

Clémence Chautard

Vidros para imobilização de iodo radioativo

**São Paulo
2013**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Clémence Chautard

Vidros para imobilização de iodo radioativo

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador : Prof. Dr. Samuel M. Toffoli

**São Paulo
2013**

TF-2013
C396V
M2013 E

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800008673

2392 #82

FICHA CATALOGRÁFICA

Chautard, Clémence

Vidros para imobilização de iodo radioativo / C. Chautard – São Paulo, 2013.
60 p.

Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Vidros 2. Imobilização de iodo radioativo. I. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II. t.

Cada situação nova, cada problema para resolver traz a oportunidade preciosa de aprender alguma coisa nova – *Chaque situation nouvelle, chaque problème à résoudre amène avec lui l'opportunité rare d'apprendre quelque chose de nouveau.* (Olivier Lockert)

Resumo

No contexto do tratamento do lixo nuclear, um dos problemas atuais é a imobilização de radioiodo. Para resolvê-lo, este projeto está particularmente interessado em vidros de fosfato. Este projeto tem vários objetivos. Em primeiro lugar, a determinação da fórmula adequada do vidro para incorporar o iodo radioativo. Em seguida, realizar um conjunto de testes relevantes para caracterizar o vidro escolhido e sintetizado. Finalmente, um estudo de durabilidade química deve ser realizado, porque a resistência dos vidros à alteração é um dos principais parâmetros das especificações técnicas. Para cumprir estes objetivos, a matriz $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{Al}_2\text{O}_3$ foi sintetizada, e os seguintes ensaios de caracterização foram realizados : difração de raios X, dureza Vickers, densidade hidrostática, composição e mapeamento químico, dilatação térmica, de determinação da temperatura de transição vítrea, perda de massa, e finalmente, ensaio para determinação de sua durabilidade química. Seguindo as manipulações, determinou-se que a formação de vidro atendeu apenas parcialmente às exigências das especificações. Além disso, determinou-se que as amostras com índice de iodo de inserção de 0,4% e 0,6% em volume apresentam as melhores propriedades.

Abstract

Glasses for immobilization of radioactive iodine

In the context of nuclear waste, one of the actual problems is the trapping of radioiodine. In order to answer that, this project is particularly focused in phosphate glasses. This project has several objectives. First, it aims to determine the appropriate glass formula to trap radioactive iodine, then to realize a set of tests to characterize the glass. Finally, a study of chemical durability should be conducted, since the resistance to alteration of the glasses is one of the main parameters of the technical specifications. In order to meet these objectives, the matrix $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{Al}_2\text{O}_3$ was synthesized. Therefore, characterization tests were performed, namely X-ray diffraction study, hardness, density, composition, and mapping, expansion, glass transition temperature, mass loss, and finally chemical durability. Following the experiments, it is evident the formation of glass partially suited to the requirements of the specifications. Additionally, it was verified that samples with iodine insertion rate of 0.4% and 0.6% by volume have the best properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação da sílica cristobalita (esquerda) e da sílica vítrea (direita)	18
Figura 2. Caracterização da transição vítrea de um vidro [5]	18
Figura 3. Alteração pela água do vidro AgI-Ag ₂ O-P ₂ O ₅ [9]	25
Figura 4. Associação do tetraedro PO ₄ e da alumina	26
Figura 5. Preparação da matriz vítrea por moagem dos elementos.....	27
Figura 6. Preparação dos vidros nos cadinhos de platina a 650°C (esquerda), e vazamento dos vidros (direita)	28
Figura 7. Ensaio de dureza Vickers.....	29
Figura 8. Microscópio eletrônico de varredura	30
Figura 9. Forno tubular	31
Figura 10. Difratoograma da matriz Ag ₅ P ₃ O ₁₀ antes do estudo de durabilidade química	33
Figura 11. Difratoograma dos vidros contendo AgI antes do estudo de durabilidade química	34
Figura 12. Difratoograma das amostras de vidros depois do forno tubular	34
Figura 13. Dureza Vickers das amostras de vidro	35
Figura 14. Densidade das amostras de vidro	36
Figura 15. Observação do vidro a 0,8% de iodo com a microsonda de Castaing.....	37

Figura 16. Mapa da composição do vidro a 0.6% de iodo com a microsonda de Castaing.....	37
Figura 17. Mapeamento da amostra sem iodo pela microsonda de Castaing	38
Figura 18. Temperatura de amolecimento e coeficiente de expansão térmica das amostras.....	41
Figura 19. Curvas de DSC das amostras : (a) sem iodo; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6% et (e) 0.8%	42
Figura 20. Evolução do pH das soluções de alteração	46
Figura 21. Padrões para o dosagem do iodo por espectroscopia de UV-Visível.....	48
Figura 22. Evolução da concentração em iodo liberado pelas amostras nas soluções de alteração	49
Figura 23. Estruturas de $Ag_4P_2O_7$ (esquerda) e de $Ag_5IP_2O_7$ (direita)	52
Figura 24. Superfícies dos vidros observadas por microscopia eletrônica de varredura: (a) Vidro a 0.4% em iodo imerso numa água a pH 3, (b) Vidro a 0.4% em iodo imerso numa água a pH 7, (c) Vidro a 0.4% em iodo imerso numa água a pH 10	54
Figura 25. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do vidro sem iodo depois do estudo de durabilidade com uma solução de pH 7.....	54
Figura 26. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do vidro com 0.4% de iodo depois do estudo de durabilidade com uma solução de pH 10	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do vidro R7T7 [2]	16
Tabela 2. Quantificação dos elementos presentes nos vidros pela microsonda de Castaing.....	39
Tabela 3. Temperatura dos picos de DSC para o vidro AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀	45
Tabela 4. Perdas de massa das amostras depois do forno tubular	45
Tabela 5. Fases observadas por difração de raios X para as amostras depois da durabilidade	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_g	Temperatura de transição vítrea.
T_m	Temperatura de fusão.
ENSCL	Escola Nacional Superior de Química de Lille – <i>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille</i>
UCCS	Unidade de Cátalise e de Química do Sólido – <i>Unité de Catalyse et de Chimie du Solide</i>
ANDRA	Agencia Nacional Para a Gestão dos Resíduos Radioativos – <i>Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs</i>
CEA	Comissão da Energia Atômica – <i>Commission de l’Energie Atomique</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
TMA	Análise termo-mecânica

