microscopia de estágio a quente contendo as transformações típicas dos vidros as10sociadas à viscosidade.

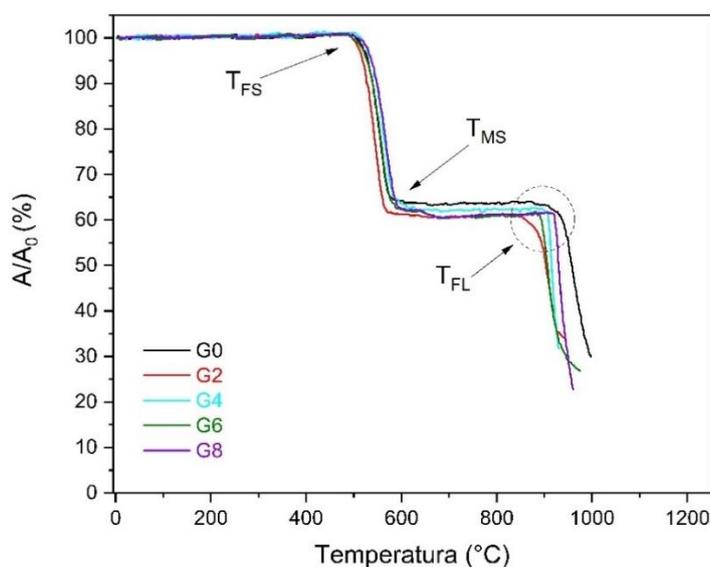
	Início	Ponto de contração (10^{10} dPas)	Ponto de amolecimento (10^6 - $10^{7,6}$ dPas)	Ponto de semi-esfera ($10^{4,2}$ - $10^{4,7}$ dPas)	Ponto de fluidez (10^3 - $10^{3,5}$ dPas)
G0	 4°C	 871°C	 890°C	 956°C	 999°C
G2	 7°C	 861°C	 870°C	 909°C	 941°C
G4	 15°C	 617°C	 683°C	 915°C	 931°C
G6	 5°C	 587°C	 649°C	 906°C	 970°C
G8	 7°C	 611°C	 659°C	 929°C	 960°C

Fonte: autor da tese.

Na Figura 24 são mostrados os gráficos do comportamento de variação da área com o aumento de temperatura plotados a partir dos dados registrados nos ensaios de microscopia de estágio a quente para as composições G0, G2, G4, G6 e G8. As temperaturas determinadas são mostradas na Tabela 9. Verifica-se (Figura 24) que as curvas de todas as composições não indicam mudanças dimensionais dos corpos de prova até a temperatura de aproximadamente 480°C. A partir desta temperatura algumas mudanças começam a ser observadas como o início de contração das amostras (T_{FS}) e uma redução de área até a contração máxima (T_{MS}), indicando o intervalo de temperatura no qual está compreendida a transição vítrea dos vidros. É interessante observar que a curva de G2 destaca-se

das demais, tanto na região de contração máxima (T_{MS}) quanto na região de fluidez (T_{FL}), devido principalmente ao seu maior teor de BO_4 em relação às demais composições, resultando em resposta diferenciada de eventos de contração com o aumento de temperatura.

Figura 24 - Retração dos corpos de prova em função da temperatura de aquecimento durante as análises de microscopia de estágio a quente. T_{FS} (início de contração), T_{MS} (temperatura de contração máxima) e T_{FL} (temperatura de fluidez).

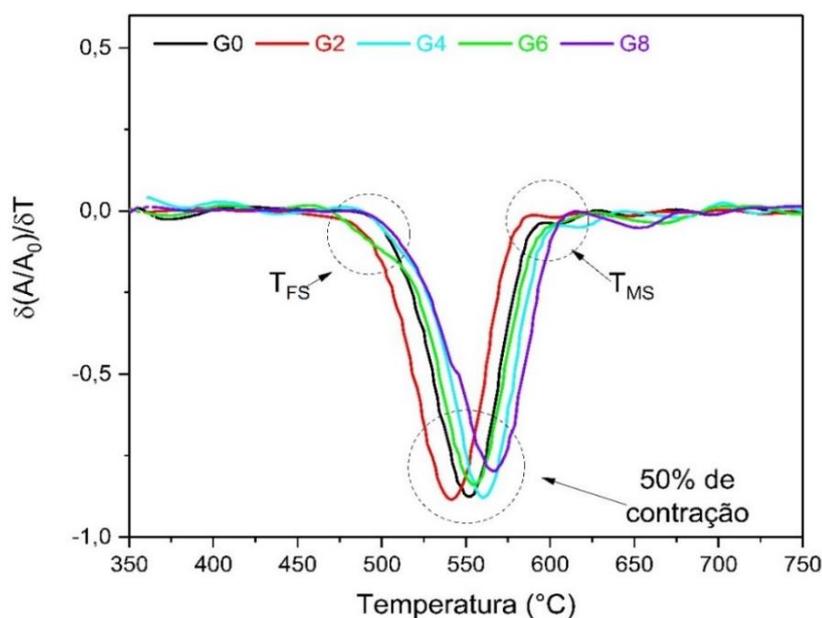


Fonte: autor da tese.

A análise das derivadas das curvas de variação de área mostradas na Figura 25 permite observar com melhor detalhe que as composições G0, G4 e G8 começam a contrair em temperaturas muito próximas (T_{FS}), porém a velocidade de contração (50% de contração e contração final T_{MS}) é diferente para cada composição. Os diferentes teores de nióbio nas composições demonstram influenciar a contração dos corpos de prova, apresentando um ligeiro aumento na temperatura de máxima contração (T_{MS}) (Tabela 9), o que ocorre devido às recombinações estruturais influenciadas pela distorção da rede e volume ocupado pelos octaedros de NbO_6 , em busca do equilíbrio termodinâmico. A composição G2 tem início de contração em temperatura menor que as demais, e G6 apresenta duplo estágio de contração inicial, um a 488°C e outro a 516°C, que podem estar relacionados à presença de distintas fases amorfas (oriundas de líquidos de composição distinta) ou a dois mecanismos distintos de sinterização/cristalização. De acordo com a literatura, diferentes estágios de retração em vidros são

indicações de separação de fases, ou seja, existência de redes vítreas distintas no material (STÁBILE et al., 2019).

Figura 25 - Derivada da variação de área (A/A_0) em função da temperatura.



Fonte: autor da tese.

De uma forma geral, observa-se que a introdução de nióbio alterou o comportamento de retração dos vidros, estando relacionado intrinsecamente com a despolimerização da rede observada anteriormente nas análises de RAMAN, FT-IR e MAS-RMN.

Tabela 9 - Fenômenos envolvendo os corpos de prova durante a microscopia de estágio a quente e suas temperaturas. T_{FS} (início de contração), T_{MS} (temperatura de contração máxima) e T_{FL} (temperatura de fluidez).

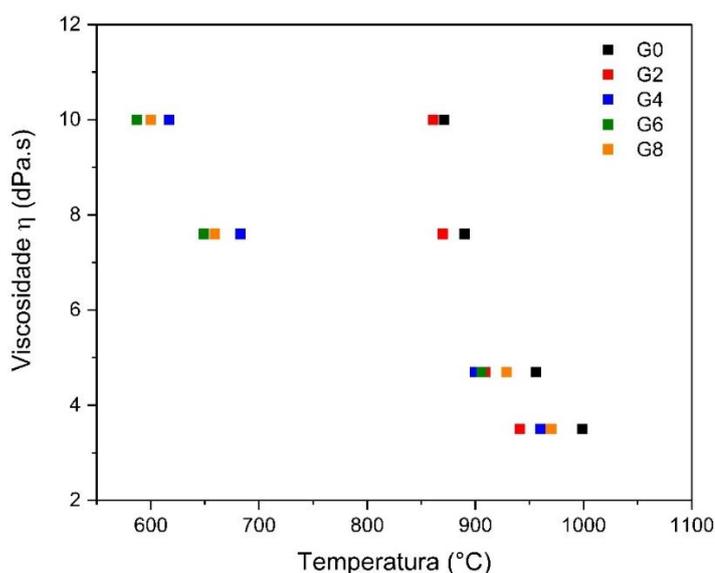
Temperatura	T_{FS} ($\pm 5^\circ\text{C}$)	T_{MS} ($\pm 5^\circ\text{C}$)	T_{FL} ($\pm 5^\circ\text{C}$)
G0	495°C	571°C	999°C
G2	489°C	565°C	941°C
G4	466°C	583°C	960°C
G6	488°C; 516°C	581°C	970°C
G8	529°C	592°C	960°C

Fonte: autor da tese.

Os pontos de viscosidade determinados nas análises de microscopia de estágio a quente (HSM) são mostrados na Figura 26. Analisando os pontos (Figura

26), verificou-se que as composições G0 e G2 resistem até temperaturas elevadas ($\approx 850^\circ\text{C}$) e depois fluem quase que catastróficamente, com pequena variação da temperatura. Já os vidros G4, G6 e G8 tem seu abrandecimento com aumento gradual até atingir o estado de fluência total nas temperaturas esperadas para a composição majoritária (G0) como os demais. Este fato demonstra ser resultado tanto da despolimerização da rede de Q^2 causada pela adição de nióbio, quanto da heterogeneidade composicional e/ou cristais no líquido, condizendo com as alterações nos termogramas de ATD que indicaram formação de fases cristalinas no intervalo de temperatura de 500°C a 900°C . Tal diminuição de viscosidade de G0 para G8 pode também ser consequência das variações observadas nos teores relativos de CaO e Al_2O_3 nas composições obtidas (FRX). Neste caso, o CaO pode influenciar a viscosidade por atuar diretamente nas posições contendo 2 NBO's, e o Al_2O_3 por ter dupla atuação: como formador (Al^{4+}) e como estabilizador de cargas (Al^{5+}), contribuindo para o decréscimo da viscosidade da rede, no caso da diminuição da concentração de ambos os óxidos. Esses resultados estão condizentes com as alterações estruturais anteriormente observadas (Raman, FT-IR, MAS-RMN) envolvendo a despolimerização da rede de Q^2 e também com as variações observadas (FRX) nos teores de cálcio e alumínio, que interferem diretamente no comportamento reológico do sistema nas temperaturas ensaiadas.

Figura 26 - Viscosidade em função da temperatura de aquecimento durante o ensaio de microscopia de estágio a quente.



Fonte: autor da tese.

Para McCLOY (2019), quando os pontos de viscosidade se ajustam perfeitamente aos parâmetros de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), o líquido pode apresentar um comportamento Newtoniano de viscosidade, o qual sugere não haver presença de cristalitos precipitados ou altos teores de fases distintas. Por outro lado, quando há dispersão nos ajustes da curva, há maior probabilidade de o comportamento viscoso não ser newtoniano, o que envolveria a interação de cristais no líquido e separações de fases. Além disso, como qualquer outro material, o comportamento reológico dos vidros é submetido à ação de agentes como a tensão resultante do peso da amostra, o efeito da temperatura atuando em uma mudança de estado e o ângulo de molhabilidade entre o vidro e o substrato de alumina utilizado nos ensaios. McCLANE (2019) observou que a difusão e formação de cristais de nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), recorrente durante os processos de vitrificação de rejeitos radioativos de alta atividade (HLW), é inversamente proporcional à viscosidade, podendo ser controlada pela conectividade estrutural da rede vítrea. Entretanto, líquidos muito fortes (viscosos) dificultam a solubilidade dos radionuclídeos a serem imobilizados, além de requerer maiores temperaturas de fusão, o que para o processo em escala industrial significa maiores custos. PUIG (2014) observou que no vidro R7T7, uma das composições usadas para a imobilização de rejeitos radioativos em vidros, a ocorrência de dispersões de Pd e Ru não dissolvidos no líquido comprometem o comportamento reológico do fluido, aumentando sua viscosidade e interferindo no processo de vitrificação.

A introdução do nióbio nos vidros para a aplicação nuclear de imobilização de rejeitos radioativos se torna assim um processo potencialmente viável devido a sua contribuição para a redução da viscosidade da matriz, específica para esta composição, facilitando os mecanismos de imobilização dos radionuclídeos.

5.5 Densidade e volume molar

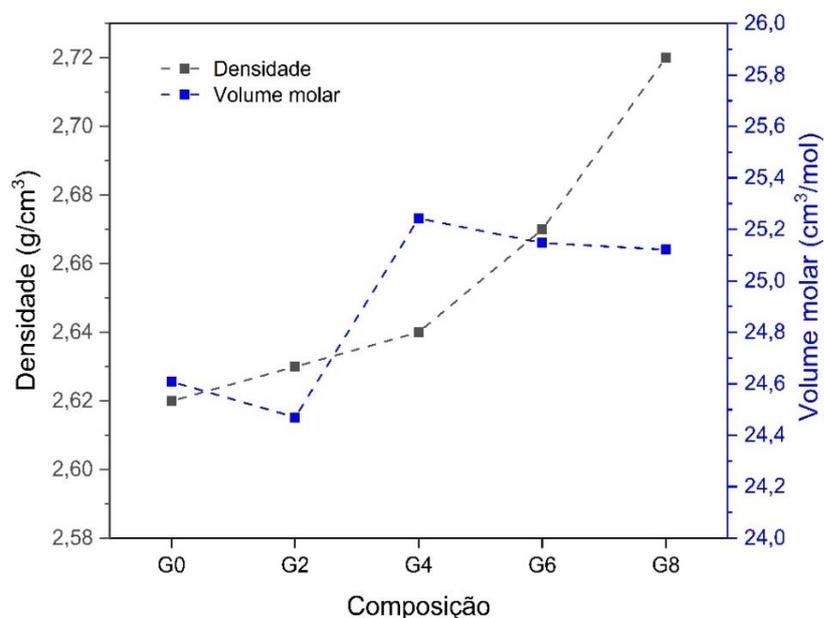
A densidade dos vidros, determinada empregando-se o princípio de Arquimedes, foi utilizada para o cálculo do volume molar V_m . Os resultados foram plotados no gráfico mostrado na Figura 27. Conforme já mencionado anteriormente, o volume molar fornece informações sobre a conectividade da rede e a concentração de NBO's (BERKEMEIER et al., 2005; MASUNO et al, 2014). Analisando o gráfico contido na Figura 27 observa-se que o volume molar não exibiu para todas as composições o comportamento inverso ao da densidade,

reduzindo para G2, aumentando para G4 e reduzindo novamente para G6 e G8. Ao analisar o comportamento de G2 e G6, infere-se comparativamente, que o número de NBO's nestas composições é menor do que o apresentado para G0 e G4, e que mesmo com a presença volumosa do nióbio, ocorre a compactação de suas redes. UPENDER (2017) ao estudar vidros pertencentes ao sistema WO_3 - GeO_2 - TeO_2 variando o teor de óxido modificador de 5% a 30% em mol, verificou que alterações no volume molar se relacionaram com mudanças no espaçamento interatômico, que aumentam/diminuem a força das ligações da rede e podem resultar em compactação ou expansão. RUENGSR (2012), ao estudar a adição de 2% a 10% em mol de TiO_2 a vidros borossilicatos soda-cal, observou que independentemente do aumento da densidade, o comportamento do volume molar variou, aumentando quando NBO's são criados na rede devido à interação do TiO_2 e diminuindo quando adaptações estruturais envolvendo o óxido reduzem a concentração de NBO's. ZHANG (2019) observou que o volume molar de vidros alumino-borossilicatos variou ao introduzir de 0,5 % a 3,0% em mol de Y_2O_3 , diminuindo em teores menores devido à compactação da rede, mas que maiores teores adicionados resultaram no aumento do volume molar devido ao maior raio iônico do Y^{3+} . Nos nossos vidros, a similaridade entre as concentrações de unidades Q^3 para ambas as composições G0 e G4 demonstra então ter papel primordial na compactação da rede, envolvendo as unidades de boro. Analogamente a esses resultados encontrados na literatura, o maior volume molar apresentado por G4 em relação a G6 demonstra ser função tanto da sua menor concentração de unidades de boro tetragonal na rede quanto da atuação do nióbio nos interstícios de G4. Como consequência, o aumento da concentração de octaedros de NbO_6 nos interstícios e a despolimerização de G6 e G8 implicam no decréscimo do volume molar destas composições.

A presença do nióbio na estrutura dos vidros, portanto, causa alterações volumétricas e de densidade devido à criação de NBO's e também ao seu raio iônico e volume dos octaedros de NbO_6 ocupando os interstícios da rede. Tendo em vista a aplicação para imobilização de RR, a escolha da composição mais adequada dependerá fortemente da solubilidade dos RR. Destacam-se dois fatores: matrizes com rede vítrea muito densa apresentam mais resistência ao

encapsulamento de elementos insolúveis; a presença de um grande número de NBO's pode facilitar a dispersão de RR solúveis.

Figura 27 - Densidade real e volume molar em função da composição química dos vidros.



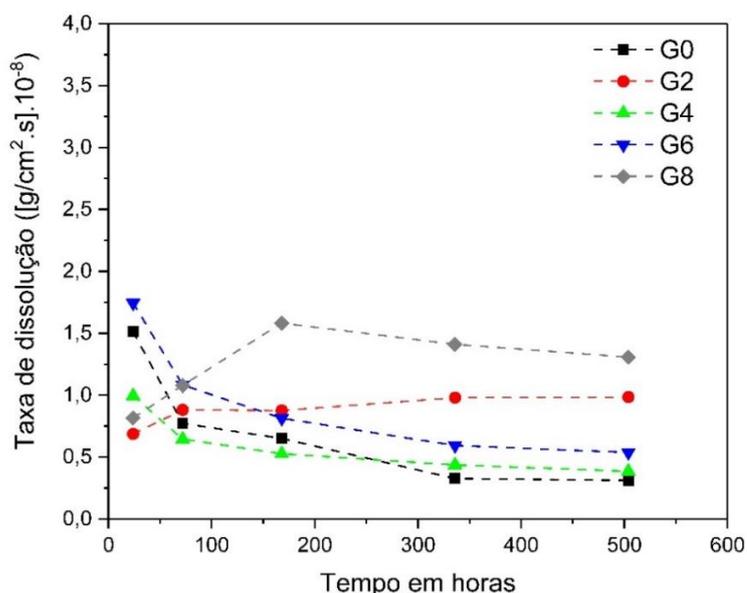
Fonte: autor da tese.

5.6 Resistência química

Os resultados dos ensaios de resistência hidrolítica são apresentados nas Figuras 28 - 30. Na Figura 28, nota-se que as composições G0, G4 e G6 apresentaram um comportamento de dissolução decrescente, no qual se apresenta uma alta taxa de ataque nas primeiras 100 horas de ensaio e, posteriormente o processo continua, porém, com menor velocidade até atingir a estabilidade no tempo de ensaio de 500 horas ($0,3 \times 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $0,4 \times 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e $0,5 \times 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, respectivamente). Entretanto, para as amostras das composições G2 e G8 observa-se um comportamento distinto das demais com aumento expressivo da taxa de dissolução nas primeiras 100h de ataque, demonstrando dois pontos de desestabilização da rede nos quais a extração alcalina foi afetada pela presença do Nb. Este fato indica que a dissolução de G2 e G8 é contínua ou frequentemente retomada durante o ensaio, e os vidros atingem taxas maiores ($1,0$ e $1,3 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) a 500h de ensaio. Estruturalmente G2 possui superior concentração de unidades borossilicatos atuando como formadoras na rede, em relação aos demais vidros, o que juntamente com a desestabilização provocada pelo Nb, resultou em menor

resistência química pois, o boro é reconhecidamente solúvel em meio aquoso, com o qual forma o ácido bórico H_3BO_3 , tornando assim a sua remoção da rede do vidro termodinamicamente favorável (NAVARRO, 2003; KAPOOR et al., 2018; PIOVESAN et al., 2018).

Figura 28 - Resistência hidrolítica dos vidros G0, G2, G4, G6 e G8 em função do tempo de ataque.