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Revisão bibliográfica	14
2.1. Condicionamento de resíduos nucleares	14
2.1.1. Produtos de fissão nuclear	14
2.1.2. Princípio de armazenamento de resíduos nucleares	15
2.1.3. O vidro R7T7	15
2.1.4. Caso do iodo radioativo	17
2.2. O vidro	17
2.2.1. Definição	17
2.2.2. Transição vítrea	18
2.2.3. Propriedades gerais	19
2.2.4. Composição	20
2.2.4.1. Óxidos formadores	21
2.2.4.2. Óxidos modificadores	21
2.2.4.3. Elementos intermediários	22
2.3 Os vidros de fosfato	22
2.4. Escolha da formulação do vidro de imobilização	24
3. Materiais e Métodos	27
3.1. Preparação do vidro	27
3.1.1. Preparação da matriz vítrea	27
3.1.2. Inserção do iodo	28
3.2. Ensaio de caracterização do vidro	28
3.2.1. Difração de raios X	28
3.2.2. Dureza Vickers	29
3.2.3. Picnometria	29
3.2.4. Microsonda de Castaing	29
3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura	30
3.2.6. Análise termo-mecânica (TMA)	30
3.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
3.2.8. Termogravimetria	31
3.3. Estudo da durabilidade química	31
3.3.1. Ensaio de lixiviação	31
3.3.2. Análise das soluções de alteração por UV-Visível	32
4. Resultados e discussão	33
4.1. Caracterização dos vidros	33
4.1.1. Difração de raios X	33

4.1.1.1. Difração de raios X das amostras antes da durabilidade química	33
4.1.1.2. Difração de raios X das amostras depois do forno tubular	34
4.1.2. Dureza Vickers	35
4.1.3. Picnometria	36
4.1.4. Microsonda de Castaing	36
4.1.5. Análise termo-mecânica (TMA)	40
4.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
4.1.7. Termogravimetria	45
4.2. Durabilidade química	46
4.2.1. Evolução do pH	46
4.2.2. Dosagens	48
4.2.3. Difração de raios X das amostras depois da durabilidade química	51
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	53
4.3. Discussão	55
5. Conclusões	56
6. Referências	57
7. Anexos	59

1. Introdução

A indústria nuclear foi estabelecida na França na década de 1950 com a introdução de nove reatores com urânio, grafite e gás natural, um reator de água pesada e um reator de água leve. Esta se tornou progressivamente a principal fonte de geração de eletricidade na França (79% da produção da eletricidade francesa em 2004).

A produção de energia nuclear conduz à formação de resíduos radioativos. O lixo nuclear é o material radioativo para o qual não há uso. A dispersão no ambiente só é permitida para os resíduos de baixa atividade e para os isótopos pouco radiotóxicos de curta duração (com limites de atividade e concentração estritamente exigidos pela lei).

A gestão dos resíduos radioativos na França é centralizada pela ANDRA desde 1979. Ela é colocada no quadro legal da lei Bataille de 1991, conforme alterada em 2006 (lei de gestão de materiais sustentáveis e dos resíduos radioativos). É moldada por PNGMDR (*Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs* - Plano Nacional de Gestão de Matérias e Resíduos Radioativos). Este plano prevê a gestão de resíduos de forma diferente de acordo com o seu perigo e sua vida útil, e pode assumir dois aspectos: o tratamento do combustível irradiado, e o armazenamento de resíduos finais não recuperáveis.

Este projeto visa estudar o armazenamento de um resíduo final, o iodo radioativo, ou iodo-129, em uma matriz vítrea. Para isso é possível definir os objetivos desse trabalho:

- Preparar as amostras de vidro do sistema $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Al_2O_3 com várias porcentagens de inclusão de iodo como AgI (0.2, 0.4, 0.6 e 0.8% em volume de iodo).
- Realizar vários ensaios de caracterização para determinar as propriedades do vidro fabricado e saber as propriedades respeitadas as especificações desejadas para a imobilização do iodo radioativo.
- Realizar um estudo de durabilidade química para estudar e caracterizar o comportamento de alteração de vidro.
- Realizar novamente alguns ensaios de caracterização para estabelecer a influência da alteração nas propriedades do vidro.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Condicionamento de resíduos nucleares

2.1.1. Produtos de fissão nuclear

A energia nuclear é produzida pelos núcleos atômicos que sofrem transformações chamadas de reações nucleares. Esses rearranjos nucleares conduzem às configurações mais estáveis, sendo que o diferencial de energia, correspondendo a um diferencial de massa, é a energia libertada pela reação. Aplicações na indústria nuclear usam essa energia.

Uma das possíveis reações nucleares é chamada fissão nuclear. Quando um nêutron atinge o núcleo de alguns isótopos pesados, existe uma probabilidade de que o núcleo atingido se divide em dois núcleos mais leves. Esta reação resulta numa liberação de energia muito importante, na ordem de 200 MeV. Esta fissão é acompanhada pela emissão de vários nêutrons que, sob certas condições, atingem outros núcleos e, portanto, causam uma reação em cadeia. Num reator nuclear esta reação em uma cadeia é realizada a uma velocidade baixa e controlada.

Depois da fissão nuclear de tipo β e γ , novos elementos radioativos são criados. De fato, a desintegração β modifica o número de núcleos no átomo em qual ocorre. O átomo é excitado e perde energia, emitindo um fóton γ . Elementos criados são chamados de produtos de fissão e são considerados resíduos nucleares finais. Eles contêm os isótopos de quase todos os elementos químicos e liberam um forte calor, com a exceção do iodo, que não é termogênico. Estes resíduos podem ser classificados em diferentes categorias de acordo com a sua vida:

- Vida curta: (73% dos produtos de fissão) eles têm um período de menos que 30 anos, e tornam-se compostos estáveis muito rapidamente.
- Vida média: (7%) o período varia entre 30 e 300 anos. Eles são tratados e armazenados por um curto período de tempo (em termos geológicos).
- Vida longa: (10%) envolve sete compostos, cuja meia-vida varia entre algumas centenas de milhares de anos e vários milhões de anos. Estes são os elementos que devem ser armazenados e enterrados. O iodo-129 faz parte desta categoria, com uma meia-vida de 15,7 milhões de anos, e representa 0,5% dos resíduos nucleares finais.
- Vida muito longa: (10%) eles têm uma meia-vida superior a 100 milhões de anos e são encontrados naturalmente na Terra. Além disso, a radiação é muito baixa e são considerados como corpos estáveis.

2.1.2. Princípio de armazenamento de resíduos nucleares

Atualmente, os resíduos nucleares são deixados perto das empresas nucleares, esperando para serem condicionados e enterrados. Alguns estudos são conduzidos para determinar a localização ótima e a profundidade de modo a evitar qualquer fuga de radiação. A possibilidade de descobrir um método de reciclagem de resíduos radioativos conduziu os estudos de modo a se obter um processo reversível, ou seja, um aprimoramento das técnicas de armazenamento, para que sempre tenham um acesso aos pacotes de resíduos para um futuro processo de reciclagem.

Existem três tipos de locais para disposição de resíduos nucleares [1] :

- Na superfície: esta possibilidade trata os resíduos de baixa e média atividade, que podem tornar-se estáveis rapidamente.
- Em baixa profundidade: entre 15 e 200 m.
- Em profundidade: cerca de 500 m. Esta possibilidade é para resíduos de alto nível, cuja vida é longa. Além disso, o ambiente no qual eles estão incorporados é uma barreira natural para a radiação. A argila é atualmente o meio estudado por causa de sua baixa permeabilidade.

Antes de serem enterrados ou armazenados, os produtos de fissão devem ser embalados de modo a se ter os compostos radioativos no estado sólido, de forma a reduzir o volume de armazenamento e estabilizar os mesmos, ou pelo menos impedir a propagação de radiação para o ambiente externo. Por isso, diferentes materiais que podem receber os resíduos nucleares são estudados : cerâmica, concreto e ligantes hidráulicos ou vidro.

A utilização de uma matriz vítrea como material de embalagem é uma das técnicas utilizadas na França. O vidro parece ser uma solução eficiente com sua flexibilidade da estrutura desordenada, que permite a inclusão de elementos na matriz do vidro. Durante a embalagem, isótopos radioativos são introduzidos e participam na rede do vidro. Além disso, o vidro é caracterizado por apresentar uma boa durabilidade química e resistência ao calor, mas também à autoirradiação. No entanto, um dos pontos fracos de vidro é a sua temperatura de transição vítrea. De fato, o vidro que contém os produtos de fissão é aquecido por causa da desintegração dos elementos radioativos e deve ser resfriado para não atingir a temperatura de transição vítrea.

2.1.3. O vidro R7T7

O vidro de estocagem mais estudado é o vidro R7T7 [2]. Ele é usado no armazenamento de resíduos de alta atividade. Seu nome vem das oficinas nas quais ele

foi desenvolvido em La Hague (França). Trata-se de um vidro borossilicato composto por 80% de SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O e de outros óxidos, em pequenas quantidades (tabela 1). O alumínio, a sílica e o boro são utilizados como formadores de rede. Os álcalis são modificadores da rede, isto é, rompem as ligações na rede de vidro, de modo a baixar o ponto de fusão do vidro e a sua viscosidade. A sua temperatura de transição vítrea é de 610°C .

Tabela 1. Composição do vidro R7T7 [2].

Composição química dos vidros R7T7 produzidos nos laboratórios industriais de AREVA – La Hague (França)			
Óxidos	Intervalo especificado para a área industrial (% em massa)		Composição média dos vidros industriais (% em massa)
	Mínimo	Máximo	
SiO_2	42.4	51.7	45.6
B_2O_3	12.4	16.5	14.1
Al_2O_3	3.6	6.6	4.7
Na_2O	8.1	11.0	9.9
CaO	3.5	4.8	4.0
Fe_2O_3		< 4.5	1.1
NiO		< 0.5	0.1
Cr_2O_3		< 0.6	0.1
P_2O_5		< 1.0	0.2
Li_2O	1.6	2.4	2.0
ZnO	2.2	2.8	2.5
$\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$	> 60		64.4

O vidro R7T7 é considerado o melhor material atualmente para receber resíduos radioativos. A percentagem de incorporação de óxidos de produtos de fissão e actínidos menores é de 18,5% em peso. Numerosos estudos sobre a durabilidade e resistência à radiação estão sendo conduzidos.

2.1.4. Caso do iodo radioativo

Dois isótopos de iodo vêm da fissão nuclear do urânio-235: o iodo-131 e o iodo-129 [3]. O iodo-131 é um isótopo de vida curta. De fato, sua semi-vida é de 8 dias. Portanto, ele não faz parte dos resíduos a serem armazenados. No entanto, é perigoso para a saúde porque pode se acumular na tireóide e é altamente cancerígeno, mesmo em pequenas quantidades. O iodo-129, por outro lado, tem uma meia-vida de 15,7 milhões de anos [4]. Por isso, deve ser armazenado de modo a não emitir qualquer radiação gama para o meio ambiente. O vidro que será sintetizado durante este projeto tem como objetivo aprisionar este isótopo.

A particularidade do iodo é a sua volatilidade e mobilidade. Deverá considerar-se a síntese de um vidro cuja temperatura de fabricação seja inferior à temperatura de volatilização do iodo. Este vidro deve permitir também uma incorporação suficiente de iodo e não permitir sua separação de fase e volatilização. Por fim, deve ter durabilidade química suficiente, isto é, não pode ser muito degradado na presença de água e deve ser resistente à radiação emitida pelo iodo incorporado.

2.2. O vidro

O interesse deste projeto é estudar o condicionamento de iodo radioativo numa matriz de vidro e monitorar a imobilização de iodo quando a matriz é submetida às condições experimentais definidas. Por isso, parece necessário definir o que é um vidro e todas as suas características e propriedades.

2.2.1. Definição

O vidro é um corpo sólido, cuja definição difere para cada área. Para os cientistas, o vidro é uma substância amorfa, que apresenta o estado de líquido, sólido ou super-resfriado, translúcido ou opaco, com som, dotado de uma ruptura brilhante e pode passar por todas as fases do estado viscoso através do aumento da temperatura. Neste caso, o vidro pode pertencer aos sistemas dos silicatos, fosfatos, borossilicatos, podendo conter diversos outros elementos químicos.