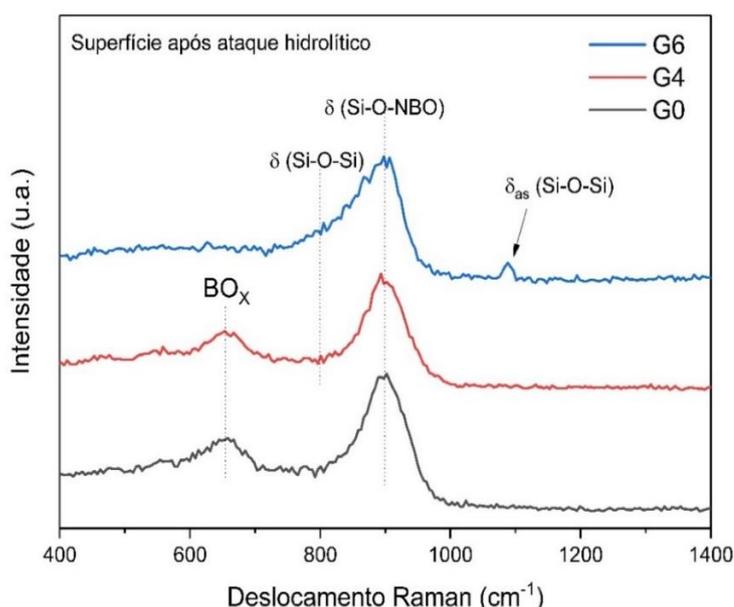
Fonte: autor da tese.

Em adição, G2 apresentou transição vítrea em menor temperatura quando comparado com as demais composições, sendo que um percentual maior de boro faz ponte entre os tetraedros Q^3 , o que já denota uma rede mais fraca e mais suscetível ao rompimento. Para a composição G8, que contém alto teor de nióbio (7,8 % em mol), o comportamento de dissolução pode ser decorrente de dois fatores: (1) o alto grau de despolimerização da rede para essa composição e (2) o possível aumento dos canais de percolação entre as cadeias de tetraedros de SiO_4 , favorecendo o ataque hidrolítico em sítios contendo NBO's, devido ao volume dos octaedros de NbO_6 , que ao segregarem para formar a sub-rede de nióbio, distorcem excessivamente a rede de SiO_4 . No caso de G4 e G6, o comportamento de dissolução apresentado é interessante, pois ambas as composições apresentaram baixa viscosidade, e alto grau de despolimerização da rede de Q^2 . Todavia, a taxa de dissolução de ambas reduziu satisfatoriamente, atingindo a estabilidade no tempo previsto, sendo a taxa inicial de dissolução de G4 menor do que para G0. Esses comportamentos são indícios da contribuição do nióbio na

resistência química, mesmo despolimerizando a rede de Q^2 . Possivelmente, devido à estabilidade dos octaedros de NbO_6 interagindo fortemente com cátions R^+ na estrutura, quando em concentrações de até 5,6% em mol, o óxido contribuiu para o decréscimo da solubilidade em meio aquoso para G4 e G6. A sua localização nos interstícios sem a distorção acentuada da rede pode ter dificultado os processos de extração de íons R^+ e R^{2+} , sendo uma barreira nos canais de transporte de água na camada de gel, e dificultando a hidrólise da rede de Q^2 . NAKASHIMA (2019) realizou a síntese de $NaNbO_6$ partindo da hidrólise de Nb metálico para obtenção de Nb_2O_5 , o qual em seguida formou o precipitado (ou fase cristalina) $NaNbO_6$ via processo solvotérmico, observando que os cristais se formaram devido à baixa solubilidade no meio aquoso utilizado como solvente. Dessa forma, tem-se uma atuação máxima do nióbio nesse comportamento quando este se encontra disperso nos interstícios da rede. Verificou-se que a adição de Nb aos vidros quanto à resistência química possui um fator limitante nos teores de 4-8 %: teores elevados como o do vidro G8 resultam em comportamento irregular de dissolução, sendo adequados para a aplicação nuclear, portanto, os vidros G4 e G6.

Na Figura 29 são mostrados os espectros de Raman obtidos a partir da superfície das amostras dos vidros G0, G4 e G6 após o ensaio de ataque hidrolítico durante 500 horas.

Figura 29 - Espectros Raman da superfície dos vidros G0, G4 e G6 após o ensaio de ataque hidrolítico.



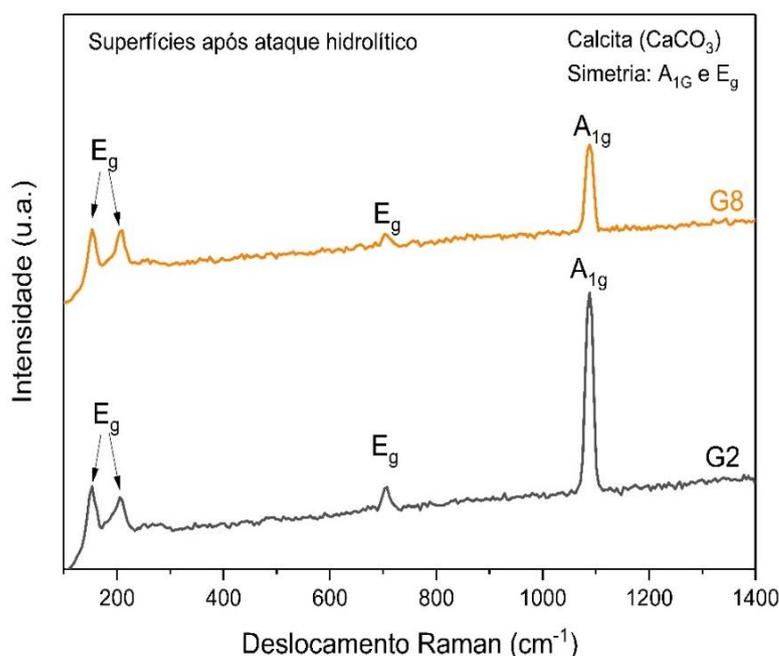
Fonte: autor da tese.

Observa-se que todas as composições ensaiadas apresentam uma ampla banda centrada em 900 cm^{-1} , que é atribuída a presença da sílica amorfa hidrolisada (Si-O-NBO). A supersaturação de sílica amorfa na superfície promove a formação de núcleos locais de hidroxilas, que crescem, formando agregados, constituindo uma camada protetora em forma de gel, que se desprende ao tornar-se muito espessa (GEISLER et al. 2015). Nos espectros relativos aos vidros G0 e G4 a presença das unidades de BO_4 (650 cm^{-1}) indicam que essas espécies podem ter sido removidas durante o ataque e permanecendo retidas na camada de gel em análise. Este fato ocorre devido à variedade do tamanho das partículas que constitui a camada de sílica amorfa, pois a água molecular e cátions liberados na corrosão potencialmente podem ser retidos nos interstícios dessa camada. No espectro de G6 é observado o alargamento da banda em 900 cm^{-1} possivelmente como consequência da contribuição da banda a 800 cm^{-1} que é relacionada as vibrações simétricas dos aglomerados de sílica hidrofílica não reativa, e o pequeno pico em 1097 cm^{-1} é atribuído as vibrações assimétricas dos referidos aglomerados não reativos. Durante a corrosão, a perda de elementos constituintes do vidro pode ser reduzida à medida que a camada protetora aumenta, atingido uma espessura tal que o transporte de água e espécies dissolvidas através dessa camada se torna mais lento do que a dissolução do vidro e consequente deposição de sílica amorfa (GEISLER et al. 2015).

Observa-se ainda na Figura 29, no espectro do vidro G6, uma redução relativa na intensidade da banda relacionada às unidades de boro, apresentando apenas na superfície o gel de sílica amorfa. Neste resultado o desaparecimento do boro retido na camada de gel condiz com a diminuição da solubilidade do vidro, uma vez que juntamente com o sódio e o cálcio, o boro é um dos elementos extraídos da rede no processo de dissolução. Assim, observa-se que a presença de até 5,6 % em mol de nióbio na rede pode fornecer maior resistência aos processos difusivos de extração de elementos constituintes dos vidros como o boro, pois a ocorrência das bandas simétricas e não simétricas dos aglomerados de sílica sem NBO's (Si-O-Si), no vidro G6, indica a menor reatividade da superfície de sua camada de gel. Resultados similares foram observados por KAPOOR (2018) no qual houve a redução da dissolução de vidros aluminoboratos mediante adição de mais alumina, constatada pela ausência do boro retido na camada de gel pós ataque em meio aquoso.

Os espectros Raman da superfície dos vidros G2 e G8 após o ataque hidrolítico são mostrados na Figura 30. São observados quatro picos: os três primeiros, em 157 cm^{-1} , 205 cm^{-1} e 700 cm^{-1} são atribuídos ao modo vibracional E_g e o pico em 1090 cm^{-1} ao modo vibracional A_{1g} da calcita (CaCO_3) (BOUAKKAZ et al., 2015). Este resultado difere-se do apresentado por G0, G4 e G6, mostrados na Figura 29, e indica a cristalização desse composto na superfície dos vidros G2 e G8 como consequência do processo de corrosão. Desta forma, a precipitação da calcita (CaCO_3) somente na superfície de G2 e G8 mostra que esse processo se favorece por uma rede com menor força de ligação (G2), e também para a rede vítrea demasiadamente distorcida e com canais de percolação potencialmente estendidos (G8). A supersaturação de íons Ca^{2+} na solução de ataque é mais uma forte indicação de que o nióbio atua em substituição de parte do cálcio na rede, condizendo com o menor teor de CaO incorporado de G0 a G6 (FRX). A ocorrência da corrosão diferenciada para G2 e G8 mostra que o processo de dissolução desses vidros pode ter sido constantemente retomado, possivelmente devido ao desprendimento da camada protetora, por conta da precipitação dos cristais de CaCO_3 .

Figura 30 - Espectros Raman da superfície do vidro G2 e G8 após o ensaio de ataque hidrolítico.



Fonte: autor da tese.

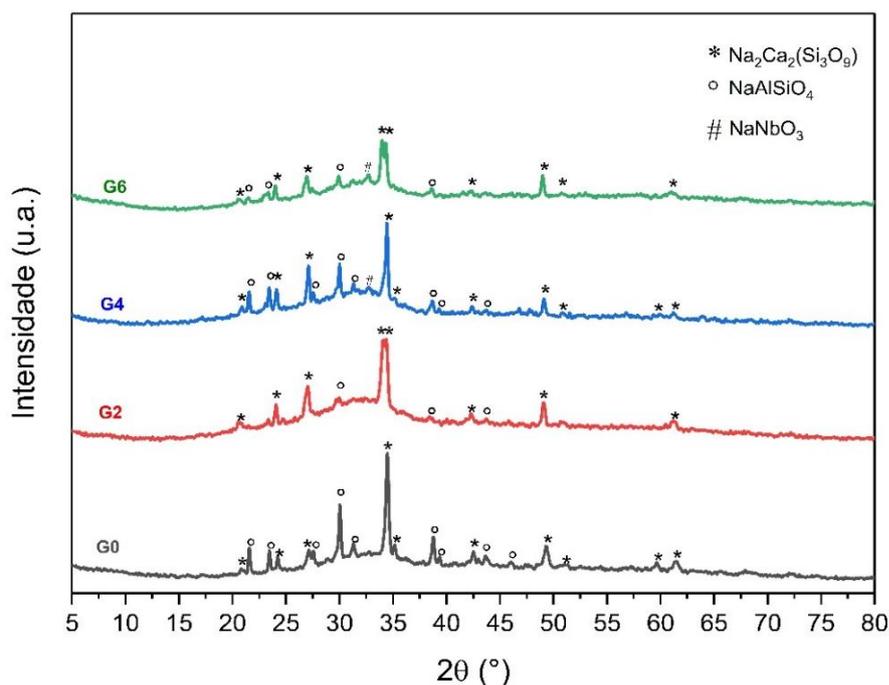
MCCLOUGHLIN (2016), observou durante a corrosão de vidros soda-cal e silicatos contendo potássio e cálcio, que cristais de calcita cresceram de forma aleatória, criando canais de percolação para o meio líquido, facilitando a remoção da camada de gel protetora da superfície dos vidros atacados. É interessante observar que mesmo ocorrendo a dissolução de G2 e G8, somente a calcita foi encontrada depositada na superfície, indicando que a solução de ataque pode não ter se saturado de íons Na^+ mesmo com a temperatura da solução de 90°C . Caso contrário, compostos como a analcita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) poderiam se formar na superfície do vidro após o ataque hidrolítico. ABDELOUAS (2013) observou em estudos envolvendo a corrosão de vidros borossilicatos a precipitação da calcita na superfície após a corrosão, sempre em baixas temperaturas (em torno de 35°C), e a formação de compostos como a analcita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é a nefelina hidratada, em temperaturas próximas a 100°C . BOUAKKAZ (2015), estudando a hidratação a 35°C durante 269 dias do vidro borossilicato imobilizador de rejeitos radioativos SON68, também observou a formação de cristais de calcita como subproduto da reação de corrosão, no qual a fonte de carbono pode ter sido tanto o ar como carbonatos dissolvidos na matriz vítrea. Em estudos de corrosão em imersão parcial do vidro borossilicato ISG (International Simple Glass), referência internacional para a imobilização de rejeitos radioativos, CHINNAM (2018) observou após 7 semanas de ensaio a 90°C , que precipitados ricos em Ca como o CaCO_3 se formaram na superfície do vidro. Os autores verificaram que a precipitação ocorreu devido à diferença entre a carga elétrica da superfície do vidro e a solução, induzindo a supersaturação de Ca^+ no meio líquido, o que levou à formação dos referidos precipitados mediante o contato com o ar após a secagem da superfície.

Tendo em vista o excelente desempenho mediante a corrosão em meio aquoso para as composições G4 e G6, e visando investigar com quais cátions (R^+ ou R^{2+}) o nióbio interage nos interstícios da rede, foram realizados os tratamentos térmicos das composições G0, G2, G4 e G6. Conforme já mencionado, as estruturas cristalizadas representam o crescimento das ordenações de curto alcance da fase vítrea, precursoras dos arranjos para formação das fases cristalinas inerentes ao sistema.

5.7 Acompanhamento de fases cristalinas formadas durante os tratamentos térmicos.

Para complementar os resultados envolvendo os fenômenos observados nas análises térmicas e, com base nestes dados, identificar as possíveis fases cristalinas formadas, as amostras dos vidros foram submetidas a tratamentos térmicos a 500°C e 700°C por 4 horas, cujos espectros resultantes das análises por DRX após os tratamentos térmicos são apresentados nas Figuras 31 e 32. As fases predominantes após os tratamentos em ambas as temperaturas para todas as composições estudadas foram silicato de sodo-cálcico (Alta Combeita) $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$ (JCPDS 78-1650), nefelina NaAlSiO_4 (JCPDS 83-2372) e niobato de sódio NaNbO_3 (JCPDS 74-2437). Tais fases, entretanto, variam de intensidade relativa para cada amostra, além da fase amorfa remanescente para o caso do tratamento a 500°C (Figura 31). É interessante observar na Figura 31 que a fase referente ao NaNbO_3 apresentou picos com baixa intensidade mesmo para as composições para as quais o teor de nióbio adicionado foi maior (G6), o que pode indicar a resistência térmica desse composto neste intervalo de temperatura, condizendo com o aumento da estabilidade térmica observada nas análises de ATD.

Figura 31 - Espectrogramas de difração de raios X dos vidros G0, G2, G4 e G6, obtidos após tratamentos térmicos ao ar a 500°C durante 4h.



Fonte: autor da tese.

Resultados similares foram observados por ZHENG (2016) ao estudar a cristalização de vitrocerâmicos pertencentes ao sistema $K_2O-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2-B_2O_3$, nos quais a fase antiferroelétrica $NaNbO_3$ apresentou alta resistência à cristalização, formando-se apenas após cuidadoso e longo tratamento térmico a ($700^\circ C/1h + 900^\circ C/4h$). A formação do silicato sodo-cálcico ocorre facilmente, como se pode observar em todos os vidros ensaiados e em ambas as temperaturas de tratamento, uma vez que estes já se encontram interligados na rede do vidro e têm grande afinidade química. Já o niobato de sódio, por sua vez, é mais presente nos vidros tratados em temperaturas da ordem de $700^\circ C$, e ocorre em proporções de acordo com a concentração de óxido de nióbio adicionado na composição dos vidros.

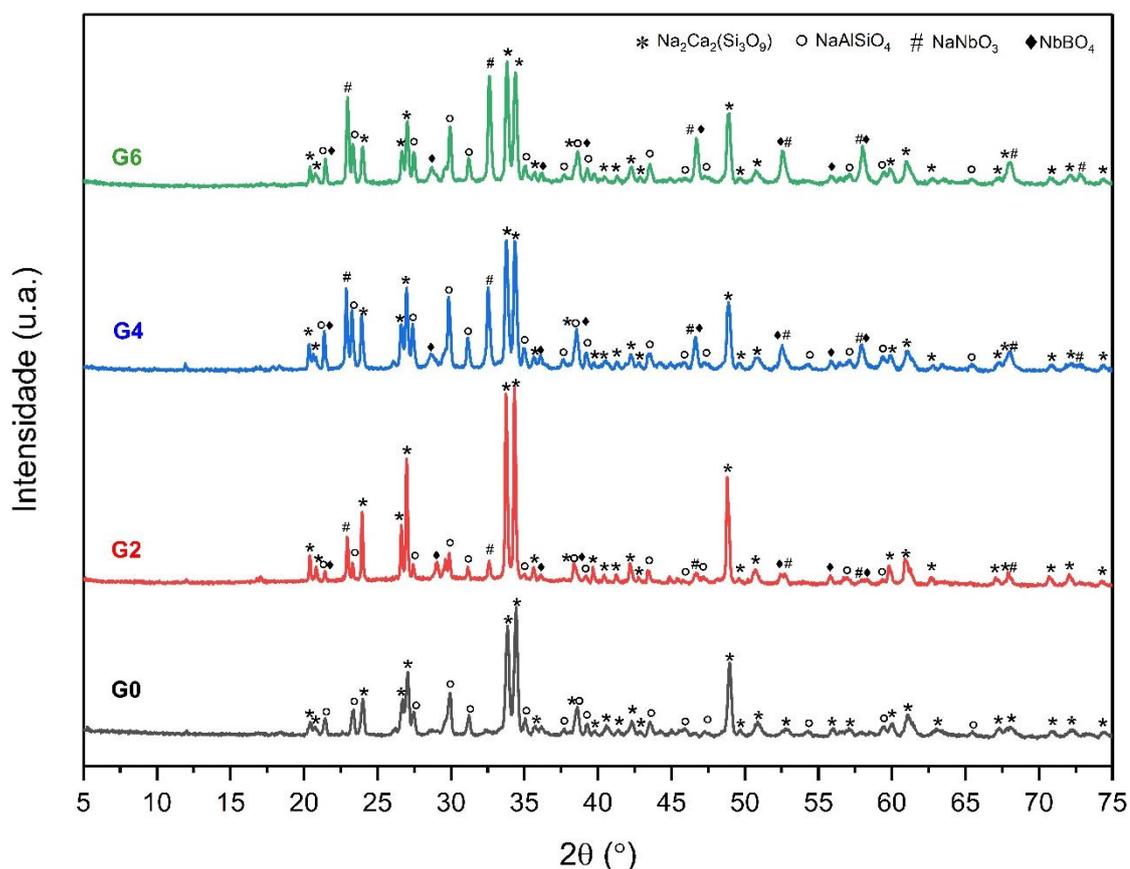
Comparando os espectrogramas de raios X dos tratamentos térmicos realizados a $500^\circ C$ durante 4h mostrados na Figura 31, observa-se também a presença de um halo amorfo em meio aos picos cristalinos. Nota-se uma tendência de decréscimo da intensidade relativa dos picos de G2 a G6. Tal decréscimo pode ser reflexo da formação concorrente de cristais e do efeito da difusão destas espécies para se formarem buscando um maior equilíbrio na energia interna do sistema, conforme já observado nos termogramas das análises térmicas diferenciais (ATD), pelo evento exotérmico logo após a T_g . É possível também que o nióbio contribua para esse evento, proporcionalmente ao teor presente nas composições. Resultados similares foram obtidos por PÉRCIO (2015), ao adicionar os agentes nucleantes TiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 e Nb_2O_5 para estudar os parâmetros de estabilidade térmica (S) de vidros pertencentes ao sistema $SiO_2-BaO-Li_2O$, sendo observado que tanto o ZrO_2 como o Nb_2O_5 aumentaram a estabilidade dos vidros quando adicionados em teores de 2,1 % em mol. É possível notar também que a fase nefelina ($NaAlSi_3O_8$) possui picos menos acentuados nas composições G2 e G6, em comparação com G4 e G0. Estudos têm demonstrado que vidros borossilicatos com alto teor de B_2O_3 são mais eficientes na inibição da cristalização da nefelina durante a vitrificação de rejeitos radioativos, devido à redução da atividade do sódio no líquido, prevenindo sua reação deste com a alumina. A redução na concentração do sódio na rede de silicato altera o fator chamado “discriminador de nefelina” (DN), no qual a concentração (% em massa) $SiO_2/(SiO_2+Na_2O+Al_2O_3) > 0,62$ resulta em vidros que não cristalizam nefelina durante o processo de vitrificação dos RR (FOX et al., 2008). Para McCLOY (2015),

se NBO's forem criados devido à segregação do boro, as regiões contendo as ligações Na-O-Al-O-Si ficarão mais reativas, diminuindo o controle da cristalização da nefelina, pois tal segregação reduz a interação do boro nos sítios contendo estas ligações. Desta forma, analogamente à tendência observada com o boro por McCLOY (2015), os nossos resultados sugerem que o nióbio, devido à sua forte interação com o sódio para formar o NaNbO_3 , como comprovado nos espectros de DRX, pode ter dificultado a formação da fase da nefelina nos tratamentos térmicos a 500°C (Figura 31) para as composições na ordem $G2 > G6 > G4$. O fator DN calculado a partir da composição química (% em massa) obtido para as amostras foi de 0.57 para o vidro G0, 0.59 para G2, 0.55 para G4 e 0.57 para G6. O valor determinado para G2 condiz com a baixa cristalização da nefelina para essa composição, mas não explica o comportamento similar exibido para o vidro G6, que apresentou DN idêntico a G0. Deste modo, a hipótese de que o nióbio possa retardar ou suprimir a cristalização da nefelina em baixas temperaturas se torna ainda mais fundamentada, pois dado o seu valor de DN, esperaria-se que a cristalização da nefelina a 500°C na composição G6 ocorresse da mesma forma que para G0.