O vidro tem uma desordem estrutural significativa. Sua estrutura microscópica é caracterizada por uma falta de ordem de longo alcance. Um vidro pode ser visto como uma rede tridimensional, semelhante à de um cristal, mas em que apenas a ordem de curto alcance é preservada. No caso da sílica, a estrutura cristalina, na forma cristobalita, é ordenada, ao contrário da de sílica vítrea (figura 1).

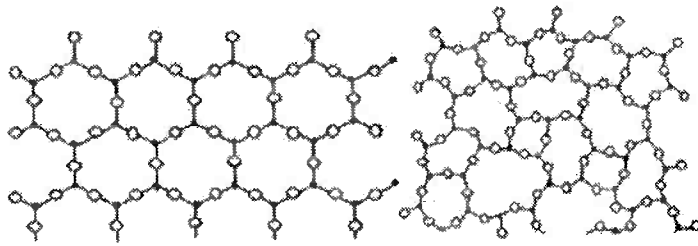


Figura 1. Comparação da sílica cristobalita (esquerda) e da sílica vítrea (direita).

2.2.2. Transição vítrea

O estado vítreo é observado num material se as moléculas são idênticas, mas a sua distribuição está desordenada, como no caso do vidro. Esta falsa organização se situa entre a dos sólidos (ordenada, cristalina) e a dos líquidos (em movimento e amorfo). O estado vítreo pode ser definido como o estado "sólido amorfo", ou não cristalizado, caracterizado pela distribuição aleatória de grupos de átomos que ainda mantêm distâncias fixas entre elas.

Do ponto de vista termodinâmico, o vidro é obtido a partir da transformação de uma fase líquida super-resfriada para uma fase sólida amorfa, a qual tem um aumento significativo da viscosidade a partir da temperatura de transição vítrea T_g . Para uma dada composição, a variação de uma grandeza termodinâmica é tomada em consideração, tal como a entalpia H ou o volume específico V (figura 2).

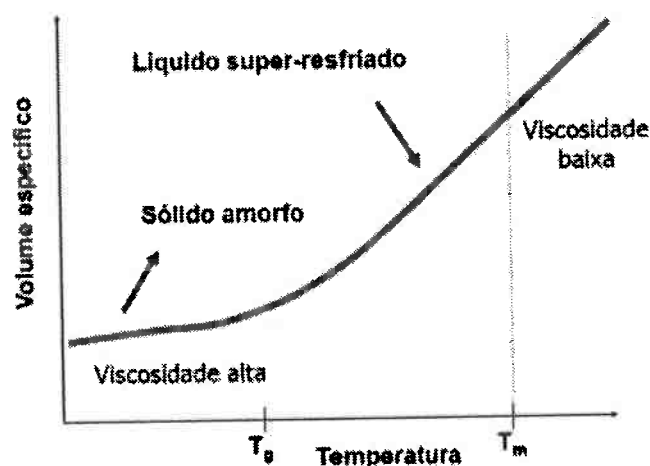


Figura 2. Caracterização da transição vítrea de um vidro [5].

Para temperaturas inferiores à temperatura de fusão, T_m , o estado termodinâmico mais estável é o estado cristalino. Na temperatura T_m , uma mudança na inclinação da

entalpia é observada (a inclinação é muito mais baixa para um sólido do que para um líquido).

No entanto, se durante o resfriamento, a viscosidade for muito grande ou o resfriamento muito rápido, a cristalização não terá tempo para ocorrer e um líquido super-resfriado é obtido. Nenhuma descontinuidade na capacidade térmica é observada para a temperatura T_m e sua inclinação mantém-se inalterada. Continuando o resfriamento, a viscosidade do líquido aumenta e o líquido super-resfriado torna-se quase sólido [6]. Quando a viscosidade chega a 10^{13} poise (1 poise = 0,1 Pa.s), a rigidez impede movimentos locais microscópicos e uma mudança na inclinação da capacidade térmica é observada (a inclinação é a mesma que a do composto cristalino). A temperatura na qual esta alteração ocorre é a temperatura de transição vítrea. Isso depende de vários fatores:

- A densidade de reticulação covalente,
- O número e a força de ligações cruzadas entre o oxigênio e o cátion,
- A densidade de oxigênio na rede.

Para uma temperatura abaixo da T_g , o material é um sólido com a desordem estrutural de um líquido e o estado vítreo aparece. O vidro fica longe do equilíbrio termodinâmico, sendo o tempo de relaxamento necessário para alcançar o equilíbrio é maior do que o tempo da experiência. O vidro é um material metaestável, movendo-se, inevitavelmente para o estado de equilíbrio, mas pode persistir no estado vítreo durante um tempo muito longo [6]. Assim, a passagem contínua do estado líquido para o estado vítreo é feita numa faixa de temperaturas, determinada pela temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea.

A devitrificação do vidro, ou cristalização, pode ocorrer sob certas condições. O estado vítreo desaparece quando a estrutura cristaliza. Este defeito é mais comumente observado em vidros com elevados teores de óxidos alcalino e alcalino-terrosos. A área de devitrificação corresponde à zona de temperatura na qual a cristalização é susceptível de ser criada.

2.2.3. Propriedades gerais

O vidro é o único material sólido que pode ser produzido de várias formas e dimensões, mantendo ao mesmo tempo as suas propriedades físicas:

- A transparência: contudo, o vidro pode ser também opaco ou opalescente.
- A dureza: apenas diamantes e carbeto de tungstênio podem arranhar o vidro.
- A densidade, que depende dos componentes e é cerca de 2,5 para o vidro sodo-cálcio.

- A resistência e a elasticidade: a fratura de vidro está relacionada à sua resistência ao choque e a flexão. Sua resistência à compressão é importante: precisa-se de 10 toneladas de pressão para quebrar um centímetro cúbico de vidro.
- A resistência, que é extremamente elevada, porém o vidro se torna poroso quando em contato com alguns líquidos.

O vidro também apresenta algumas propriedades térmicas, tais como:

- A expansão: o vidro não é um bom condutor de calor. Esse material quebra ao sofrer uma mudança brusca de temperatura, porque as suas diferentes partes não se aquecem ao mesmo tempo. O coeficiente de expansão térmica é baixo, o que lhe confere muitas aplicações nas quais ele é utilizado como isolante térmico. O coeficiente de expansão varia em função da composição do vidro.
- A condutividade: o vidro é um mau condutor (cerca de 500 vezes menos do que o cobre) e é usado como isolante elétrico.
- A inflamabilidade: o vidro não é inflamável e nem combustível.