Na Figura 32, na qual são mostrados os espectrogramas de raios X obtidos após tratamento térmico a 700°C por 4h, observa-se que a composição G2 também exhibe os picos da fase nefelina com menor intensidade relativa do que as demais composições, mostrando que a concentração entre os óxidos formadores e o sódio (fator DN) é o que realmente influencia neste comportamento. Alterações nos padrões dos picos a $33,8^\circ$ e a $34,7^\circ$ podem ser observadas nos espectros relativos às composições G0 e G6, indicando alterações nas estruturas de ordenamento de curto alcance, devido ao desequilíbrio termodinâmico do sistema ao variar o teor de nióbio nas composições. OHSATO (1986) reporta que na estrutura cristalina da alta combeíta, os átomos de Ca são distribuídos em 4 locais distintos, interagindo com diferentes números de oxigênios, e que as mudanças na distribuição dos cátions pela substituição do tipo $\text{Ca} \leftrightarrow 2\text{Na}$ geram vacâncias e distorções nos anéis da rede de silicato. Foram identificados os picos referentes ao composto NbBO_4 (JCPDS 48-1783) a partir das composições contendo nióbio. A formação desta fase durante a cristalização indica, portanto, a interação do nióbio com o boro na rede vítrea, o que levou à formação dos grupos diboratos, como anteriormente observado nas análises espectrométricas. Em ambos os tratamentos, as fases

formadas com o nióbio mostram a boa retenção e estabilidade do óxido na rede vítrea. Esses resultados são importantes e promissores, pois embora haja na literatura atualmente muitas pesquisas envolvendo a vitrificação de HLW, ainda não são encontrados estudos relacionando o uso do nióbio em matrizes para essa aplicação. O aumento da resistência à cristalização da matriz com a adição do nióbio poderá resultar em vidros com superior aplicabilidade ao processo de vitrificação, principalmente devido ao aquecimento da matriz (podendo atingir $\approx 350^\circ\text{C}$) decorrente da radiação emitida pelos RR (McCLOY et al., 2015; DESHKAR et al., 2018).

Figura 32 - Espectrogramas de difração de raios X dos vidros obtidos após tratamentos térmicos ao ar a 700°C por 4h.



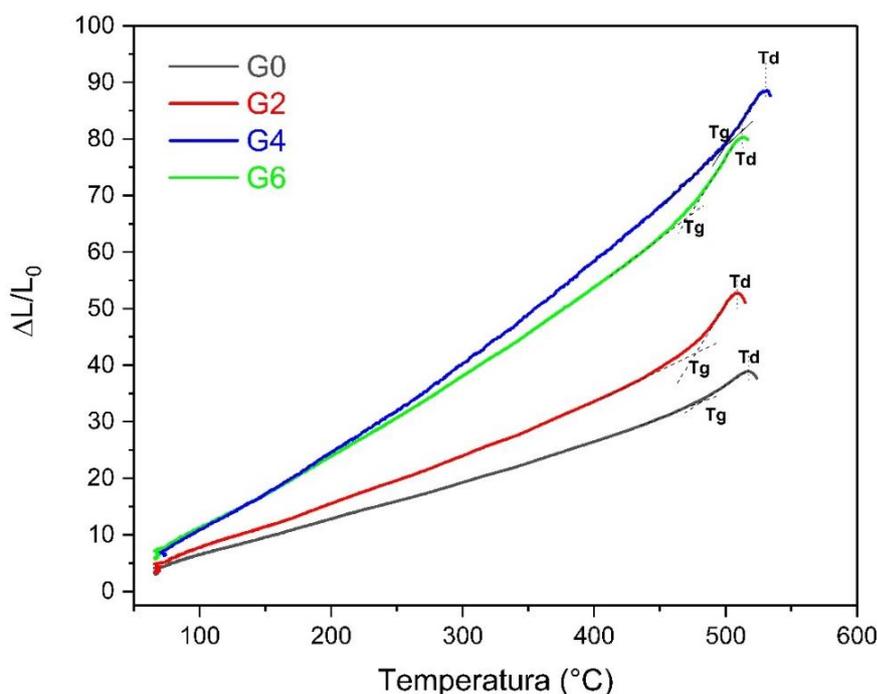
Fonte: autor da tese.

5.8 Comportamento termodilatométrico

A expansão térmica dos vidros foi avaliada por ensaios de dilatométrica (DIL) e os resultados de dilatação linear e do coeficiente de expansão térmica e temperaturas críticas são mostrados nas Figuras 33 e 34. Analisando as curvas

obtidas por dilatometria (DIL) (Figura 33) observam-se duas classes de comportamento de expansão com a temperatura: a similaridade de dilatação entre G0 e G2 e entre G4 e G6. A expansão térmica das amostras apresenta um comportamento associável aos observados nos ensaios de microscopia de estágio a quente, pois os vidros com maior teor de Nb_2O_5 e menos viscosos apresentaram os maiores coeficientes de expansão térmica. A maior expansão apresentada pelo vidro G4 em relação às demais composições condiz com seu maior volume molar. Embora possua viscosidade mais baixa que G0, a estrutura muito densa de G4 restringe a dissipação da energia térmica por meio de dobramento de ligações e o material expande mais com o aumento da temperatura.

Figura 33 - Variação da expansão linear dos vidros de composições G0, G2, G4 e G6 (5°C/min, até Temperatura de início de amolecimento, 535°C) Tg = Temperatura de transição vítrea e Td = Temperatura de amolecimento dilatométrico.



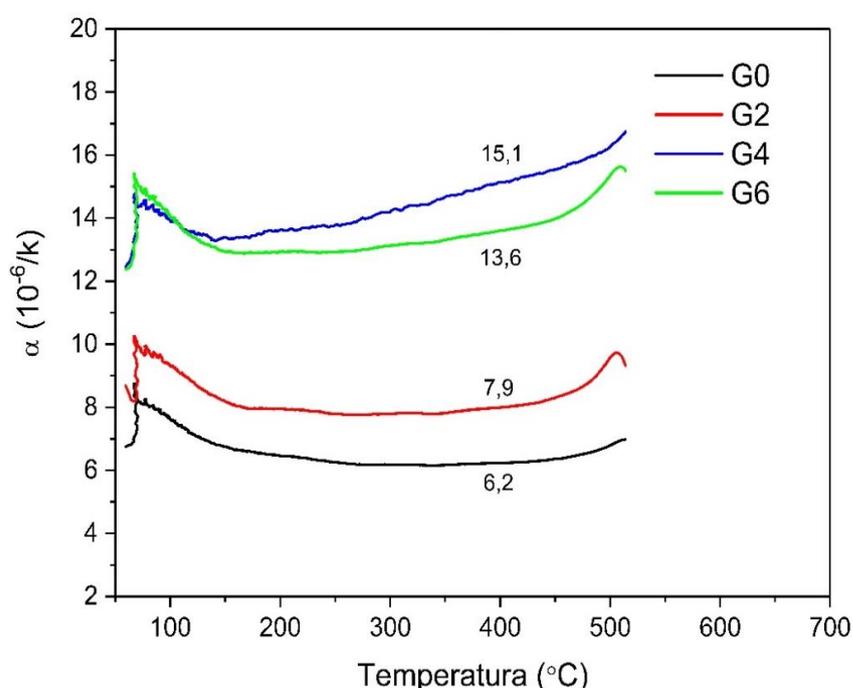
Fonte: autor da tese.

Resultados similares foram observados por MI-TANG (2010), ao estudar vidros silicatos soda-cal contendo La_2O_3 e CeO_2 , no qual verificou que o coeficiente de expansão térmica dos vidros aumentou com a adição dos óxidos de terras-raras, devido ao aumento da despolimerização da rede resultante da atuação dos formadores. BHATTACHARYA (2019) observou que o preenchimento dos interstícios da rede durante o aquecimento de um vidro borossilicato dopado com

alumina afetou dissipação de energia em forma de estiramento e dobramento de ligações, o que levou à expansão e à rápida desintegração do material.

Na Figura 34 observa-se que o gráfico de G4 (coeficiente de expansão térmica) exibe variações ao longo do aquecimento, que ocorrem em menor grau para G0, G2 e G6. Tais variações são uma indicação de que a grande compactação da rede de G4 influencia as adaptações estruturais ocorridas durante o aquecimento do material.

Figura 34 - Variação do coeficiente de expansão térmica (α) com a temperatura para as composições G0, G2, G4 e G6, a partir dos ensaios de dilatométrica (DIL).



Fonte: autor da tese.

Analisando os valores de coeficiente de expansão térmica (α) dos vidros (Figura 34) e comparando-os com o valor de α do aço inox ($\alpha \sim 16 \cdot 10^{-6}/K$), fornecidos pela literatura (YAKOUT et al., 2018) verificou-se que os vidros G4 e G6 são os mais adequados para a imobilização de rejeitos radioativos, pois o aço inox é o material que fica em contato direto com o vidro no compartimento de imobilização de RR, e quanto mais próximos forem os coeficientes de expansão térmica de ambos os materiais, seus comportamentos termomecânicos também serão mais similares, minimizando assim problemas de integridade durante o tempo que os RR permanecem depositados nos repositórios.

Na Tabela 10, que contém as temperaturas relacionadas à transição vítrea (T_g) e amolecimento dos vidros (T_d), observa-se que os valores de T_g são em média 10°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) inferiores que os determinados nos termogramas de análise térmica diferencial (ATD) (Tabela 8), considerando-se que a ATD foi feita em vidros pulverizados ($50\ \mu\text{m}$) e a DIL em monólitos. Ao comparar os valores de temperatura de amolecimento T_d observa-se que o vidro G4 foi o que apresentou maior T_d quando comparado com os vidros G0, G2 e G6, o que conforme já mencionado, se deve à alta compactação da rede de G4 (SHELBY, 2005).

Tabela 10 - Temperaturas críticas determinadas durante a expansão linear dos vidros: $T_{g\text{dil}}$ temperatura de transição vítrea e T_d temperatura de amolecimento e coeficiente de expansão térmica α a 400°C .

Amostra	G0	G2	G4	G6
$T_{g\text{dil}}$	480°C	477°C	500°C	473°C
T_d	517°C	509°C	530°C	512°C
α (400°C)	6,2	7,9	15,1	13,6

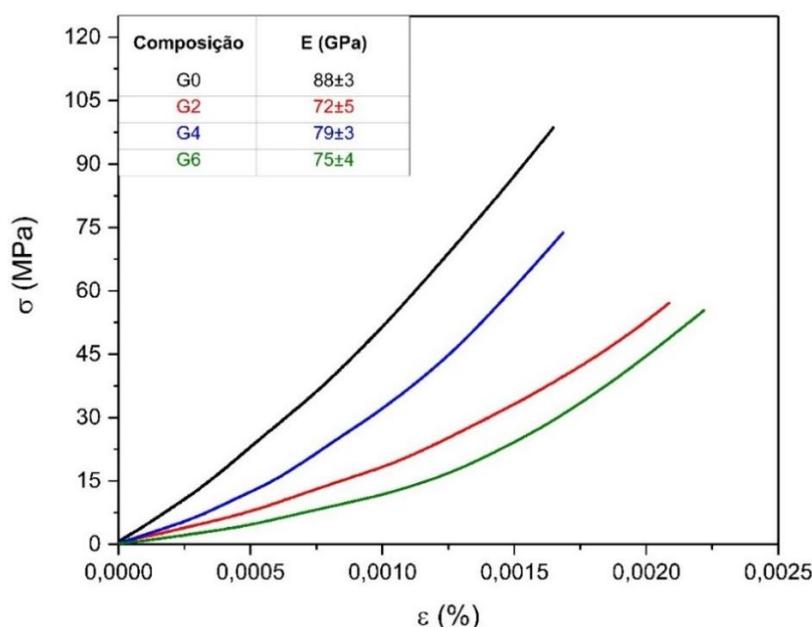
Fonte: autor da tese.

5.9 Resistência mecânica

A caracterização mecânica dos vidros foi realizada para avaliar uma possível influência da adição de nióbio nas propriedades mecânicas em comparação ao vidro de referência G0. Para estes ensaios, o alívio de tensões térmicas é fundamental e foi realizado conforme descrição no Item 4.2.2. O resultado dos ensaios de resistência à flexão em 3 pontos é mostrado na Figura 35 e os valores determinados em todos os ensaios mecânicos na Tabela 11. Analisando os resultados (Figura 35), nota-se que vidro G0 apresentou maior módulo de elasticidade em relação às outras composições, o que estruturalmente é reflexo de seu menor grau de despolimerização e rede mais coesa. Em estudos recentes, YANG (2019) verificou que o módulo de elasticidade de vidros silicatos é governado pela densidade volumétrica de ligações de estiramento e dobramento da rede vítrea. É possível verificar que a atuação do nióbio como modificador de rede, despolimerizando as unidades Q^2 , contribuiu para a diminuição do módulo de elasticidade dos vidros G2, G4 e G6 em relação ao vidro G0, restringindo assim as ligações de estiramento da rede. A tendência observada para cada composição

condiz com a expansão térmica exibida pelas mesmas, mostrando que fatores como a conectividade da rede envolvendo os óxidos formadores e modificadores afetam estes comportamentos. Resultados similares podem ser observados nos estudos de YANG (2019) e KILINC (2015), sendo que este último comprovou que a redução do módulo de elasticidade de vidros silicatos do tipo soda-cal ocorreu com a adição de MgO e CaO em substituição de SiO₂, devido à diminuição da conectividade da rede. BOOTJOMCHAI (2014) também relata em seus estudos que a adição de óxidos de metais pesados como TiO₂ e BaO a vidros borossilicatos resultou na despolimerização da rede e conseqüente decréscimo do módulo de elasticidade, por decorrência da diminuição da força média de ligação da rede.

Figura 35 - Tensão x deformação obtidas no ensaio de flexão em 3 pontos para as composições G0, G2, G4 e G6, contendo os valores de módulo de elasticidade determinados.

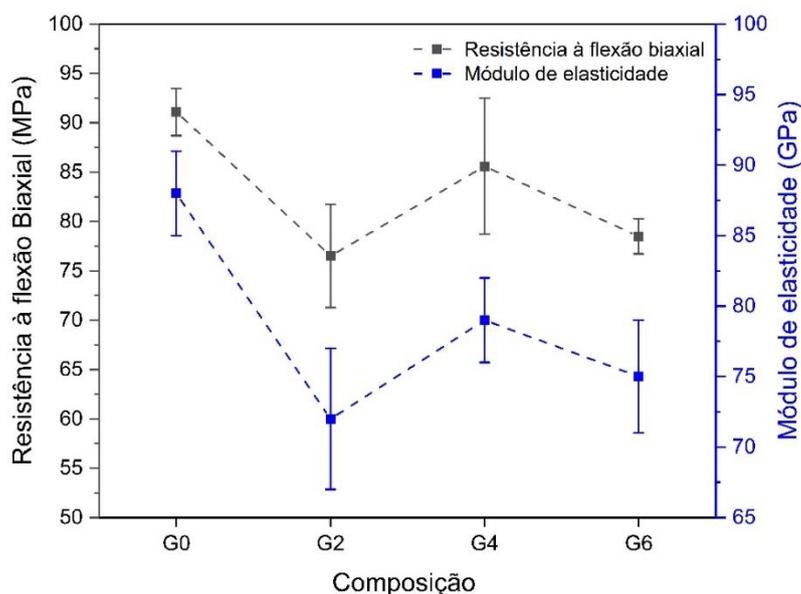


Fonte: autor da tese.

Em nossos resultados, o vidro G2 apresentou módulo de elasticidade inferior, indicando que a força média das ligações da sua rede é menor quando comparada às demais composições. Esse comportamento, somado à contribuição do nióbio e demais óxidos presentes, é também resultado de sua maior concentração de boro tetragonal como formador de rede em relação às outras composições, pois embora possuam energias de ligação muito próximas, B-O (806 kJ/mol) e Si-O (798 kJ/mol), a carga residual negativa sobre o boro nas unidades BO₄ enfraquece as ligações entre o boro e cada átomo de oxigênio (KERR, 1966).

Na Figura 36 é mostrada a variação do módulo de elasticidade e resistência à flexão para cada composição estudada. De uma maneira geral observa-se que as composições G2, G4 e G6 exibiram comportamento similar em ambos os ensaios.

Figura 36 - Módulo de elasticidade e resistência à flexão biaxial em função da composição.



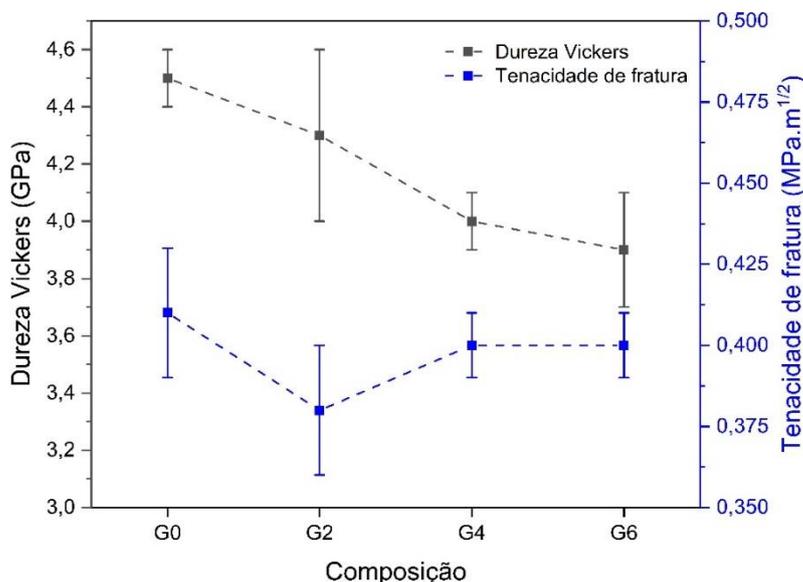
Fonte: autor da tese.