Por fim, o vidro apresenta algumas propriedades químicas sob a ação do ambiente:

- A ação da água: a água tem um efeito sobre os silicatos. Sob certas condições, eles podem se decompor e formar um depósito na superfície, que gradualmente se torna opaco.
- A ação do ar: os silicatos alcalinos combinam-se com o ácido carbônico do ar, resultando em um depósito branco na superfície do vidro.
- A ação da luz: com a exposição ao ultravioleta, alguns vidros mudam de cor ou descolorem.
- A ação de ácidos: muito poucos ácidos decompõem a sílica. O mais agressivo é o ácido fluorídrico, que permite gravar com profundidade o vidro. Assim, o vidro pode ser dissolvido.

2.2.4. Composição

Devido à sua estrutura amorfa com vários sítios e diferentes coordenações, o vidro pode incluir no seu interior uma grande variedade de elementos e apresentar composições complexas. Os vidros mais comuns são os vidros de óxidos. Alguns compostos, tais como a sílica (SiO_2) e o óxido de boro (B_2O_3), podem formar um vidro pelo resfriamento do líquido após sua fusão e, por isso, em temperaturas elevadas. Estes óxidos formadores constituem o esqueleto do vidro, os quais são combinados com outros elementos, chamados "modificadores" [6], que são:

- Os fundentes, que diminuem a temperatura de fusão dos óxidos formadores.
- Os estabilizadores, que alteram as propriedades físicas do vidro alteradas pela adição do fundente.

2.2.4.1. Óxidos formadores

Existem vários óxidos formadores. O primeiro deles é a sílica (SiO_2). Se a quantidade de sílica aumentar, a dureza do vidro aumenta, o coeficiente de dilatação térmica diminui e o vidro torna-se quimicamente mais resistente. O seu ponto de fusão situa-se a 1730°C . A sílica entra na fabricação de vidro sob a forma de areia, as quais podem conter até 99,5% de sílica (areias de quartzo).

Outro formador de rede é o anidrido bórico (B_2O_3). Devido a seu pequeno raio, sua coordenação é igual a três, formando redes de triângulos. Na sílica, o boro mantém sua coordenação levando a uma diminuição da viscosidade, mas não aumenta significativamente o coeficiente de expansão térmica. Um exemplo de uso é o vidro Pyrex, que tem alta resistência ao calor.

Os outros formadores estudados são o pentóxido de fósforo (P_2O_5), utilizado principalmente no campo da óptica, o germânio (GeO_2) e o arsênio (As_2O_3) [6].

2.2.4.2. Óxidos modificadores

Os óxidos modificadores são geralmente maiores do que os óxidos formadores (raio iônico maior), com pouca carga e resultando em poliedros de elevada coordenação. Suas ligações com os átomos de oxigênio são mais iônicas do que as estabelecidas pelos formadores. Eles podem ter dois papéis estruturais distintos, seja modificadores de rede reais ou compensadores de carga.

Os modificadores de rede reais quebram as ligações entre os poliedros da rede vítrea, causando a despolimerização do mesmo. Eles transformam os oxigênios pontantes, que ligam dois formadores de rede, em átomos de oxigênio não-pontantes, ligados a um só formador. Isto se reflete na escala macroscópica por uma diminuição da temperatura de transição vítrea e da viscosidade, tendo por efeito enfraquecer a rede e aumentar a solubilidade na água. Os estabilizadores são, em geral os óxidos alcalino-terrosos: o óxido de cálcio, que aumenta a resistência química do vidro, o óxido de zinco, que aumenta o brilho e a elasticidade, e o óxido de ferro, que permite a obtenção de uma coloração verde ou azul, e, finalmente, o óxido de chumbo, que diminui a temperatura de transição vítrea e estabiliza a composição.

Os compensadores de carga compensam uma carga negativa num poliedro

formador de rede, por exemplo BO_4^- , permitindo que ele seja estável nesta configuração. A introdução de fundentes dentro da estrutura de vidro reduz a viscosidade. Adições são geralmente feitas utilizando óxidos alcalinos que enriquecem a estrutura de íons positivos e rompem a continuidade da rede. Isto resulta numa diminuição da temperatura de transição do vidro e numa grande redução da viscosidade, o que permite a solidificação do vidro, sem ser cristalizado. Por exemplo, a sílica permite obter um vidro, mas o seu ponto de fusão é muito elevado (1730°C). Com a adição de fundentes, a temperatura se reduz até 1400°C (ganho de energia) e facilita as condições de fabricação. Os fundentes de sódio e de potássio principalmente usados são: o óxido de sódio (Na_2O), que diminui o ponto de fusão e aumenta o coeficiente de expansão; o óxido de potássio (K_2O), que diminui o ponto de fusão e a resistência química.

2.2.4.3. Elementos intermediários

Os elementos intermediários podem ter comportamentos diferentes. Alguns elementos podem ser formadores ou modificadores de rede, dependendo da composição do vidro enquanto que outros não têm nem uma nem outra dessas funções, mas um papel intermediário. Os cátions intermediários principais dos vidros óxidos são alumínio, titânio, níquel e zinco.

2.3. Os vidros de fosfato

A técnica mais desenvolvida para a imobilização de resíduos radioativos é o uso do vidro R7T7. No entanto, como a temperatura de volatilização do iodeto de prata é muito baixa (630°C) e a temperatura de fabricação do vidro R7T7 muito alta, este vidro não poder se aplicado no caso específico do iodo. Este projeto concentra-se no uso dos vidros de fosfato para imobilizar o iodo radioativo.

Ao contrário dos vidros de sílica, os vidros de fosfato representam apenas uma pequena parte da produção mundial de vidros. No entanto, não são menos estudados, pois suas aplicações são técnicas, específicas e de alto valor agregado. O interesse deste projeto é sobre as suas propriedades, no contexto do desenvolvimento de uma matriz de retenção de iodo radioativo.

As pesquisas bibliográficas neste campo de aplicação se tornaram rapidamente sem sucesso por causa da baixa produção de vidros de fosfato, mas também pela natureza condutora da matriz sintetizada. A maioria das publicações encontradas na revisão bibliográfica vêm de pesquisadores japoneses. Com efeito, a captação de iodo é um assunto de investigação ativo no Japão, em particular no contexto da estação de tratamento de combustível irradiado Rokkasho Mura.

O relatório anual do Laboratório Nacional de Brookhaven [7] relata que, ao contrário dos vidros de sílica cuja durabilidade é comprometida pela adição de cátions modificadores, a resistência à corrosão de alguns vidros de fosfato é aumentada pela adição de alguns cátions bem escolhidos. A alta concentração de P_2O_5 de alguns resíduos radioativos torna os vidros de fosfato candidatos naturais para a imobilização destes resíduos. O relatório também afirma que o P_2O_5 , que é caracterizado por uma rede tridimensional de tetraedros de PO_4 , pode ser extremamente instável e reagir violentamente com água para formar H_3PO_4 . Os metais adicionados podem quebrar a rede de entidades PO_4 , graças à forte atração de oxigênio com estes metais, em vez de fósforo. A estrutura de rede é transformada em cadeias longas de PO_4 ligados transversalmente. Enquanto que a adição de metal estabiliza inicialmente a estrutura, concentrações elevadas reduzem a viscosidade do material fundido, aumentando a probabilidade de formação de cristais e assim, a devitrificação.

A publicação de Jean Jacques Videau e Gilles Le Flem [8] determina a estrutura dos vidros de fosfato, bem como a influência da estrutura sobre as propriedades químicas e mecânicas destes vidros. Em primeiro lugar, o fósforo, que tem uma estrutura eletrônica $(Ne) 3s^2 3p^3$, adota uma conformação tetraédrica, devida à sua pentavalência e sua hibridação sp^3 no óxido P_2O_5 . Além disso, deve se notar que a carga de fósforo é mais elevada do que outros elementos geradores de vidros tais como Si^{4+} , B^{3+} ou Ge^{4+} . Finalmente, o campo eletrostático do átomo de fósforo é o mais elevado dos elementos formadores de vidro. Isso é a origem do comportamento muito ácido dos vidros de fosfato, ou seja o elevado poder de aceitação de ânions O^{2-} . Esta característica será descrita durante este trabalho.

K. Noshita e sua equipe [9] realizaram testes de lixiviação em vidro de fosfato a partir da mistura de AgI com Ag_2O e P_2O_5 , e contendo 50 % molar de AgI. O trabalho revelou uma ausência de volatilização de iodo. De fato, a temperatura de fusão do vidro é inferior ao ponto de fusão do iodo. A equipe também realizou uma pesquisa sobre um vidro de fosfato contendo óxidos de ferro e de chumbo, de fórmula $Pb_{0.20}Fe_{0.11}P_{0.65}O_2$, adequado para a imobilização de resíduos de alta atividade. Estes estudos destacam a devitrificação possível de vidros de fosfato, após a inserção de AgI, e a migração dos diferentes elementos na amostra. Assim, este projeto é naturalmente orientado para mostrar a formação de uma camada de AgI na superfície do vidro sintetizado, cujo mecanismo será apresentado mais tarde.

Uma única publicação descreve a síntese de um vidro de matriz $3AgI-2Ag_2O-P_2O_5$ [10]. A escolha do vidro e dos testes realizados durante este projeto se basearam principalmente nesta publicação. Assim, o corpo desta publicação será resumido na seção seguinte.

2.4. Escolha da formulação do vidro de imobilização

Pesquisas prévias foram realizadas para definir permitiu definir as propriedades gerais que devia ter o vidro, para atender às especificações de imobilização de iodo radioativo [11].

Em primeiro lugar, o vidro deve receber elementos muito distintos, provenientes dos produtos de fissão. Parece, portanto, indispensável que o vidro seja homogêneo, de modo a garantir um comportamento constante do pacote de resíduos vitrificados e evitar a criação de zonas com propriedades especiais dentro do pacote. Isto implica que o vidro não cristaliza durante o resfriamento, mesmo parcialmente. Também é necessário que o processo de fabricação seja viável, pois o meio é muito radioativo. Além disso, deve-se evitar a dispersão do iodo radioativo durante a fabricação do vidro. Para isso, o vidro deve ser fundido e fabricado a uma temperatura mais baixa do que a de volatilização do iodo inserido como AgI na matriz (630°C). Finalmente, um dos critérios mais importantes é a resistência do vidro à lixiviação por água que, apesar das proteções, conseguirá um dia chegar até os pacotes de resíduos.

Para atender a essa especificação, os vidros do sistema de AgI-Ag₅P₃O₁₀-Al₂O₃ foram estudados.

Em primeiro lugar, a baixa temperatura de elaboração deste vidro (650°C) permite limitar a volatilização do iodo. Além disso, é resistente à lixiviação. Entretanto, possui uma baixa temperatura de transição vítrea. Quanto mais baixa é essa temperatura, menos sólida é a rede vítrea. Ao contrário de outros resíduos radioativos, o isótopo 129 do iodo não é termogênico, permitindo assim um relaxamento das especificações:

- O vidro não precisa resistir ao aquecimento interno.
- Uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 100°C é aceitável. Entretanto, torna-se muito difícil obter uma temperatura de transição vítrea acima de 200°C para esta matriz.

A aplicação da matriz de Ag₂O-P₂O₅ para a vitrificação de iodo-129 na forma de AgI foi estudada por Sakuragi [10]. O vidro sintetizado 3AgI-2Ag₂O-P₂O₅ foi submetido a testes de lixiviação em água, em uma atmosfera de 3% H₂-N₂ e à temperatura ambiente. Seguiu-se uma observação da matriz usando um microscópio eletrônico de varredura, que revelou a formação de uma fina camada de AgI na superfície (< 4,3 micrômetros [12]). Esta camada funciona como uma barreira contra a lixiviação dos componentes da matriz. O estudo deste fenômeno mostra que:

- Quanto mais longo for o período de imersão, mais as concentrações de prata e fósforo aumentam ligeiramente na solução.