De acordo com a literatura, nos ensaios de resistência à flexão biaxial, a tensão máxima ocorre dentro da área na qual a carga é aplicada e os defeitos superficiais não influenciam no resultado, o que é associado, portanto à estrutura e defeitos intrínsecos do material (HOOSHMAND et al, 2008). Já no caso do ensaio de resistência à flexão em três pontos, utilizado para determinar o módulo de elasticidade, os defeitos extrínsecos como microtrincas superficiais influenciam no comportamento porque a resultante da força aplicada atua também na superfície do material (YANG et al., 2019). Desta forma, a similaridade entre a resposta mecânica dos vidros nos dois ensaios mostra que suas características estruturais de rede influenciaram mais do que os defeitos externos. Ainda que seja observada certa variação, ela está dentro do desvio padrão e, portanto, os comportamentos são similares para todas as composições contendo nióbio. Verificou-se que G0 apresenta um módulo de elasticidade E superior a 81 GPa, de acordo com a especificação do vidro ISG (International Simple Glass), utilizado para a imobilização de rejeitos radioativos (KASPAR et al., 2019). Embora os vidros contendo nióbio tenham apresentado módulo E ligeiramente inferior a G0, ainda

assim os valores exibidos pelas composições G4 e G6 indicam boa compatibilidade com o vidro ISG, e, portanto, com a imobilização de RR.

Um gráfico comparando os resultados dos ensaios de dureza Vickers e tenacidade de fratura é mostrado na Figura 37. Analisando o gráfico (Figura 37) é possível observar que os vidros G4 e G6 apresentaram dureza Vickers inferior a G0 e tenacidade de fratura ligeiramente menor do que G0. O decréscimo da dureza Vickers para os vidros contendo nióbio em relação a G0 ocorre porque os mecanismos de cisalhamento são favorecidos por uma rede vítrea com menor conectividade e com maior número de NBO's (descontinuidades). Esta característica, em partes, é decorrência da presença do nióbio despolimerizando a rede de Q^2 , e também devido às variações estruturais envolvendo o boro e alumina exibidas pelas composições. O vidro G2 exibe um valor de dureza comparável a G0, considerando-se o desvio padrão, e esse comportamento condiz com a proximidade entre as viscosidades apresentadas por G0 e G2 (Figura 26), ou seja, o mecanismo de cisalhamento é similar para ambos. Com relação à tenacidade de fratura, é possível observar que houve decréscimo com a adição de nióbio, mas que o comportamento das composições é similar. De acordo com a literatura, os mecanismos que envolvem a tenacidade de fratura de um vidro são influenciados pela densidade, defeitos estruturais e defeitos superficiais (SHELBY, 2005; ROUXEL et al. 2015).

Figura 37 - Dureza Vickers e tenacidade de fratura em função da composição.



Fonte: autor da tese.

É possível constatar que a variação do teor de nióbio nas composições, mesmo com pequeno aumento de densidade, não interferiu no mecanismo de tenacidade destas composições nas condições ensaiadas, por estar essa propriedade relacionada ao conjunto de todos elementos do sistema. Uma hipótese para o comportamento de tenacidade exibido por G2 pode ser o fato de essa composição possuir boro atuando na rede em concentração superior a G0, G4 e G6. A direcionalidade das ligações B-O-B do boro, segundo a literatura, influencia os mecanismos de recuperação elástica e propagação de defeitos, devido ao decréscimo do coeficiente de Poisson, que mede a deformação transversal em relação à direção longitudinal de aplicação de carga (ROUXEL et al., 2015).

Resultados similares foram observados por BARLET (2015), nos quais os mecanismos de deformação plástica de vidros borossilicatos contendo alto teor de sódio foram favorecidos durante a indentação Vickers, devido ao alto grau de despolimerização da rede. Da mesma forma, BECHGAARD (2016) observou que a baixa conectividade de vidros silicatos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ contendo alto teor de sódio resultou em aumento de densificação, decréscimo de dureza e aumento da resistência à fratura. De acordo com CONNELLY (2011), ao estudar as propriedades mecânicas dos vidros utilizados na imobilização de rejeitos radioativos, a dureza H_v , a tenacidade K_{Ic} e o módulo de elasticidade de um de vidros como o DWPF S00412 é em média 5,9 GPa, 0,66 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e 87 GPa, respectivamente. Desta forma, observou-se que o impacto da adição do nióbio nos vidros e o rearranjo estrutural envolvendo todos os componentes do sistema teve como consequência alterações de propriedades mecânicas que não comprometem a aplicação dos vidros para a imobilização de RR.

Tabela 11- Propriedades mecânicas dos vidros.

Amostra	Módulo de elasticidade E (GPa)	Resistência à flexão biaxial σ_f (MPa)	Dureza Vickers H_v (GPa)	Tenacidade K_{Ic} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
G0	88±3	91±2	4,5±0,1	0,41±0,02
G2	72±5	76±5	4,3±0,3	0,38±0,02
G4	79±3	85±3	4,0±0,1	0,40±0,01
G6	75±4	78±2	3,9±0,2	0,40±0,01

Fonte: autor da tese.

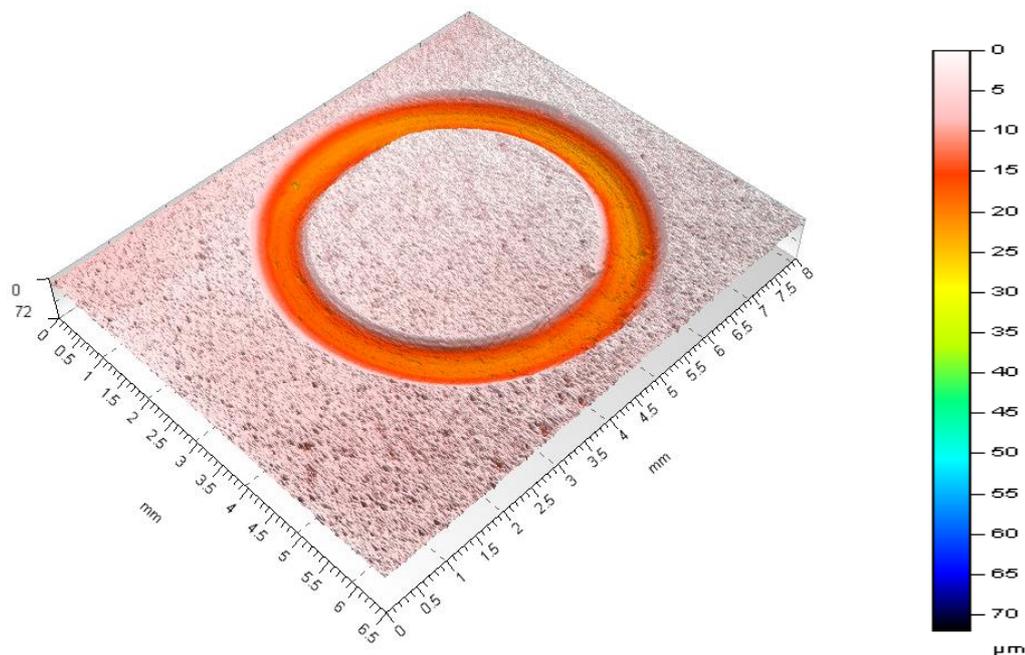
5.10 Resistência ao desgaste a seco

Os ensaios de resistência ao desgaste foram realizados nas amostras com o objetivo de verificar qual o impacto da adição do nióbio no comportamento de desgaste perante o aço inox, por ser o material em contato direto com as matrizes vítreas imobilizadoras de RR (OJOVAN et al., 2012). As imagens obtidas por perfilometria de contato são mostradas nas Figuras 38 - 41, e revelam a topografia em 3D das marcas geradas após o arranque do material da superfície dos vidros ensaiados. O coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento é mostrado na Figura 42, e a taxa de desgaste é mostrada na Tabela 12.

Analisando as imagens (Figuras 39 - 41) observa-se que os vidros G2, G4 e G6 apresentaram menor resistência ao desgaste a seco em comparação a G0, pois a escala de cores indica maior profundidade de arranque de material e mostra também que o desgaste ocorreu de forma similar para todas as composições contendo nióbio. São observadas também regiões heterogêneas, demonstrando que o desgaste pode ter ocorrido por abrasão devido às regiões deformadas, por adesão devido ao maior arranque de material em determinados pontos, e possivelmente por esfoliação frágil devido à alta velocidade de rotação utilizada nos ensaios (46,5 mm/s). O gradiente de coloração exibido por cada amostra tanto na superfície externa ao desgaste quanto na região desgastada, indica diferentes níveis de profundidade. As regiões que apresentam coloração esverdeada e indicam maior profundidade de arranque de material, quando distribuídas não uniformemente, podem ter ocorrido devido às amostras não serem perfeitamente plano paralelas, o que resulta em maior pressão hertziana e desgaste nas regiões inclinadas em relação à base das amostras.

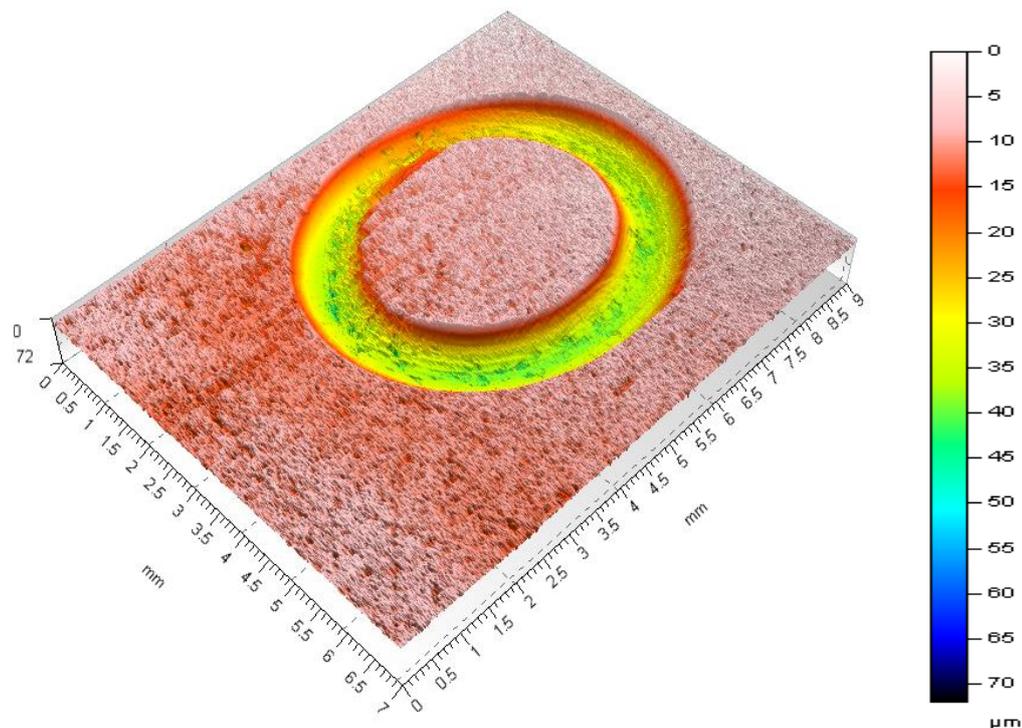
De acordo com HE (2019) os mecanismos físicos de desgaste a seco em vidro silicatos são a indentação e deformação plástica, podendo ocorrer a abrasão, a adesão e o esfoliação frágil, pois não ocorrem reações químicas nas interfaces de contato, como por exemplo a hidrólise da rede, por conta da baixa umidade relativa do ar no meio.

Figura 38 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G0, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.



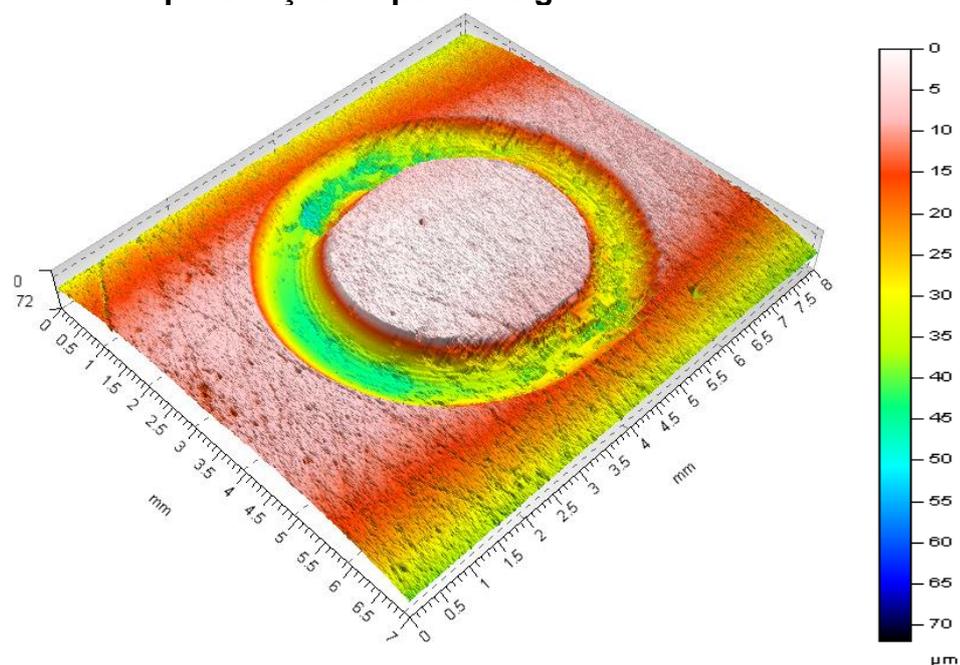
Fonte: autor da tese.

Figura 39 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G2, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.



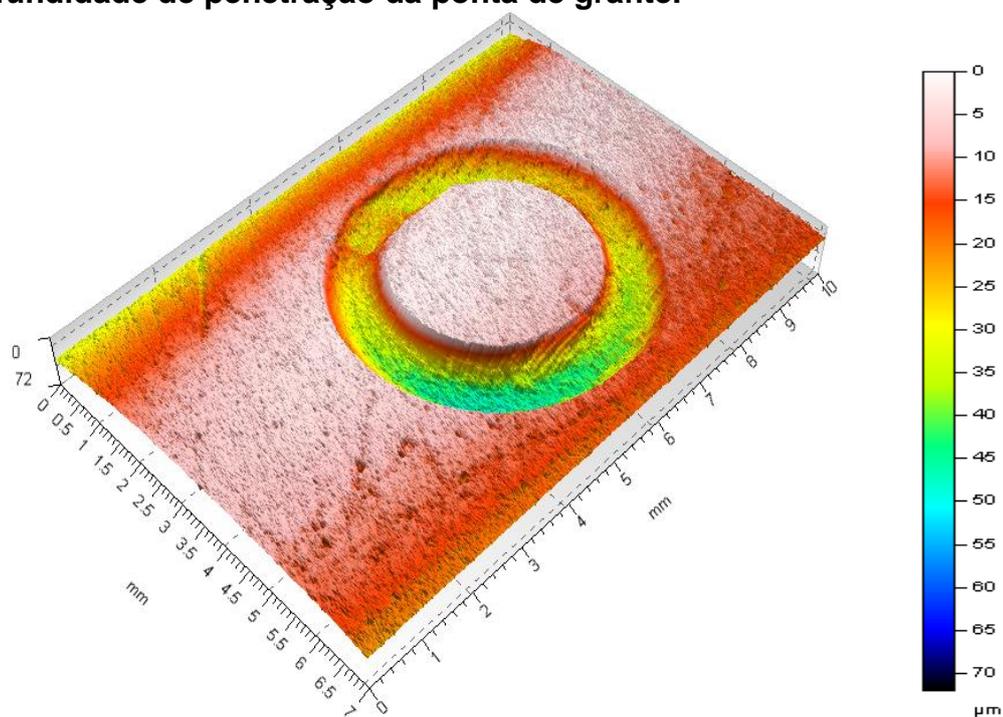
Fonte: autor da tese.

Figura 40 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G4, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.



Fonte: autor da tese.

Figura 41 - Topografia em 3D da superfície desgastada do vidro G6, obtida por perfilometria de contato. O gradiente de cores representa a profundidade de penetração da ponta de grafite.



Fonte: autor da tese.

Analisando os dados contidos na Tabela 12 observa-se que o volume de material arrancado da superfície e conseqüentemente a taxa de desgaste foi menor para G0, e maior para as composições G2, G4 e G6. Este fato indica que a adição de nióbio aos vidros e o rearranjo estrutural envolvendo os demais elementos diminuiu a resistência ao desgaste por contato com aço inox. O aumento da taxa de desgaste nos vidros contendo nióbio ocorre porque os mecanismos de arranque de material estão relacionados à conectividade e força média de ligação dos constituintes da rede. Assim, a despolimerização da rede de Q² ocasionada pela presença do nióbio demonstrou ser um dos fatores responsáveis pelo aumento da taxa de desgaste nos vidros em comparação a G0. Esses resultados condizem com o comportamento mecânico exibido pelas composições.

Tabela 12 - Volume de material arrancado, máxima profundidade de arranque, taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos vidros G0 e Gx após os ensaios de resistência ao desgaste a seco.

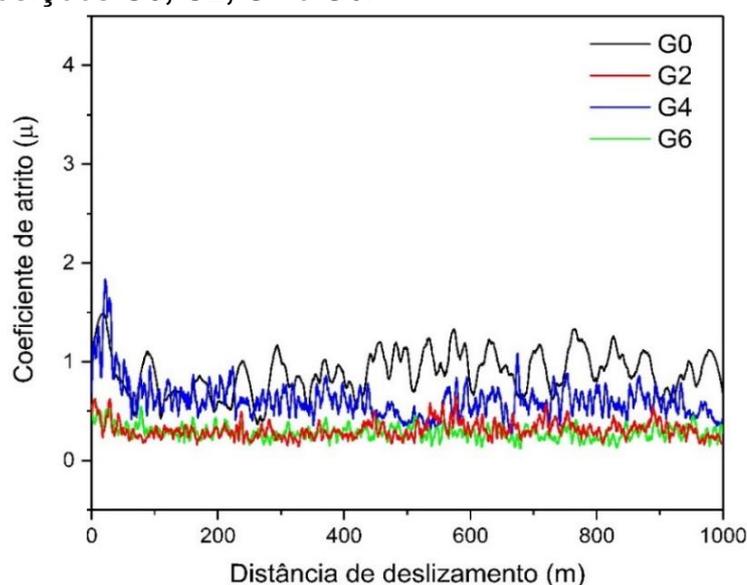
Amostra	Volume (mm ³)	Máx. profundidade (µm)	Taxa de desgaste W (mm ³ /m)	Coeficiente de atrito (µ)
G0	0,086	26	0,86 x10 ⁻⁴	0,81
G2	0,277	63	2,77 x10 ⁻⁴	0,30
G4	0,304	71	3,04 x10 ⁻⁴	0,74
G6	0,269	51	2,69 x10 ⁻⁴	0,31

Fonte: autor da tese.

Na Figura 42 observa-se que o coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento varia de forma muito similar para G2 e G6, e para G0 e G4, mas que todos os vidros contendo nióbio apresentaram menor coeficiente de atrito em relação a G0. Para o caso de G2, o aumento do desgaste se deve à menor força de ligação de sua rede, principalmente por conter maior teor de boro atuando como óxido formador. Para G6, o fator determinante para o aumento do desgaste é a quebra acentuada de sua rede, contribuída com a introdução de nióbio, e possivelmente características estruturais como a segregação do nióbio para formação de fase distinta da rede, resultando em maior distorção desta (Raman e MAS-RMN). SURDYKA (2014) observou que a resistência ao desgaste de vidros silicatos varia de acordo com as condições de humidade nas vizinhanças das superfícies de contato, principalmente devido à facilidade de lixiviação dos íons Na⁺, diminuindo a resistência ao desgaste por conta da hidrólise da rede. Desta forma, mesmo havendo aumento na taxa de desgaste a seco para os vidros G2,

G4 e G6 em relação a G0, é possível que em condições de umidade, o nióbio atue de forma a diminuir a lixiviação de íons Na^+ da superfície de desgaste. Este comportamento ocorreria de maneira análoga ao observado nos ensaios de resistência hidrolítica para essas composições, somado à forte interação do nióbio com o sódio anteriormente observada (DRX das amostras tratadas). Portanto, com relação ao desgaste a seco, os vidros contendo nióbio são menos resistentes, porém tal comportamento não compromete a utilização desses vidros em dispositivos imobilizadores, pois a variação em relação a G0 é muito pouco significativa.