- Para uma dissolução aceitável da matriz do vidro, a proporção molar é a seguinte: Ag:P:I = 7:2:3.
- O iodo dissolve-se com dificuldades com a prata e o fósforo, o que sugere que o mecanismo de dissolução é complexo.
- A camada formada é feita somente de AgI.
- Esta matriz tem uma durabilidade mecânica elevada, porque o período de lixiviação foi estimado a $1,3 \cdot 10^6$ anos para um cilindro de 48 cm de diâmetro.

O trabalho propôs um mecanismo para a formação da camada de superfície de AgI (figura 3).

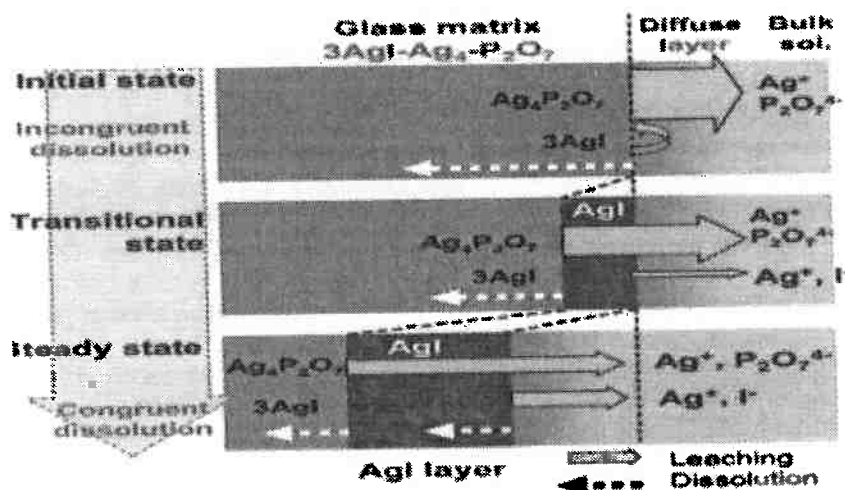


Figura 3. Alteração pela água do vidro $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ [10].

O resumo do mecanismo de lixiviação proposto é:

- Durante a primeira fase de alteração, o vidro se dissolve. Em seguida é colocado em uma solução de prata e P_2O_7 , levando a uma saturação do meio em relação ao iodeto de prata. Este último precipita-se na superfície.
- Ocorre então uma fase de transição, com o desenvolvimento do filme de AgI , criando uma barreira de difusão e diminuindo a velocidade de dissolução do vidro.
- Finalmente, a película de prata atinge um equilíbrio entre a precipitação e a alteração, sendo levada a um estado estacionário.

Após compilação das informações apresentadas por esta publicação, foi escolhida a síntese do vidro $3\text{AgI}-2\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ como a mais adequada aos problemas deste projeto.

Em paralelo com esta publicação, foi feito um contato com o Sr. François Mear, pesquisador na Unidade de Catálise e Química do Estado Sólido (UCCS), que faz parte da Escola Nacional Superior de Química de Lille (ENSCL), França, e com o Sr. Thomas Lemesle, Doutorando no CEA (Comissão de Energia Atômica, França) junto à UCCS. O Sr. Mear estudou por muito tempo, primeiramente, as propriedades de condução iônica de vidros de fosfato, antes de concentrar-se na sua capacidade de confinamento.

Os estudos sobre o vidro $3\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ permitiram determinar uma temperatura de transição vítrea de 55°C . Geralmente, os vidros de fosfato têm temperaturas de transição vítrea baixas, e a inclusão de iodeto de prata reforça esta tendência. Uma temperatura de transição vítrea tão baixa não atende, portanto, aos critérios exigidos pelas especificações. No entanto, constatou-se que a adição de alumina na matriz inicial permitiu aumentar a temperatura de transição vítrea. O trabalho de F. Branda explica esse fenômeno [13, 14].

Nos vidros $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$, o aumento da temperatura de transição vítrea é devido à melhoria da densidade de reticulação covalente. Como visto anteriormente, o P_2O_5 dá origem a uma estrutura com tetraedros de fósforo PO_4 , limitada a reticulação de três.

O Al_2O_3 penetra na rede na forma de uma unidade octaédrica AlO_6 , formando uma ligação com o oxigênio da dupla ligação do grupo PO_4 (figura 4). AlO_6 forma seis ligações deste tipo na rede, aumentando assim a densidade de reticulação.

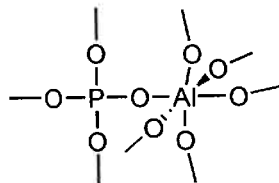


Figura 4. Associação do tetraedro PO_4 e da alumina.

O trabalho do Lemesle permitiu escolher a matriz $\text{AgI}-\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Al_2O_3 , assumindo ter propriedades térmicas e de durabilidade química equivalentes ou até mesmo superiores à estrutura do vidro $3\text{AgI}-2\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Este projeto foi então direcionado para essa matriz, de modo comparar os resultados experimentais com os estudados por Lemesle.

Nos estudos de caracterização e testes das matrizes sintetizadas realizados durante o projeto, o resíduo radioativo foi simulado com iodeto de prata, AgI . De fato, apenas a composição do núcleo difere entre o iodo radioativo e o iodo contido no AgI usado, e não os elétrons de valência. Assim, as suas propriedades químicas são

completamente semelhantes. Os resultados experimentais obtidos são, portanto, os mesmos que para a imobilização de iodo radioativo.

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparação do vidro

3.1.1. Preparação da matriz vítrea

A matriz vítrea foi preparada a partir dos precursores: o nitrato de prata (AgNO_3), o hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) e o di-hidrogenofosfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).



Figura 5. Preparação da matriz vítrea por moagem dos elementos.

Após a moagem de todos os pós (figura 5), a mistura obtida é pesada e colocada num cadinho de platina, num forno Nabertherm Controlador P330. O forno é aquecido até uma temperatura de 600°C com taxa de aquecimento de 1°C por minuto e patamar nessa temperatura de três horas. Os cadinhos foram removidos do forno, e a matriz no estado líquido é derramada sobre um carrinho de ferro fundido. A matriz fundida e resfriada é pesada e em seguida colocada novamente no forno para um recozimento de quinze minutos a 900°C . Após isso, a matriz é novamente fundida e pesada, depois moída para prosseguir com a inserção de iodo. Os cadinhos são então limpos com a ajuda de NaPO_3 . Para isso, o pó é colocado nos cadinhos no forno, por 15 minutos a 800°C . O vidro obtido é então vazado e removido do cadinho de modo a retirar todos os resíduos existentes nas paredes internas e externas dos cadinhos. São necessárias, normalmente, várias lavagens. Finalmente, os cadinhos são aquecidos em água destilada para remover o sódio e depois secos a 100°C .