Figura 42 - Coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento para as composições G0, G2, G4 e G6.



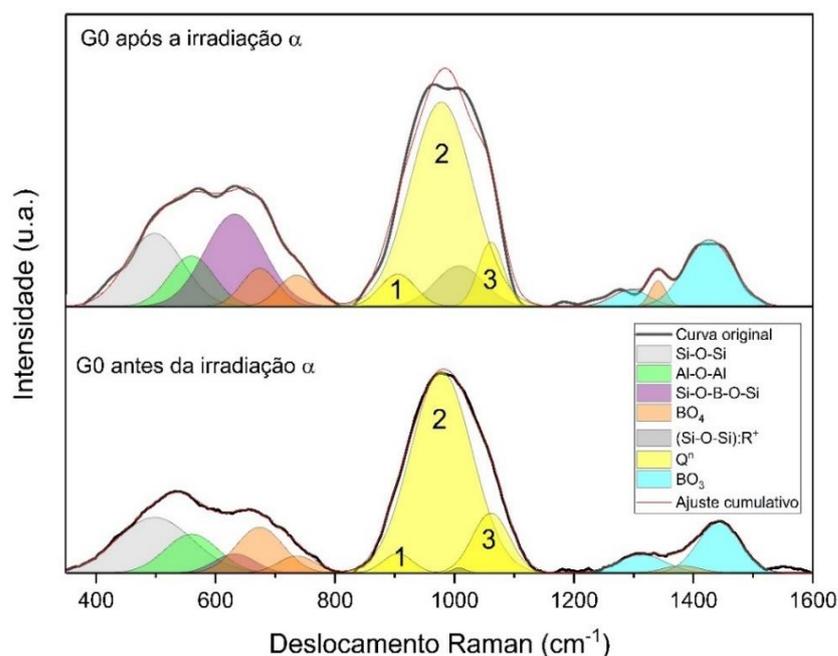
Fonte: autor da tese.

5.11 Avaliação estrutural por espectroscopia Raman após as irradiações com partículas α e β .

Como parte da principal aplicação dos vidros de estudo desse trabalho, a imobilização de RR, este item trata da avaliação dos danos estruturais oriundos das interações entre as partículas α e β . Tais partículas são geradas durante os processos de decaimento radioativo dos radionuclídeos presentes nos rejeitos a serem imobilizados por esta matriz vítrea contendo diferentes teores de nióbio (G2, G4 e G6). Os vidros foram irradiados por fontes externas ao material, não sendo necessária a incorporação de material radioativo à composição dos mesmos. Os

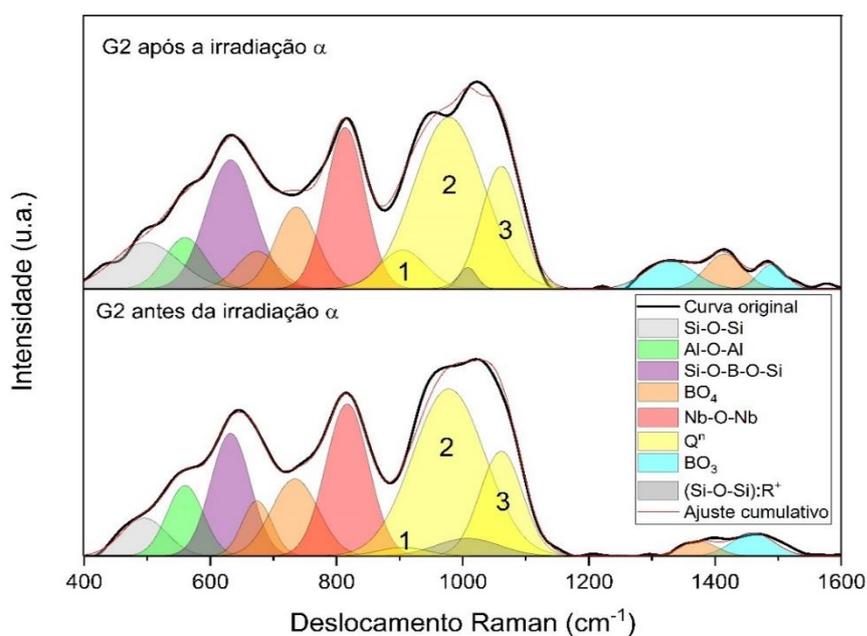
resultados das análises por espectroscopia Raman após as irradiações α das amostras G0, G2, G4 e G6 são respectivamente mostrados nas Figuras 43 - 46.

Figura 43 – Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G0.



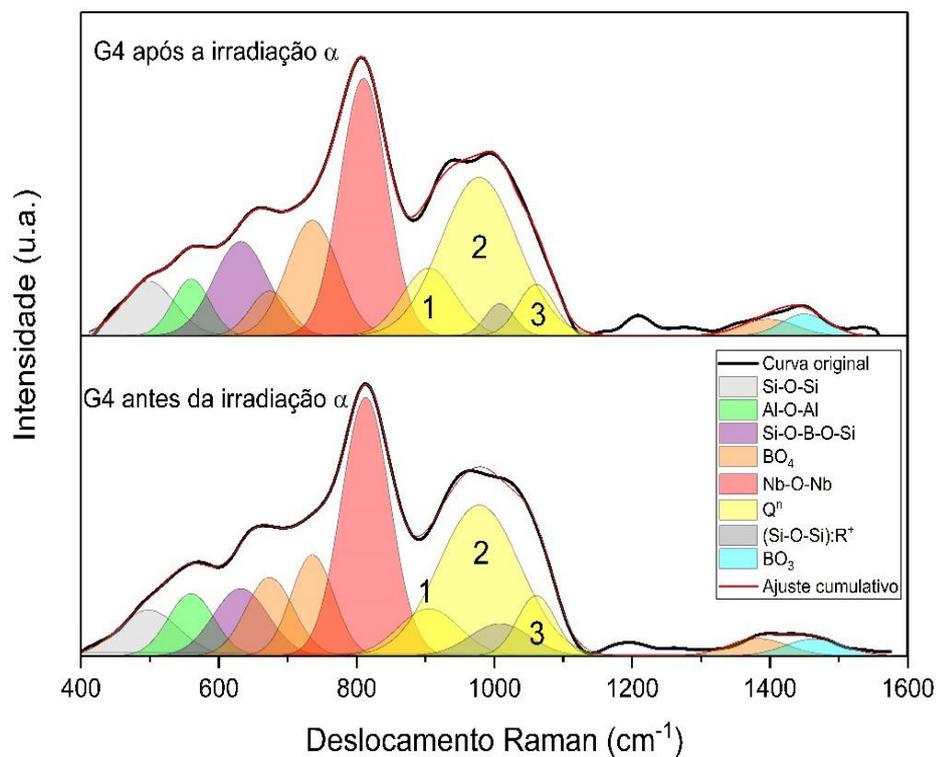
Fonte: autor da tese

Figura 44 - Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G2.



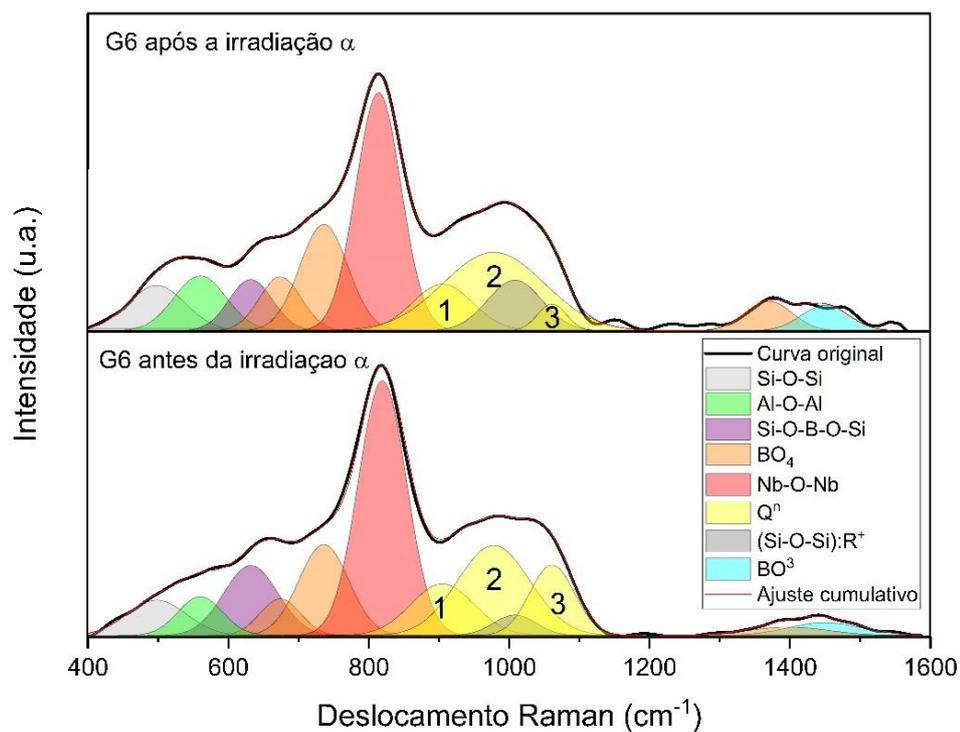
Fonte: autor da tese.

Figura 45 - Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G4.



Fonte: autor da tese.

Figura 46 - Espectros Raman antes e após a irradiação α da amostra G6.



Fonte: autor da tese.

Os espectros antes e após as irradiações α para todas as composições mostram que a interação das partículas α com os átomos constituintes dos vidros resultou em quebras de ligações para diversas estruturas envolvidas. Em adição, também houve reconstituição de ligações, indicado pelo aumento da área relativa (%) de suas bandas após a irradiação. A banda relacionada ao estiramento das ligações Si-O-Si apresentou alterações após a irradiação para as composições: G0 (-3,3%), G2 (+2,5%), G4 (+0,3%) e G6 (+1,2%). Este fato demonstra que a interação das partículas α com essas estruturas ocasiona quebra e alteração no ângulo das ligações (MIR et al., 2017; LÖNARTZ et al., 2019). A banda relacionada ao estiramento Al-O-Al apresentou alterações após a irradiação: G0 (-0,9%), G2 (-1,7%), G4 (-1,4%) e G6 (+2,5%), indicando quebra de ligações para as estruturas AlO_4 e AlO_5 presentes nos vidros G0, G2 e G4, e aumento dessas ligações para G6. Resultados similares são encontrados na literatura e reportam que o entorno dos átomos de Al é afetado pela radiação α na ordem de curto e médio alcance (CHARPENTIER et al., 2016; PEUGET et al., 2018).

É possível verificar nos espectros (Figuras 43 - 46) que banda relacionada ao grupo Si-O-B-O-Si (anéis de Danburite, Figura 3-f) alterou após a irradiação, apresentando variações: G0 (+12,3%), G2 (+2,0%), G4 (+3,0%) e G6 (-4,0%), indicando que a interação das partículas α com essas estruturas e a recuperação estrutural subsequente resultou em aumento da fração de boro formador de rede para G0, G2 e G4, possivelmente como resultado da interação com parte do boro na fase segregada. O comportamento de G6 foi inverso, demonstrando que sua rede com maior grau de despolimerização tem resposta diferente à radiação α . As bandas relacionadas ao boro tetraédrico envolvendo unidades superestruturais como grupos di-triboratos, grupos di-pentaboratos, grupos tri-pentaboratos e ortoboratos (Figura 3) apresentaram alterações após a irradiação: G0 (-3,8%), G2 (-0,7%), G4 (-3,8%) e G6 (+1,7%). Tais variações são inversamente proporcionais às observadas para o boro constituinte dos anéis de Danburite (Si-O-B-O-Si) e, portanto, evidenciam a troca estrutural de parte do boro após a irradiação α , ou seja, parte do boro atuando como formador é convertido em unidades que normalmente constituem a fase segregada.

Com relação aos grupos diboratos (Ilustração na Figura 3-c), a tendência observada nas análises espectrométricas anteriores se confirma após as irradiações. A presença de nióbio na composição de G4 e G6 induz a maior

formação de grupos diboratos mesmo após as irradiações. As alterações da banda atribuída a essa estrutura foram: G0 (+1,0%), G2 (-1,4%), G4 (+3,4%) e G6 (+1,0%). Já a banda atribuída ao estiramento das ligações Nb-O-Nb apresentou as seguintes alterações: G2 (-2,0%), G4 (-0,5%) e G6 (-4,4%). Tais decréscimos de área representam as quebras das ligações Nb-O-Nb com os efeitos balísticos das partículas α e conseqüentemente para essas estruturas não ocorreu recuperação após as irradiações. Com relação às estruturas da rede de silicato (Q^1 , Q^2 , Q^3 e interações com os cátions R^+ associados a essas unidades), ocorreram diversas alterações após as irradiações com partículas α :

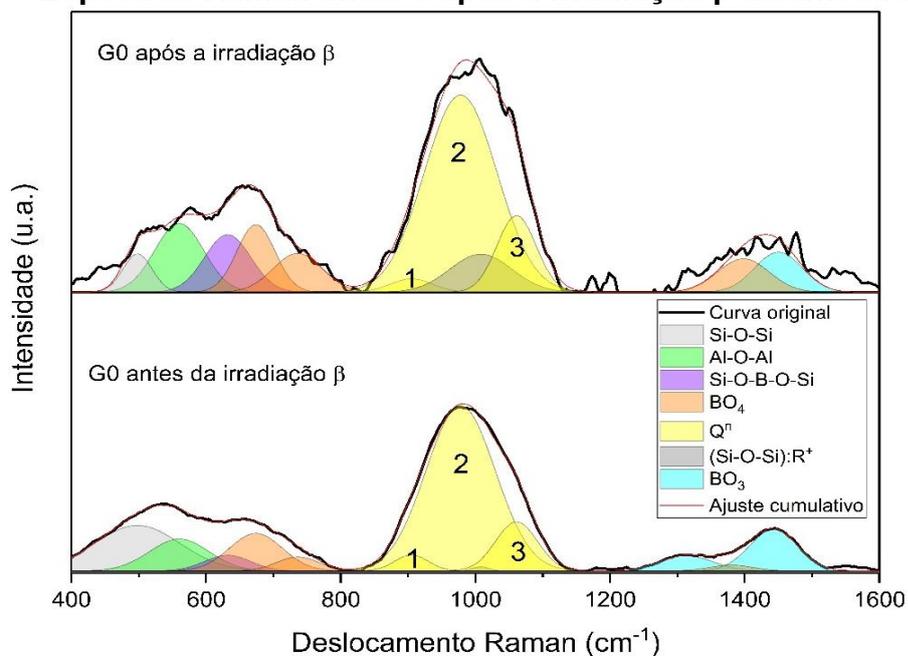
- G0: Q^1 (+1,1%), Q^2 (-8,2%), Q^3 (-3,3%) e (Si-O-Si): R^+ (+5,2%)
- G2: Q^1 (+2,9%), Q^2 (-3,1%), Q^3 (-0,1%) e (Si-O-Si): R^+ (-2,4%)
- G4: Q^1 (+1,6%), Q^2 (+0,1%), Q^3 (-0,7%) e (Si-O-Si): R^+ (-1,9%)
- G6: Q^1 (-1,3%), Q^2 (+2,8%), Q^3 (-5,8%) e (Si-O-Si): R^+ (+4,4%)

Tais alterações indicam a despolimerização (quebra) da rede para G0, G2 e G4, ocorrendo polimerização somente para G6. As interações com os cátions R^+ associados às unidades Q, por outro lado, apresentam aumento para G0 e G6, diminuindo para G2 e G4. Essas variações indicam a mobilidade dos cátions R^+ após a irradiação, possivelmente devido ao deslocamento atômico provocado pelas colisões balísticas com as partículas α para G0 e G6. Os resultados são similares aos encontrados na literatura envolvendo danos estruturais após a irradiação do vidro ISG (International Simple Glass - composição padrão utilizada para imobilização de rejeitos radioativos), principalmente no que tange ao decréscimo das unidades Q^3 (PEUGET et al., 2018). A análise das bandas atribuídas ao boro trigonal (fase segregada) permitiu calcular as seguintes alterações: G0 (+1,2%), G2 (-0,9%), G4 (+0,1%) e G6 (+0,6%), as quais mostram a estabilidade do boro trigonal em relação à interação com as partículas α . Essa característica já é conhecida na literatura, sendo normalmente associada à quebra de ligações do tipo B-O-B nas unidades de BO_4 , resultando no aumento da concentração de unidades BO_3 após a interação com as partículas α (CHARPENTIER et al., 2016; PEUGET et al., 2018).

.

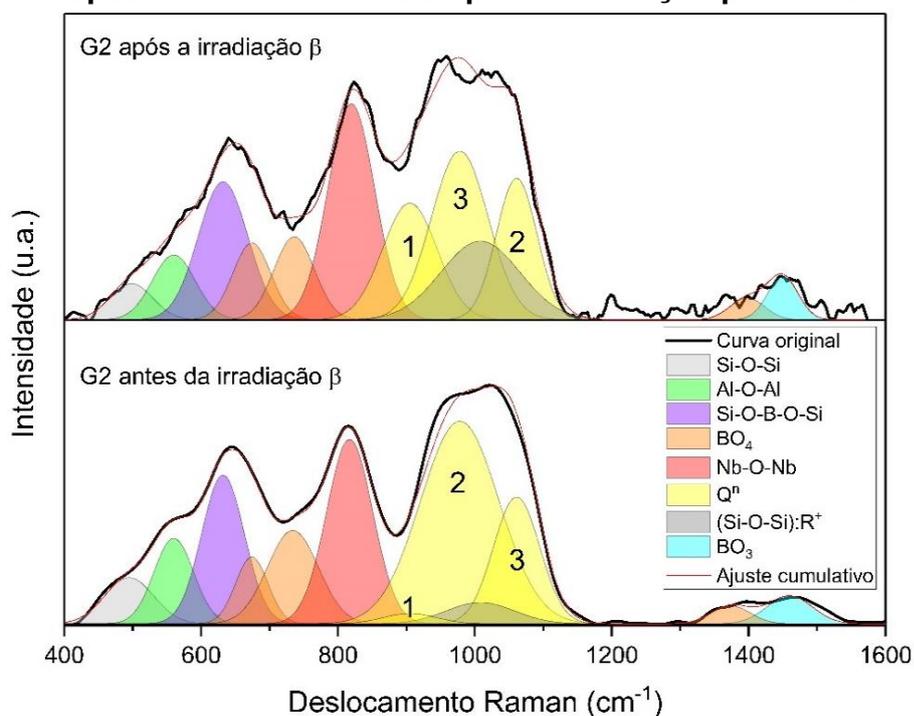
Os resultados de espectroscopia Raman antes e após as irradiações com partículas β para os vidros G0, G2, G4 e G6 são respectivamente mostrados nas Figuras 47 - 50.

Figura 47 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G0.



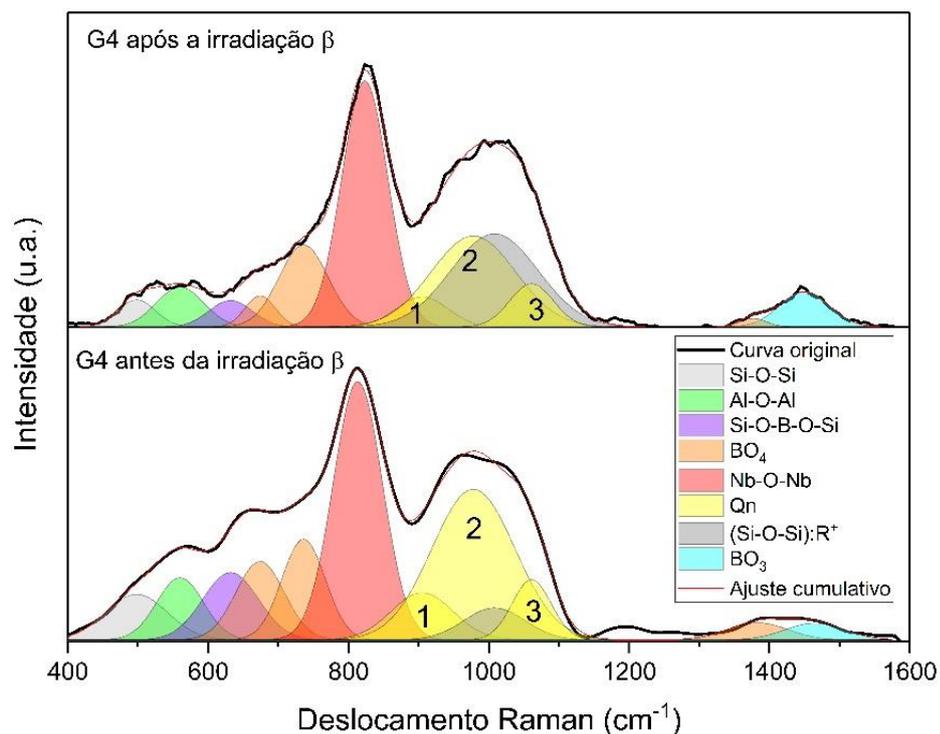
Fonte: autor da tese.

Figura 48 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G2.



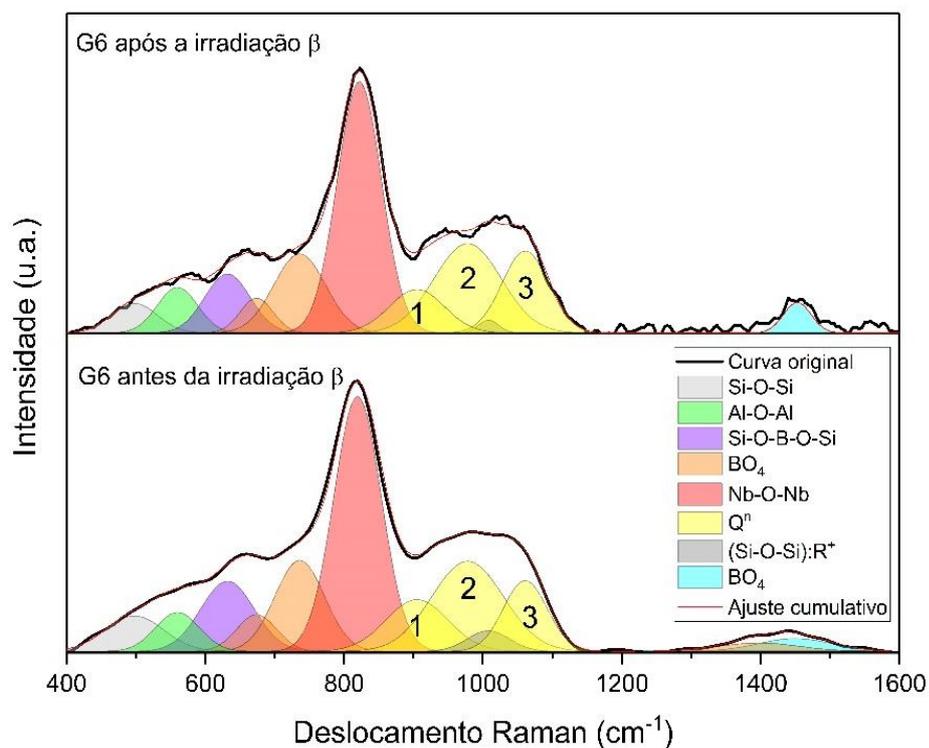
Fonte: autor da tese.

Figura 49 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G4.



Fonte: autor da tese.

Figura 50 - Espectros Raman antes e após a irradiação β da amostra G6.



Fonte: autor da tese.

A análise dos espectros antes e após as irradiações β para todas as composições mostram que a interação das partículas β com os átomos constituintes dos vidros resultam na quebra de ligações para todas estruturas envolvidas. A reconstituição também é observada indicada pelo aumento da área relativa após a irradiação.

A banda relacionada ao estiramento das ligações Si-O-Si apresentou alterações após a irradiação β para as composições: G0 (-11,6%), G2 (-1,5%), G4 (-2,9%) e G6 (-1,3%), demonstrando que os tetraedros de SiO₄ são mais suscetíveis às quebras pela irradiação β do que pela α . Resultados similares foram observados por ANEESHKUMAR (2017) após a irradiação de um vidro silicato soda-cal com feixe de elétrons de 8 MeV e taxas de dose variando de 20 a 60 kGy, para as quais foi observada a quebra de ligações Si-O-Si como resultado da interação com as partículas β .

A banda relacionada ao estiramento Al-O-Al apresentou alterações após a irradiação: G0 (+2,2%), G2 (-1,5%), G4 (-1,1%) e G6 (+0,9%). Estas variações demonstram que o entorno dos átomos de Al é afetado pela radiação β de modo similar à radiação α , exceto para G0, cujo rearranjo estrutural após a interação com partículas β favoreceu o aumento das estruturas AlO₄ e AlO₅.

Com relação ao grupo Si-O-B-O-Si, observam-se nos espectros (Figuras 46 – 49) diferentes respostas à irradiação β : G0 (+6,7%), G2 (0%), G4 (-4,5%) e G6 (-1,8%), indicando que a interação das partículas β com essas estruturas resultou em mais quebras de ligações do que o ocorrido para a radiação α . Uma possível causa para este evento é a grande densidade eletrônica existente para esta estrutura, havendo maior propensão para os processos de ionização resultantes da interação com as partículas β (EWING et al., 1995).

As bandas relacionadas ao boro tetraédrico envolvendo unidades superestruturais apresentaram alterações após a irradiação: G0 (-0,3%), G2 (+1,0%), G4 (-5,0%) e G6 (-0,2%). Quando comparada à irradiação α , a tendência observada para estas variações é similar para G0 e G4 e oposta para G2 e G6. Desta forma, G2 demonstra recuperar as estruturas de tais unidades após a irradiação β , possivelmente devido ao seu maior teor de boro tetraédrico. O vidro G6, em contrapartida, perde uma fração de boro tetraédrico por irradiação β , o que se deve à instabilidade das unidades BO₄ em relação às BO₃ já reportada na literatura.

Com relação aos grupos diboratos, as alterações da banda atribuída a essa estrutura foram: G0 (+3,6%), G2 (-5,8%), G4 (+1,3%) e G6 (-0,3%). Comparando estes resultados com os de irradiação α , observa-se a tendência similar principalmente para G2, mostrando que embora esta composição possua teor de boro tetraédrico como formador de rede superior às demais, o rearranjo estrutural após ambas irradiações não favorece a recuperação de grupos diboratos. Com relação à banda atribuída ao estiramento das ligações Nb-O-Nb, foram observadas as alterações: G2 (+1,5%), G4 (+2,7%) e G6 (+1,2%), e deslocamentos do centro médio das bandas com acréscimo na ordem de 10 cm^{-1} . Ao comparar estas variações com as apresentadas após a irradiação α , nota-se a tendência oposta, mostrando que como resultado dos processos de ionização por partículas β , ocorre a segregação dos octaedros NbO_6 para o aumento da sub-rede constituída pelo nióbio.

A literatura reporta que uma das principais alterações microestruturais causadas pela radiação com partículas β em vidros é a separação de fases, o que condiz com a tendência observada para o nióbio em G2, G4 e G6 (CHAH et al., 2002). Para as estruturas da rede de silicato (Q^1 , Q^2 , Q^3 e interações com os cátions R^+ associados a essas unidades) foram observadas diversas alterações após as irradiações com partículas β :

- G0: Q^1 (-0,4%), Q^2 (-3,2%), Q^3 (+0,7%) e (Si-O-Si): R^+ (+6,3%)
- G2: Q^1 (+10,1%), Q^2 (-13,2%), Q^3 (-1,0%) e (Si-O-Si): R^+ (+8,0%)
- G4: Q^1 (-1,9%), Q^2 (-5,6%), Q^3 (+1,0%) e (Si-O-Si): R^+ (+15,8%)
- G6: Q^1 (-1,3%), Q^2 (+0,9%), Q^3 (+3,0%) e (Si-O-Si): R^+ (-1,4%)

Ao comparar estas alterações, observa-se para G0, G2 e G4 o aumento expressivo da banda relacionada às interações com os cátions R^+ associados aos tetraedros de SiO_4 da rede vítrea. Este fato mostra que ocorre grande mobilidade desses cátions em decorrência dos processos de ionização por partículas β , pois a quebra de ligações do tipo Si-O-Si gera cargas residuais que devem ser prontamente estabilizadas (BOIZOT et al., 1998; BOIZOT et al., 1999). Comparando esses resultados com os da irradiação α , é possível observar que para as composições contendo nióbio, a tendência foi oposta: na irradiação α houve quebra de ligações Nb-O-Nb e para a irradiação β houve a segregação dos octaedros e aumento destas ligações. Este fato mostra que o nióbio responde

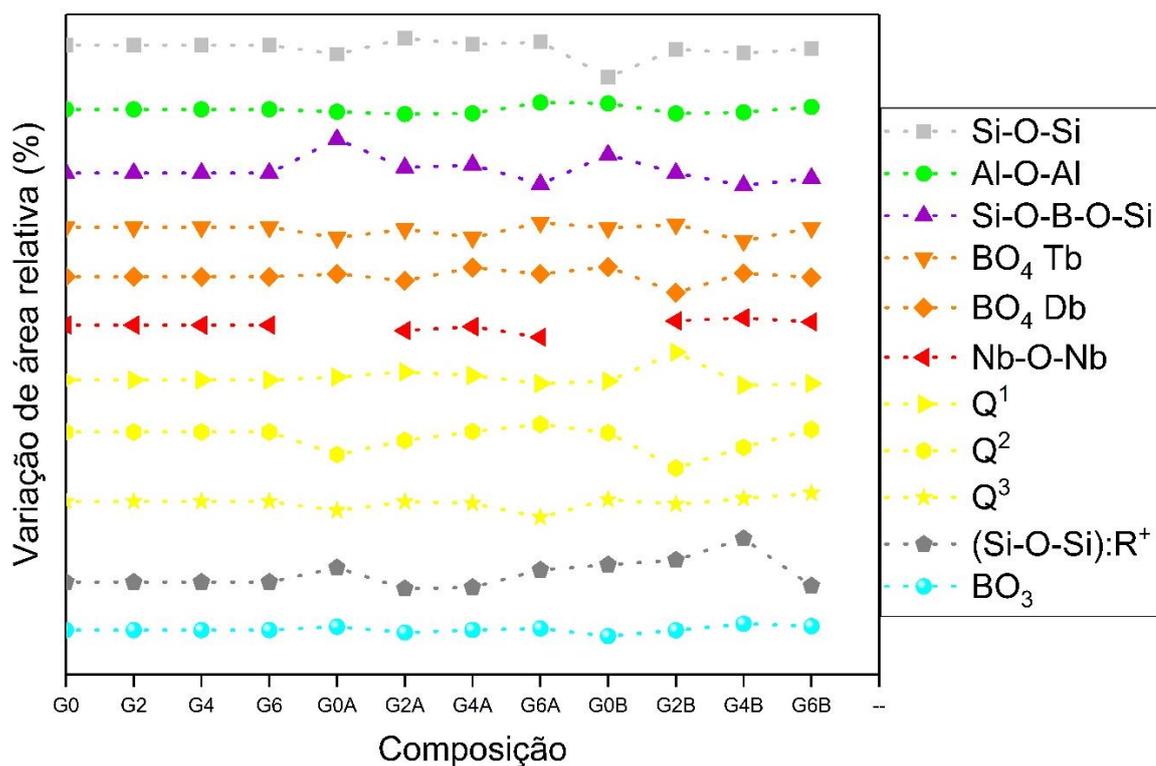
diferentemente aos dois tipos de radiação e os processos de ionização por partículas β fornecem a energia necessária para a nucleação e crescimento da sub-rede de nióbio. Com relação às unidades estruturais de SiO_4 (Q), observou-se que a polimerização após a irradiação β ocorreu para G0, G4 e G6, mostrando que G2, devido ao superior teor de boro tetraédrico, se comporta diferentemente. A polimerização de rede após a radiação β é um fato reportado na literatura (BOIZOT, 1999) e nossos resultados mostram uma tendência de aumento para esse evento para as composições contendo maior teor de nióbio (G4 e G6), ou seja, a segregação dos octaedros de NbO_6 influencia diretamente nesse fenômeno. Este fato é extremamente interessante pois denota uma resposta positiva do nióbio em relação à radiação β , ou seja, embora sua presença no vidro cause a ruptura da rede, após a irradiação β , o nióbio demonstra influenciar a recuperação da estrutura vítrea.

A análise das bandas atribuídas ao boro trigonal (fase segregada) apresentou as seguintes alterações: G0 (-2,2%), G2 (-0,1%), G4 (+2,3%) e G6 (+1,4%). Estes resultados indicam que G0 perde parte do boro trigonal após a irradiação, G2 praticamente não apresenta alteração e G4 e G6 apresentam aumento na fração de boro trigonal. Tal aumento é reportado na literatura como consequência da migração de íons como o Na^+ para a estabilização de cargas residuais após as quebras de ligação em decorrência da radiação β (CHARPENTIER et al., 2016; PEUGET et al., 2018).

Na Figura 51 é mostrado um gráfico que ilustra o comportamento dos vidros perante as irradiações. Analisando o comportamento de cada composição mostrado na Figura 51, verificou-se, portanto, que a introdução de nióbio nos vidros e os rearranjos estruturais consequentes tiveram impacto notável perante as radiações: os vidros contendo Nb apresentaram uma tendência à diminuição do número de quebras de unidades Q^2 e Q^3 e à estabilidade das estruturas envolvendo os demais constituintes, após a irradiação α , conforme o teor de Nb aumentou nas composições. Para o caso da irradiação β , uma tendência similar é observada com relação às unidades de rede (Q^n), e os octaedros de NbO_6 apresentaram maior estabilidade perante esta radiação. Este comportamento atesta que sua utilização nos vidros para a aplicação nuclear é segura, principalmente considerando sua influência na recuperação da rede de silicato, o que pode afetar positivamente as

propriedades mecânicas e de resistência química durante o período em que os vidros imobilizadores são depositados nos repositórios nucleares.

Figura 51 – Área relativa (%) das bandas de Raman antes e após as irradiações para todas as composições: G0 - G6 representam as amostras antes das irradiações, G0 - G6(A) representam as amostras após as irradiações α e G0 - G6(B) representam as amostras após as irradiações β .



Fonte: autor da tese.

No Apêndice é mostrada a Tabela 13, que apresenta um resumo de todos os resultados deste trabalho, constatando-se o impacto da introdução do Nb₂O₅ nos vidros em relação à estrutura e conseqüentemente as propriedades avaliadas, com teores de 2-8% em mol de Nb₂O₅, sendo observadas duas famílias distintas de comportamento.

6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados possibilitaram o desenvolvimento de uma nova composição de vidros pertencente ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com potencial para uso na imobilização de rejeitos radioativos de média e alta atividade por apresentarem boas propriedades de resistência às radiações α e β , à cristalização (devitrificação) e à corrosão em meio aquoso.

Os estudos demonstraram que é possível controlar estruturalmente a dispersão do Nb_2O_5 na fase vítrea, nas concentrações de 2-8 % em mol, nas quais o óxido se apresentou como modificador de rede, substituindo parte do CaO na estrutura e localizando-se nos sítios intersticiais da rede (MAS-RMN, Raman e FT-IR).

O aumento da conectividade entre os octaedros de NbO_6 é proporcional ao teor de óxido adicionado. Devido ao seu volume ($0,01 \text{ nm}^3$), a presença destes octaedros distorce a rede que, em busca do equilíbrio, provocam um rearranjo estrutural causando a redução de parte das unidades Q^2 e variações entre Q^3 e Q^1 dos vidros. Portanto, o nióbio com esta estrutura contribui para a despolimerização da rede vítrea (MAS-RMN, FT-IR, Raman).

O Nb_2O_5 interage com o boro induzindo a formação de grupos diboratos. Em relação à alumina ele atua mudando a configuração de parte de suas unidades para Al^{5+} , devido à estabilização de cargas dos NBO's gerados na quebra de unidades Q^2 . A presença do Nb_2O_5 provoca, portanto, uma certa desestabilização nos formadores de vidro secundários B_2O_3 e Al_2O_3 (MAS-RMN, Raman e FT-IR).

A boa adaptabilidade estrutural dos vidros nas composições ensaiadas permite que a rede vítrea se mantenha predominantemente composta por tetraedros de SiO_4 na configuração Q^2 , coexistindo com os outros tipos de configurações (Q^0 , Q^1 , Q^3 e Q^4), e também com canais de percolação pela localização preferencial dos íons K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Al^{5+} e Nb^{5+} .

Desta forma, as novas composições contendo nióbio tornam-se promissoras matrizes para a aplicação proposta de imobilização de rejeitos radioativos, pois o óxido é incorporado dispersamente pela rede aberta e extremamente adaptável,

sem ocorrência de fases precipitadas (cristalinas), observáveis pelas técnicas de caracterização utilizadas.

A presença do Nb_2O_5 influencia no comportamento termodinâmico reduzindo a viscosidade, alterando a capacidade de expansão, retração e fluidez dos vidros (DIL, ATD e HSM). Este fato favorece o aumento da trabalhabilidade dos vidros tornando-os aptos para uso em matrizes com melhor capacidade de retenção de rejeitos radioativos solúveis.

Os vidros contendo de 2-8% em mol de Nb_2O_5 apresentaram comportamento superior no que tange à estabilidade térmica e resistência à cristalização ($K_{\text{GL}} > 0,6$). Estas características se destacam para o uso em dispositivos imobilizadores, por possibilitarem uma maior estabilidade ao aquecimento proveniente da radiação nuclear.

O materiais vítreos obtidos contendo nióbio apresentaram comportamento mecânico compatível com o dos vidros utilizados para a aplicação nuclear, sendo os melhores valores: o módulo de elasticidade 75 GPa (78 ± 15 GPa, vidro ISG - International Simple Glass); Dureza Vickers 4 GPa e tenacidade de fratura $0,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ($\sim 5,9 \text{ MPa}$ e $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, vidro DWPF S00412).

O Nb_2O_5 , independentemente do teor adicionado, juntamente com os rearranjos estruturais causados pela presença de todos os componentes, contribui para a redução da resistência ao desgaste a seco. Entretanto, tal redução não chega a comprometer seu uso como matriz imobilizadora.

Os vidros de composição G4 (3,5 % em mol de Nb_2O_5) e G6 (5,6 % em mol de Nb_2O_5) foram os quimicamente mais adequados para a aplicação nuclear por apresentarem notável resistência química com taxas de dissolução médias decrescentes ($0,4 \times 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,5 \times 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente).

Os materiais vítreos obtidos com as composições contendo de 2-6% em mol de Nb_2O_5 apresentaram superior comportamento frente à radiação β , pois a presença do nióbio induziu a recuperação da rede de silicato após a irradiação, tornando-a mais polimerizada que o vidro referência (G0). O comportamento perante à radiação α não se alterou de forma significativa quando comparado com o vidro referência G0. Este fato comprova a elevada estabilidade do óxido em ambas as

radiações e atesta a sua aplicabilidade em vidros silicatos soda-cal contendo boro e alumina para a imobilização de rejeitos radioativos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELOUAS, A., EL MENDILI, Y., AÏT CHAOU, A., KARAKURT, G., HARTNACK, C., BARDEAU, J. F., MATSUZAKI, H. A preliminary investigation of the ISG glass vapor hydration. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 4, n. 4, p. 307-316, 2013.

ALLU, A. R., BALAJI, S., ILLATH, K., HAREENDRAN, C., AJITHKUMAR, T. G., BISWAS, K., ANNAPURNA, K. Structural elucidation of NASICON ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) based glass electrolyte materials: effective influence of boron and gallium. *RSC advances*, v. 8, n. 26, p. 14422-14433, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Standard test method for biaxial flexural strength (modulus of rupture) of ceramic substrates*. West Conshohocken, PA: 1995. (ASTM F394-78).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*. West Conshohocken PA: 2013. (ASTM C1161-13).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*. West Conshohocken, PA: 2019. (ASTM C1327-15).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Test Method for Wear Testing of Polymeric Materials for Use in Total Joint Prostheses*. West Conshohocken, PA: 2000. (ASTM F732-00).

ANDRADE, J. S., PINHEIRO, A. G., VASCONCELOS, I. F., SASAKI, J. M., DE PAIVA, J. A. C., VALENTE, M. A., SOMBRA, A. S. B. Raman and infrared spectra of KNbO_3 in niobate glass-ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 22, p. 4451, 1999.

ANEESHKUMAR, K. V., KRISHNAVENI, S., RANGANATHAIAH, C., RAVIKUMAR, H. B. Effect of electron beam irradiation on the microstructure, optical and electrical properties of glass resistive plate chamber detector material. *Applied Physics A*, v. 123, n. 8, p. 525, 2017.

ANGELI, F., CHARPENTIER, T., DE LIGNY, D., CAILLETEAU, C. Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 9, p. 2693-2704, 2010.

ANGELI, F., VILLAIN, O., SCHULLER, S., CHARPENTIER, T., DE LIGNY, D., BRESSEL, L., WONDRACZEK, L. Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure. *Physical Review B*, v. 85, n. 5, p. 054110, 2012.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. *Balanço Energético Nacional 2018 – Final Report*. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro (EPE), Cap. 1, p. 16, 2018.

BARLET, M., DELAYE, J. M., CHARPENTIER, T., GENNISSON, M., BONAMY, D., ROUXEL, T., ROUNTREE, C. L. Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations. ***Journal of Non-Crystalline Solids***, v. 417, p. 66-79, 2015.

BAYER, RAYMOND G. ***Mechanical Wear Fundamentals and Testing, revised and expanded***. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

BECHGAARD, T. K., GOEL, A., YOUNGMAN, R. E., MAURO, J. C., RZOSKA, S. J., BOCKOWSKI, M., SMEDSKJAER, M. M. Structure and mechanical properties of compressed sodium aluminosilicate glasses: role of non-bridging oxygens. ***Journal of Non-Crystalline Solids***, v. 441, p. 49-57, 2016.

BERKEMEIER, F., VOSS, S., IMRE, Á. W., MEHRER, H. Molar volume, glass-transition temperature, and ionic conductivity of Na- and Rb-borate glasses in comparison with mixed Na-Rb borate glasses. ***Journal of non-crystalline solids***, v. 351, n. 52-54, p. 3816-3825, 2005.

BHATTACHARYA, S., SHASHIKALA, H. D. Effect of BaO on thermal and mechanical properties of alkaline earth borosilicate glasses with and without Al₂O₃. ***Physica B: Condensed Matter***, v. 571, p. 76-86, 2019.

BOIZOT, B., PETITE, G., GHALEB, D., CALAS, G. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms***, v. 141, n. 1-4, p. 580-584, 1998.

BOIZOT, B., PETITE, G., GHALEB, D., REYNARD, B., CALAS, G. Raman study of β -irradiated glasses. ***Journal of non-crystalline solids***, v. 243, n. 2-3, p. 268-272, 1999.

BOOTJOMCHAI, C., LAOPAIBOON, R., PENCHAREE, S., LAOPAIBOON, J. Elastic moduli of borosilicate glasses doped with heavy metal oxides. ***Journal of Non-Crystalline Solids***, v. 388, p. 37-45, 2014.

BOUAKKAZ, R., ABDELOUAS, A., CHAOU, A. A., EL, Y. A borosilicate glass hydration at low temperature. ***Journal of Chemical and Pharmaceutical Research***, v. 7, n. 7, p. 332-337, 2015.

BOUÉ, E., SCHULLER, S., TOPLIS, M. J., CHARPENTIER, T., MESBAH, A., PABLO, H., MOSKURA, M. Kinetic and thermodynamic factors controlling the dissolution of molybdate-bearing calcines during nuclear glass synthesis. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 519, p. 74-87, 2019.

BRADTMÜLLER, H., UESBECK, T., ECKERT, H., MURATA, T., NAKANE, S., YAMAZAKI, H. (2019). Structural Origins of Crack Resistance on Magnesium Aluminoborosilicate Glasses Studied by Solid State NMR. ***The Journal of Physical Chemistry C***, v. 123, n. 24, p. 14941-14954, 2019.

BURNETT, D., CLINTON, D., MILLER, R. P. (1968). Some phase relationships within the system Na₂O/B₂O₃/Nb₂O₅. ***Journal of Materials Science***, v. 3, n. 1, p. 47-60, 1968.

CAURANT, D., LOISEAU, P., MAJERUS, O., AUBIN-CHEVALDONNET, V., BARDEZ, I., QUINTAS, A. **Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes**. Paris: Nova Science Inc., 2007.

CAURANT, D., MAJÉRUS, O., FADEL, E., QUINTAS, A., GERVAIS, C., CHARPENTIER, T., NEUVILLE, D. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO₃ by MAS NMR and Raman spectroscopies. **Journal of Nuclear Materials**, v. 396, n. 1, 94-101, 2010.

CHAH, K., BOIZOT, B., REYNARD, B., GHALEB, D., PETITE, G. Micro-Raman and EPR studies of β -radiation damages in aluminosilicate glass. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 191, n. 1-4, p. 337-341, 2002.

CHARPENTIER, T., MARTEL, L., MIR, A. H., SOMERS, J., JÉGOU, C., PEUGET, S. Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy. **Scientific reports**, v. 6, p. 25499, 2016.

CHINNAM, R. K., FOSSATI, P. C. M., LEE, W. E. Degradation of partially immersed glass: A new perspective. **Journal of Nuclear Materials**, v. 503, p. 56-65, 2018.

COLOMBO, P., BRUSATIN, G., BERNARDO, E., SCARINCI, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n.3, p. 225-239, 2003.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação**. Rio de Janeiro, 2014. (Norma CNEN NN 8.01).

CONNELLY, A. J., HAND, R. J., BINGHAM, P. A., HYATT, N. C. Mechanical properties of nuclear waste glasses. **Journal of Nuclear Materials**, v. 408, n. 2, p. 188-193, 2011.

CORMIER, L., CALAS, G., BEUNEU. Structural changes between soda-lime silicate glass and melt. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 3, p. 926-931, 2011.

DE ARAUJO, E. B., DE PAIVA, J. A. C., DE ARAUJO, M. A. B., SOMBRA, A. S. B. Structure and optical properties of lithium niobium-phosphate glasses and glass ceramics. **Physica Status Solidi (b)**, v. 197, n. 1, p. 231-240, 1996.

DE CASTRO, M. L., PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2383-2389, 2010.

DENRY, I. L., HOLLOWAY, J. A., NAKKULA, R. J., WALTERS, J. D. Effect of niobium content on the microstructure and thermal properties of fluorapatite glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 75, n. 1, p. 18-24, 2005.

DESHKAR, A., AHMADZADEH, M., SCRIMSHIRE, A., HAN, E., BINGHAM, P. A., GUILLEN, D., GOEL, A. Crystallization behavior of iron-and boron-containing nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) based glasses: Implications on the chemical durability of high-level nuclear waste glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018.

DESHKAR, A., MARCIAL, J., SOUTHERN, S. A., KOBERA, L., BRYCE, D. L., MCCLOY, J. S., GOEL, A. Understanding the structural origin of crystalline phase transformations in nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)-based glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, n. 7, p. 2859-2878, 2017.

DONTH, E. *The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials*. Berlin – Germany. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

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.

FLAMBARD, A., VIDEAU, J. J., DELEVOYE, L., CARDINAL, T., LABRUGÈRE, C., RIVERO, C. A., MONTAGNE, L. Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 30, p. 3540-3547, 2008.

FOX, K. M., EDWARDS, T. B., PEELER, D. K. Control of nepheline crystallization in nuclear waste glass. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 5, n. 6, p. 666-673, 2008.

FRANCISCO, M. S. P., GUSHIKEM, Y. Synthesis and characterization of SiO_2 - Nb_2O_5 systems prepared by the sol–gel method: structural stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 2552-2558, 2002.

GEISLER, T., NAGEL, T., KILBURN, M. R., JANSSEN, A., ICENHOWER, J. P., FONSECA, R. O., NEMCHIN, A. A. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 158, p. 112-129, 2015.

GIN, S., JOLLIVET, P., TRIBET, M., PEUGET, S., SCHULLER, S. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview. *Radiochimica Acta*, v. 105, n. 11, 927-959, 2017.

GLATZ, J. P., TOSCANO, E. H., PAGHOSA, G., NICHOLL, A. Influence of granite on the leaching behaviour of different nuclear waste forms. *Journal of nuclear materials*, v. 223, n. 1, p. 84-89, 1995.

GOEL, A., MCCLOY, J. S., FOX, K. M., LESLIE, C. J., RILEY, B. J., RODRIGUEZ, C. P., SCHWEIGER, M. J. Structural analysis of some sodium and alumina rich high-level nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 3, p. 674-679, 2012.

GUPTA, CHIRANJIB K., SURI, A. K. *Extractive metallurgy of niobium*. New York: CRC press, 1993.

HARRISON, M. T. Vitrification of high-level waste in the UK. *Procedia Materials Science*, v. 7, p. 10-15, 2014.

HE, H., QIAN, L., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Effects of humidity and counter-surface on tribochemical wear of soda-lime-silica glass. *Wear*, v. 342, p. 100-106, 2015.

HE, H., QIAN, L., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Mechanochemical wear of soda lime silica glass in humid environments. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 7, p. 2061-2068, 2014.

HE, H., XIAO, T., QIAO, Q., YU, J., ZHANG, Y. Contrasting roles of speed on wear of soda lime silica glass in dry and humid air. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 502, p. 236-243, 2019.

HEYNS, A. M., RANGE, K. J., WILDENAUER, M. The vibrational spectra of NbBO₄, TaBO₄, NaNb₃O₈ and NaTa₃O₈. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 46, n.11, p. 1621-1628, 1990.

HOOSHMAND, T.; PARVIZI, S., KESHVAD, A. Effect of surface acid etching on the biaxial flexural strength of two hot-pressed glass ceramics. *Journal of Prosthodontics*, v. 17, n. 5, p. 415-419, 2008.

HRMA, PAVEL. Crystallization during processing of nuclear waste glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 52-54, p. 3019-3025, 2010.

HUANG, P. Y., KURASCH, S., SRIVASTAVA, A., SKAKALOVA, V., KOTAKOSKI, J., KRASHENINNIKOV, A. V., MULLER, D. A. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano letters*, v. 12, n. 2, p. 1081-1086, 2012.

IBRAHIM, M., BRIGHT, N. F. The Binary System Nb₂O₅—SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 45, n. 5, p. 221-222, 1962.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive Waste Management Glossary*. Vienna: 2003. p.22.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Energy Outlook 2019 – The gold standard of energy analysis*. Paris-France, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/weo2019/>>. Acesso em: 26 nov. 19.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Dentistry-ceramic Materials*. 2015.

JANTZEN, C. M. Nuclear waste glass durability: I, predicting environmental response from thermodynamic (Pourbaix) diagrams. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 9, p. 2433-2448, 1992.

JANUCHTA, K., YOUNGMAN, R. E., GOEL, A., BAUCHY, M., RZOSKA, S. J., BOCKOWSKI, M., SMEDSKJAER, M. M. Structural origin of high crack resistance in sodium aluminoborate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 460, p. 54-65, 2017.

JONES, A. R., WINTER, R., GREAVES, G. N., SMITH, I. H. MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. **Journal of non-crystalline solids**, v. 293, p. 87-92, 2001.

KACEM, I. B., GAUTRON, L., COILLOT, D., NEUVILLE, D. R. Structure and properties of lead silicate glasses and melts. **Chemical Geology**, v. 461, p. 104-114, 2017.

KAPOOR, S., YOUNGMAN, R. E., ZAKHARCHUK, K., YAREMCHENKO, A., SMITH, N. J., GOEL, A. Structural and Chemical Approach toward Understanding the Aqueous Corrosion of Sodium Aluminoborate Glasses. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 48, p. 10913-10927, 2018.

KASPAR, T. C., RYAN, J. V., PANTANO, C. G., RICE, J., TRIVELPIECE, C., HYATT, N. C., CRAWFORD, C. L. Physical and optical properties of the International Simple Glass. **Materials Degradation**, v. 3, n. 1, p.15, 2019.

KAUR, A., KHANNA, A., KAUR, A., GONZÁLEZ-BARRIUSO, M., GONZÁLEZ, F. Effects of annealing on density, glass transition temperature and structure of tellurite, silicate and borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 443-452, 2018.

KERR, J. A. Bond dissociation energies by kinetic methods. **Chemical reviews**, v. 66, n.5, p. 465-500, 1966.

KILINC, E., HAND, R. J. Mechanical properties of soda-lime-silica glasses with varying alkaline earth contents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 429, p. 190-197, 2015.

KINGERY, W. DAVID. **Introduction to ceramics**. 2.ed. New York.: John Wiley Sons, 1976.

KOROLEVA, O. N.; SHABUNINA, L. A.; BYKOV, V. N. Structure of borosilicate glass according to Raman spectroscopy data. **Glass and Ceramics**, v. 67, n. 11, p. 340-342, 2011.

KOZMIDIS-PETROVIĆ, A. F. Theoretical analysis of relative changes of the Hrubý, Weinberg, and Lu-Liu glass stability parameters with application on some oxide and chalcogenide glasses. **Thermochimica Acta**, v. 499, n. 1, p. 54-60, 2010.

LAPINA, O. B., KHABIBULIN, D. F., ROMANENKO, K. V., GAN, Z., ZUEV, M. G., KRASIL'NIKOV, V. N., FEDOROV, V. E. ⁹³Nb NMR chemical shift scale for niobia systems. **Solid state nuclear magnetic resonance**, v. 28, n. 2-4, p. 204-224, 2005.

LE HOUÉROU, V., SANGLEBOEUF, J. C., DÉRIANO, S., ROUXEL, T., DUISIT, G. Surface damage of soda-lime-silica glasses: indentation scratch behavior. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 1, p. 54-63, 2003.

LEE, S. K., STEBBINS, J. F. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n.9, p. 1699-1709, 2003.

LEE, S., MAÇON, A. L., KASUGA, T. Structure and dissolution behavior of orthophosphate $\text{MgO-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass and glass-ceramic. **Materials Letters**, v. 175, p. 135-138, 2016.

LEE, S., VANDERVEER, B. J., HRMA, P., HILLIARD, Z. J., HEILMAN-MOORE, J. S., BONHAM, C. C., KRUGER, A. A. Effects of heating rate, quartz particle size, viscosity, and form of glass additives on high-level waste melter feed volume expansion. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 583-591, 2017.

LIMA, C. J. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 2014. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas - MG.

LIU, J., WANG, F., LIAO, Q., ZHU, H., LIU, D., ZHU, Y. Synthesis and characterization of phosphate-based glass-ceramics for nuclear waste immobilization: Structure, thermal behavior, and chemical stability. **Journal of Nuclear Materials**, v. 513, p. 251-259, 2019.

LÖNARTZ, M. I., DOHMEN, L., LENTING, C., TRAUTMANN, C., LANG, M., GEISLER, T. The Effect of Heavy Ion Irradiation on the Forward Dissolution Rate of Borosilicate Glasses Studied In Situ and Real Time by Fluid-Cell Raman Spectroscopy. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1480, 2019.

LOPES, J. H., MAGALHÃES, A., MAZALI, I. O; BERTRAN, C. A. Effect of Niobium Oxide on the Structure and Properties of Melt-Derived Bioactive Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3843-3852, 2014.

MALAKHO, A. P., STEFANOVICH, S. Y., MOROZOV, V. A., LAZORYAK, B. I., FARGIN, E., RODRIGUEZ, V. Crystallization and dielectric and optical properties of borate glasses $(1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+x\text{Nb}_2\text{O}_5$. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 301-307, 2007.

MALCHUKOVA, E., BOIZOT, B., PETITE, G., GHALEB, D. Irradiation effects in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements. **The European Physical Journal-Applied Physics**, v. 45, n. 1, 2009.

MANAKTALA, HERSH K. An Assessment of Borosilicate Glass as a High-Level Waste Form. **Nuclear regulatory commission-USA**, Disponível em: <<https://www.nrc.gov/docs/ML0336/ML033650021.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2019.

MANARA, D., GRANDJEAN, A., NEUVILLE, D. R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. **American Mineralogist**, v. 94, n. 5-6, p. 777-784, 2009.

MASUNO, A., INOUE, H., YOSHIMOTO, K., WATANABE, Y. Thermal and optical properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ high refractive index glasses. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 4, p. 710-718, 2014.

MCCLANE, D. L., AMOROSO, J. W., FOX, K. M., KRUGER, A. A. Nepheline crystallization behavior in simulated high-level waste glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 505, p. 215-224, 2019.

MCCLOY, J. S., RILEY, B. J., CRUM, J., MARCIAL, J., REISER, J. T., KRUSKA, K., BARNSELY, K. E. Crystallization study of rare earth and molybdenum containing nuclear waste glass ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. 2019.

MCLOUGHLIN, S. D., HYATT, N. C., HAND, R. J., LEE, W. E. Corrosion of archaeological model glasses after 32 years of burial at Ballidon. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 932, 2016.

MINAMI, T., TOKUDA, Y., MASAI, H., UEDA, Y., ONO, Y., FUJIMURA, S., YOKO, T. Structural analysis of alkali cations in mixed alkali silicate glasses by ^{23}Na and ^{133}Cs MAS-NMR. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 4, p. 333-338, 2014.

MIR, A. H., MONNET, I., BOIZOT, B., JÉGOU, C., PEUGET, S. Electron and electron-ion sequential irradiation of borosilicate glasses: Impact of the pre-existing defects. **Journal of Nuclear Materials**, v. 489, p. 91-98, 2017.

MIRANZO, P., MOYA, J. S. Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method. **Ceramics International**, v. 10, n. 4, p. 147-152, 1984.

MIRANZO, P.; MOYA, J. S. Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method. **Ceramics International**, v. 10, n. 4, p. 147-152, 1984.

MI-TANG, W., JIN-SHU, C. Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda–lime–silicate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n. 1, p. 273-276, 2010.

MÖNCKE, D., TRICOT, G., WINTERSTEIN-BECKMANN, A., WONDRACZEK, L., KAMITSOS, E. I. On the connectivity of borate tetrahedra in borate and borosilicate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 56, n. 5, p. 203-211, 2015.

NAKASHIMA, K., TOSHIMA, Y., KOBAYASHI, Y., KAKIHANA, M. Effects of raw materials on NaNbO_3 nanocube synthesis via the solvothermal method. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 7, n. 1, p. 36-41, 2019.

NARAYANASAMY, S., JOLLIVET, P., GODON, N., ANGELI, F., GIN, S., CABIÉ, M., ABDELOUAS, A. Influence of composition of nuclear waste glasses on vapor phase hydration. **Journal of Nuclear Materials**, v. 525, p. 53-71, 2019.

NEUVILLE, D. R., CORMIER, L. Structure of $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses using Raman spectroscopy. In: CONFERENCE ON GLASS PROBLEMS, 70th, October 11-12, 2009. Columbus, Ohio, EUA. **Proceedings...Glass Odyssey**, v. 6, pp. 2-6, 2009.

NOVATSKI, A. **Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente**. 2009.163p. Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR.

OHSATO, H., TAKEUCHI, Y., MAKI, I. Structure of $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 42, n. 8, p. 934-937, 1986.

OJOVAN, MICHAEL I. Viscous flow and the viscosity of melts and glasses. **Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 53, n. 4, p. 143-150, 2012.

OJOVAN, MICHAEL I.; LEE, WILLIAM E.; KALMYKOV, STEPAN N. **An introduction to nuclear waste immobilisation**. Oxford: Elsevier, 2014.

OSIPOV, A. A.; OSIPOVA, L. M.; EREMYASHEV, V. E. Structure of alkali borosilicate glasses and melts according to Raman spectroscopy data. **Glass Physics and Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 105-112, 2013.

PAUL, A. **Chemistry of glasses**. New York, Chapman and Hall, 1989.

PÉRCIO, M. F., DE CAMPOS, S. D., SCHNEIDER, R., DE CAMPOS, E. A. Effect of the addition of TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 and Nb_2O_5 on the stability parameters of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 411, p. 125-131, 2015.

PEREIRA, L. A. T. **Desenvolvimento de processos de reciclagem de cavacos de Zircaloy via refusão em forno elétrico a arco e metalurgia do pó**. 2014. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PEUGET, S., TRIBET, M., MOUGNAUD, S., MIRO, S., JÉGOU, C. Radiations effects in ISG glass: from structural changes to long-term aqueous behavior. **Materials Degradation**, v. 2, n. 1, p. 1-9, 2018.

PIOVESAN, V., BARDEZ-GIBOIRE, I., FOURNIER, M., FRUGIER, P., JOLLIVET, P., MONTOUILLIOUT, V., GIN, S. Chemical durability of peraluminous glasses for nuclear waste conditioning. **Materials Degradation**, v. 2, n. 1, p. 7, 2018.

PUIG, J., PENELON, B., MARCHAL, P., NEYRET, M. Rheological properties of nuclear glass melt containing platinum group metals. **Procedia Materials Science**, v. 7, p. 156-162, 2014.

QUINTAS, A., CHARPENTIER, T., MAJÉRUS, O., CAURANT, D., DUSSOSSOY, J. L., VERMAUT, P. NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with varying CaO -to- Na_2O ratio. **Applied Magnetic Resonance**, v. 32, n. 4, p. 613-634, 2007.

REN, M., CHENG, J. Y., JACCANI, S. P., KAPOOR, S., YOUNGMAN, R. E., HUANG, L., GOEL, A. Composition–structure–property relationships in alkali aluminosilicate glasses: A combined experimental–computational approach towards designing functional glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 505, p. 144-153, 2019.

ROUXEL, T. Driving force for indentation cracking in glass: composition, pressure and temperature dependence. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 373, n. 2038, p. 20140140, 2015.

ROUXEL, T., JI, H., GUIN, J. P., AUGEREAU, F., RUFFLÉ, B. (2010). Indentation deformation mechanism in glass: densification versus shear flow. *Journal of applied physics*, v. 107, n. 9, p. 094903, 2010.

ROUXEL, TANGUY; YOSHIDA, SATOSHI. The fracture toughness of inorganic glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, n. 10, p. 4374-4396, 2017.

RUENGSRISRI, S., KAEWKHAO, J., LIMSUWAN, P. Optical characterization of soda lime borosilicate glass doped with TiO₂. *Procedia engineering*, v. 32, p. 772-779, 2012.

SAINZ, M. A., MIRANZO, P., OSENDI, M. I. Sintering behaviour and properties of YAlSiO and YAlSiON glass-ceramics. *Ceramics International*, v. 37, n. 5, p. 1485-1492, 2011.

SAMUNEVA, B., DIMITROV, V. Structure and optical properties of niobium silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 129, n. 1-3, p. 54-63, 1991

SCIENTIFIC AMERICAN. *10 Solutions for Climate Change*. Estados Unidos, 2017. Disponível em: <<https://www.scientificamerican.com/article/10-solutions-for-climate-change/>>. Acesso em: 18 maio 2017.

SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 2005.

SILVA, A. C. *Vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais*. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SILVA, A. C., MELLO-CASTANHO, S., GUITIAN, F., MONTERO, I., ESTEBAN-CUBILLO, A., SOBRADOS, I., MOYA, J. S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 4, p. 1300-1305, 2008.

STÁBILE, F. M., VOLZONE, C. Crystallization and sintering of glasses formulated from different theoretical contents of leucite (L) and bioglass 45S5 (Bg)(LxBg (100-x) x: 25, 30, 40, 50): A comparative study on raw materials influence. *Materials Chemistry and Physics*, v. 238, p. 121892, 2019.

SURDYKA, N. D., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Environmental effects on initiation and propagation of surface defects on silicate glasses: scratch and fracture toughness study. *Applied Physics A*, v. 116, n. 2, p. 519-528, 2014.

TADDEI, M. H. T., SILVA, N. C., MACACINI, J. F. Determinação de isótopos emissores alfa de amerício em amostras de urina e fezes. *Rev. Bras. Pesq. Des*, v. 4, n. 3, 2002.

THIEME, K.; AVRAMOV, I.; RÜSSEL, C. The mechanism of deceleration of nucleation and crystal growth by the small addition of transition metals to lithium disilicate glasses. *Scientific reports*, v. 6, p. 25451, 2016.

UPENDER, G., PRASAD, M. Raman, FTIR, thermal and optical properties of TeO₂-Nb₂O₅-B₂O₃-V₂O₅ quaternary glass system. *Journal of Taibah University for Science*, v. 11, n. 4, p. 583-592, 2017.

VIEIRA, H. *Avaliação da cristalização e durabilidade química de vidros niobofosfatos visando à imobilização de rejeitos radioativos*. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

WETHERALL, K. M., DOUGHTY, P., MOUNTJOY, G., BETTINELLI, M., SPEGHINI, A., CASULA, M. F., NEWPORT, R. J. The atomic structure of niobium and tantalum containing borophosphate glasses. *Journal of physics: condensed matter*, v. 21, n. 37, p. 375106, 2009.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Nuclear Basis. *Electricity generation – What are the options?* Inglaterra, 2019. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/nuclear-basics/electricity-generation-what-are-the-options.aspx>>. Acesso em: 15 maio 2019.

YAKOUT, M., ELBESTAWI, M. A., VELDHUIS, S. C. A study of thermal expansion coefficients and microstructure during selective laser melting of Invar 36 and stainless steel 316L. *Additive Manufacturing*, v. 24, p. 405-418, 2018.

ZACHARIASEN, William Houlder. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.

ZERLIM, A. *Estudo da dissolução de vidros niobofosfato em água e em solução simuladora de fluido fisiológico*. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ZHANG, L., KANG, J., WANG, J., KHATER, G. A., SHI, Q., LI, S., YUE, Y. Effects of Y₂O₃ on structure and dielectric properties of aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 503, p. 110-114, 2019.

ZHENG, H., PU, Y., LIU, X., WAN, J. Correlation between dielectric properties and crystallization treatment in potassium sodium niobate glass-ceramics for energy storage application. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 674, p. 272-276, 2016.

APÊNDICE

Resumo dos resultados da Tese	
Composições obtidas	
G0	↑ 4,0% Al ₂ O ₃ , ↓ 1,9% CaO (em relação aos teores formulados)
G2	↓ 1,2% Al ₂ O ₃ , ↓ 3,7% CaO (em relação a G0), Nb ₂ O ₅ -0,1
G4	↑ 1,1% Al ₂ O ₃ , ↓ 2,5% CaO (em relação a G0), Nb ₂ O ₅ -0,5
G6	↑ 0,6% Al ₂ O ₃ , ↓ 4,5% CaO (em relação a G0), Nb ₂ O ₅ -0,4
G8	↑ 0,9% Al ₂ O ₃ , ↓ 3,1% CaO (em relação a G0), Nb ₂ O ₅ -0,2
Estrutura	
DRX	Halos amorfos para todas as composições
⁹³ Nb MAS-RMN	G6: -1170 ppm e G8: -1026 ppm - Aumento da fase de Nb
²⁹ Si MAS-RMN	Q ² predomina e Q ¹ e Q ³ variam
¹¹ B MAS-RMN	Variações de BO ₃ e BO ₄ - Tendência de ↑ de BO ₃
²³ Na MAS-RMN	Todas as composições em -8,5 ppm - Nb não altera coordenação do sódio
²⁷ Al MAS-RMN	Predominância de AlO ₄ . ↓ AlO ₄ e ↑ AlO ₅ conforme aumenta o teor de Nb
FTIR	Variações de BO ₃ e BO ₄ , Variações de Q ₁ e Q ₃ , Quebra de Q ²
Raman	Quebra de Q ² induzida por Nb, Variações de Q ³ e Q ¹ induzida pela adaptação do Boro.
	↑ Boro na rede para G2, Nb induz Diboratos.
Propriedades Térmicas	
Tg	Praticamente não variou para G0, G4 e G6. ↓ para G2 e ↑ para G8.
Tic	Aumentou conforme o teor de Nb subiu (exceto para G2)
Tc	Aumentou conforme o teor de Nb subiu (exceto para G2)
Tfl	Tendência de decrescimo
Kgl	Aumentou de 0,4 a 0,6 conforme o teor de Nb subiu nas composições
Viscosidade e Mic Calefação	Duas famílias: G0 e G2 mais viscosos e G4, G6 e G8 menos viscosos
Tratamentos Térmicos	Formação de Alta Combeíta, NaNbO ₃ , Nefelina e NbBO ₄ (700°C) Nefelina suprimida até 500°C pela presença do Nb
Dilatometria	Duas famílias: G0 e G2 menor dilatação e G4 e G6 dilataram mais Aumento de coef. de exp. para G4 e G6
Densidade e Volume Molar	↑ Densidade, Volume Molar ↑ para G4 e ↓ para G2, G6 e G8.
Resistência Hidrolítica	↑ para G4 e G6 e ↓ para G2 e G8.
Raman - Res. Hidrolítica	Aglomerados de SiOH para G0, G4 e G6 com diminuição de camada reativa E CaCO ₃ na sup. de G2 e G8.

Propriedades Mecânicas	
Mód Elasticidade	↓ para G2 e G6 e similar para G0 e G4
Dureza	Decresce para os vidros contendo Nb mas não varia muito entre estes
Tenacidade	Praticamente não varia com a introdução do Nb
Desgaste a Seco	Aumenta para os vidros contendo Nb - Coef. de atrito reduz para G2 e G6, similar para G0 e G4.
Alterações estruturais após Irradiações	
Si-O-Si	houve quebra maior para G0 e muito menor para G2, G4 e G6
Al-O-Al	boa estabilidade, tendência de menor quebra conforme o teor de Nb aumentou nos vidros
Si-O-B-O-Si	aumento da unidade de Danburite acentuado para os vidros sem nióbio
BO ₄ Tetraboratos	quebra acentuada para G0 e G4 em ambas radiações
BO ₄ Diboratos	Quebra acentuada para G2 em ambas radiações
Nb-O-Nb	Quebra acentuada para G6 e segregação após irradiação beta
Q ¹	Aumento acentuado para G2 na Irradiação beta
Q ²	Quebra para G0 e recuperação conforme teor de Nb aumenta nos vidros para ambas radiações
Q ³	Quebra para G0 e G6 na irradiação Alfa, e menor quebra na irradiação beta, proporcional ao teor de Nb
(Si-O-Si):R ⁺	recuperação para G0 na irradiação alfa, diminuição de quebra para G4 e G6 (alfa), acentuada recuperação para G4 (Beta)
BO ₃	estabilidade em ambas as radiações

Tabela de cálculo de dose total absorvida pelos vidros imobilizadores de RR durante o tempo de decaimento dos radionuclídeos mais frequentemente encontrados nos rejeitos oriundos das atividades nucleares.

	t1/2 (a)	y (%)	Eq (keV)	A (Ci/ton)	A (Bq/ton)	A(Bq/kg R)	A(Bq/kg V)	D (Gy)	
⁷⁹ Se	3,27E+05	0,0447	1,51E+02	8,04E-02	2,97E+09	2,97E+06	1,49E+05	1,12E+03	1,67E-03
⁸⁵ Kr	10,76	0,218	6,87E+02	1,19E+04	4,41E+14	4,41E+11	2,20E+10	1,19E+06	8,17E-03
⁹⁰ Sr	28,9	4,505	2,83E+03	9,17E+04	3,39E+15	3,39E+12	1,70E+11	1,01E+08	1,69E-01
⁹³ Zr	1,53E+06	5,4575	9,10E+01	2,10E+00	7,76E+10	7,76E+07	3,88E+06	1,78E+04	2,04E-01
⁹⁹ Tc	2,11E+05	6,1385	2,94E+02	1,30E+01	4,81E+11	4,81E+08	2,41E+07	3,51E+05	
^{113m} Cd	14,1	0,0008	3,16E+02	3,34E+01	1,23E+12	1,23E+09	6,17E+07	2,00E+03	3,00E-05
¹⁰⁷ Pd	6,50E+06	1,2499	3,30E+01	1,13E-01	4,18E+09	4,18E+06	2,09E+05	3,48E+02	4,68E-02
^{121m} Sn	43,9	0,00005	3,90E+02	6,70E-01	2,48E+10	2,48E+07	1,24E+06	1,54E+02	1,87E-06
¹²⁶ Sn	2,30E+05	0,1084	4,05E+03	2,77E-01	1,03E+10	1,03E+07	5,13E+05	1,03E+05	4,06E-03
¹²⁹ I	1,57E+07	0,841	1,94E+02	3,15E-02	1,17E+09	1,17E+06	5,83E+04	5,70E+02	
¹³⁵ Cs	2,30E+06	6,911	2,69E+02	2,14E-01	7,92E+09	7,92E+06	3,96E+05	5,37E+03	
¹³⁷ Cs	30,23	6,337	1,18E+03	1,23E+05	4,56E+15	4,56E+12	2,28E+11	5,90E+07	2,37E-01
¹⁵⁵ Eu	4,76	0,0803	2,52E+02	9,92E+03	3,67E+14	3,67E+11	1,84E+10	1,60E+05	3,01E-03
¹⁵¹ Sm	88,8	0,5314	7,70E+01	3,52E+03	1,30E+14	1,30E+11	6,51E+09	3,24E+05	1,99E-02
²³⁴ U	2,45E+05		4,86E+03	2,03E+00	7,51E+10	7,51E+07	3,76E+06	9,08E+05	
²³⁸ U	4,51E+09		4,28E+03	3,17E-01	1,17E+10	1,17E+07	5,86E+05	1,27E+05	
²³⁷ Np	2,14E+06		4,94E+03	9,99E-01	3,70E+10	3,70E+07	1,85E+06	4,60E+05	
²³⁹ Pu	2,44E+04		5,23E+03	3,05E+02	1,13E+13	1,13E+10	5,64E+08	1,30E+08	
²⁴⁰ Pu	6,58E+03		5,25E+03	4,78E+02	1,77E+13	1,77E+10	8,84E+08	1,45E+08	
²⁴² Pu	3,79E+05		4,98E+03	1,72E+00	6,36E+10	6,36E+07	3,18E+06	7,92E+05	
²⁴³ Am	7,95E+03		5,44E+03	1,56E+01	5,77E+11	5,77E+08	2,89E+07	5,29E+06	
							dose tot	4,44E+08	
Na =	6,00E+23	atoms/mol							
1 eV =	1,60E-19	J							
1 Gy =	1,00E+00	J/kg				N quebras = dose total			
n1 =	2,00E+01	mols/kg				Energy. total lig.			
n2 =	5,00E+00	ligs/átomo							
e lig =	5,00E+01	eV/lig				N quebras = 0,93			
ener tot lig	=	n1 x n2 x e. lig x Na							

Área relativa (%) das bandas de Raman antes e após as irradiações α e β .

Composição	Si-O-Si	Al-O-Al	Si-O-B-O-Si	BO ₄ I	BO ₄ II	Nb-O-Nb	Q ¹	Q ²	(Si-O-Si):R*	Q ³	BO ₃	BO ₄	BO ₃
G0	14,74521	7,25261	2,76435	7,5829	2,23341	--	2,0376	43,62615	0,25924	7,804	3,11479	0,94628	7,63346
G0 IRR α	11,41596	6,32501	15,13533	3,7919	3,15981	--	3,16052	35,43264	5,41402	4,50382	1,71756	1,11989	8,82354
G0 IRR β	3,14495	9,49403	7,48992	7,25743	5,37381	--	1,58137	40,36525	6,63313	8,45438	0	4,85084	5,3549
G2	4,24597	6,34303	11,94425	4,05256	8,93923	16,0874	1,04169	29,87224	2,76012	11,00715	0	1,3244	2,38196
G2 IRR α	6,75694	4,65481	13,90982	3,3781	7,4756	14,05931	3,95662	26,70838	0,83855	10,9038	3,00596	2,89129	1,46082
G2 IRR β	2,68215	4,82647	11,89621	5,05863	5,83342	17,59708	11,07796	16,6557	10,78802	9,98381	0	1,31298	2,28756
G4	5,32487	5,56618	7,19614	7,28569	8,3844	24,50995	5,60231	23,99434	3,75422	4,49187	0	1,9813	1,90875
G4 IRR α	5,63131	4,18812	10,23529	3,48063	11,82064	24,002	7,15557	24,07649	1,85474	3,76759	0	1,79794	1,98967
G4 IRR β	2,4538	4,52958	2,76832	2,26238	9,70913	27,2452	3,73431	18,42748	19,54684	5,55465	0	0,56306	4,20525
G6	5,0384	4,19216	9,17306	3,57946	11,0191	29,65181	7,86616	15,82834	2,12529	7,59267	0	1,6523	2,28124
G6 IRR α	6,06204	6,72213	5,21291	5,27762	12,00829	25,23223	6,54631	18,59953	6,47188	1,79962	0	3,23525	2,8322
G6 IRR β	3,72699	5,07414	7,42327	3,15509	11,36661	30,94855	6,6121	16,69829	0,72051	10,57471	0	0	3,69974

O cálculo da dose absorvida por cada amostra no ensaio de irradiação α foi feito seguindo os passos:

1- Alcance das partículas α para energias da fonte de ^{241}Am :

Energia: 5,39 – 5,54 MeV; Densidade dos vidros: 2,7 g/cm³

$$R = 5,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \longrightarrow r(\text{cm}) = \frac{4,5 - 5,5 \text{ mg}}{\text{cm}^2} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{2,7 \text{ g}} = 17 - 21 \mu\text{m}$$

2- Número de quebras por unidade de energia depositada:

$$n \approx \frac{30 \text{ quebras}}{\text{keV}}$$

3- Número de quebras por partícula α :

$$N = \frac{30q}{\text{keV}} \times 5,5 \text{ MeV} \approx \frac{165 \times 10^3 q}{\alpha}$$

4- Número de quebras durante a irradiação:

$$N = \frac{1,65 \times 10^5 q}{\alpha} \times \frac{6 \times 10^3 \alpha}{s} = \frac{1,02 \times 10^9 q}{s}$$

5- Número total de quebras na irradiação:

$$N_t = \frac{1 \times 10^9 q}{s} \times 100 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} \approx 3,6 \times 10^{14} q$$

6- Fração das ligações quebradas no volume irradiado:

$$f = \frac{\text{n}^\circ \text{ de quebras}}{\text{n}^\circ \text{ total de ligações}} = \frac{3,6 \times 10^{14} q}{V \cdot \rho \cdot v \cdot N_A \cdot \frac{1}{M}}$$

$$= \frac{3,6 \times 10^{14} q}{(\pi \cdot (2\text{mm}/2)^2 \cdot \pi \cdot 0,02\text{mm} \cdot \frac{2,7\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 4 \cdot \frac{1}{6 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} \cdot \frac{1}{63\text{g/mol}}})}$$

$$f = \frac{3,6 \times 10^{14} \text{ lig. quebradas} \cdot 63\text{g}}{\pi \cdot 0,02\text{mm}^3 \cdot 2,7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{\text{mm}^3} \cdot 6 \times 10^{23} \text{ molec.} \cdot \frac{4 \text{ lig.}}{\text{molec.}}}$$

$$f = 5,4 \times 10^{-5} \frac{\text{quebras}}{\text{n}^\circ \text{ total de ligações}}$$

7- Dose absorvida:

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{\text{energia depositada}}{\text{massa irradiada}} \\
 &= \frac{5,5\text{MeV}}{\alpha} \cdot \frac{6 \times 10^3}{s} \cdot 100h \cdot \frac{3600s}{h} \cdot \frac{1,6 \times 10^{-14}J}{\text{MeV}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{2\text{mm}}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot 0,02\text{mm} \cdot \frac{2,7g}{\text{cm}^3} \cdot (10^{-3}\text{cm}^3/\text{mm}^3)} \\
 &= \frac{5,5 \cdot 6 \cdot 10^3 \cdot 3600 \cdot 1,6 \cdot 10^{-14}}{\pi \cdot 0,02 \cdot 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1\text{Gy}}{\frac{1J}{kg}} = \mathbf{11 Gy}
 \end{aligned}$$

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