3.1.2. Inserção do iodo

O iodo é inserido como AgI na matriz, e a mistura obtida é moída e colocada nos cadinhos no forno a 650°C durante uma hora (figura 6).



Figura 6. Preparação dos vidros nos cadinhos de platina a 650°C (esquerda), e vazamento dos vidros (direita).

Diferentes concentrações de iodo foram inseridas na matriz de modo a obter-se as seguintes porcentagens em volume: 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8% (anexo 1, página 59).

Os vidros são derramados em moldes de grafite (figura 6), e depois resfriados e pesados. Os vidros obtidos são de cor amarela, com uma camada branca na superfície, e contêm incrustações marrons. O conjunto das massas e perdas de massa está descrito no anexo 2, página 59.

3.2. Ensaios de caracterização do vidro

3.2.1. Difração de raios X

Foram utilizados dois tipos de difratômetros para o estudo dos vidros de fosfato:

- O difratômetro Brucker D8 foi utilizado para analisar os pós da matriz vítrea, antes dos ensaios de lixiviação. É necessário moer os vidros o mais finamente possível de modo a otimizar as curvas de difração de raios X.
- Foi utilizado o difratômetro de raios X com feixes paralelos, do laboratório da UCCS, para estudar a superfície dos vidros após o teste de durabilidade.

Os diagramas de difração experimentais foram processados utilizando o software EVA, que permite caracterizar as diferentes fases do vidro.

3.2.2. Dureza Vickers

Esse teste permite determinar-se os valores de dureza Vickers das diferentes amostras. Antes de realizar o ensaio, os vidros foram polidos de modo a obter duas faces bem paralelas, para conseguir uma boa indentação e não causar microfissuras no vidro. Uma carga de 300g é então aplicada em cada amostra. O dispositivo Mitutoyo AVK-C1 (figura 7) fornece automaticamente o valor de dureza. Cada uma das amostras foi submetida a cinco entalhes a fim de se ter vários valores de dureza, permitindo assim o cálculo de um valor médio e do desvio padrão.



Figura 7.
Ensaio de dureza Vickers.

3.2.3. Picnometria

O picnômetro Accapyc II 1340 Micromeritics permite medir a densidade de uma amostra, num meio de hélio. Esta medição requer várias calibrações para determinar o volume da câmara de trabalho, do cadinho e da amostra de referência. Os vidros são pesados antes do ensaio e, em seguida, introduzidos na câmara do picnômetro. O dispositivo automaticamente fornece cinco valores de densidade, bem como os desvios da média.

3.2.4. Microsonda de Castaing

Para cada uma das amostras foi realizado um mapeamento bem como uma determinação da quantidade de iodo, de fósforo, de prata e de alumínio, utilizando uma microsonda Castaing Cameca SX-100.

Para realizar essa experiência, os vidros foram embutidos em resina, com 1g de endurecedor e 4g de resina araldite, e deixados para curar por 48 horas. Depois a resina foi polida com uma máquina de polimento Struers LaboPol-2 com diferentes discos de polimento Struers (80, 220, 800, 1200, 2400 e 4000 Mesh), de modo a obter a superfície mais lisa possível. Durante o polimento, uma solução lubrificante contendo etanol é usada para limpar o disco e impedir a resina de aderir sobre este. Uma vez polida, a

amostra é metalizada com carbono, para melhorar sua condutividade elétrica e permitir a formação das imagens no microscópio eletrônico de varredura.

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A utilização do microscópio eletrônico de varredura permite a obtenção de imagens dos vidros após o teste de durabilidade, para observar a degradação da superfície. As amostras são primeiro metalizadas em carbono, usando o dispositivo SCD 005. Ele permite melhorar a condutividade de elétrons e obter imagens de melhor qualidade.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi S-3400N (figura 8), com diversas ampliações (variando entre 2,00k e 10,0k) e uma tensão de aceleração de 15 kV.



Figura 8. Microscópio eletrônico de varredura.

3.2.6. Análise termo-mecânica (TMA)

O máquina de análise termo-mecânica Labsys Setaram permite registrar a deformação do vidro sob a ação da temperatura e fornece o valor do coeficiente de expansão térmica linear e da temperatura de amolecimento. Para realizar um ensaio de TMA, as amostras devem ter dimensões precisas, isto é, um comprimento e uma largura inferiores a 5 mm e uma altura menor que 1 cm. Para isso, as amostras de vidro foram polidas com a ajuda de uma máquina de polimento Struers LaboPol-2 com um disco de polimento de 80 Mesh. As amostras são colocadas dentro da máquina e submetidas a uma carga de 10g. Como a temperatura de fusão do vidro é baixa, o intervalo de temperaturas estudada é limitado e varia de 10°C a 200°C no máximo.

3.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC permite estudar os fluxos térmicos bem como determinar a temperatura de transição vítrea. Para realizar essa experiência, os vidros são moídos, com

antecedência, em pó e colocados no instrumento Setaram DSC 131-evo. O forno efetua um aumento de temperatura de 10°C por minuto até 600°C sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.8. Termogravimetria

Para determinar a temperatura de volatilização do iodo no vidro estudado, foi realizada uma análise de perda de massa em função da temperatura. Essa experiência foi realizada com um forno tubular (figura 9), e não com uma análise termogravimétrica clássica, porque o iodo que se volatiliza poderia danificar o interior do forno da termogravimetria.

As amostras são pesadas e introduzidas em cadinhos de platina, em vez de cadinhos de alumina. Na realidade, em cadinhos de alumina, o iodo poderia difundir e o vidro derretido poderia ficar colado na parede do cadinho. Os cadinhos são então colocados no forno durante um período de uma hora a uma temperatura fixa.



Figura 9. Forno tubular.

As diferentes temperaturas estudadas foram 400, 500, 600 e 700 °C. Após cada hora de aquecimento, as amostras foram resfriadas e pesadas para determinar a perda de massa.

3.3. Estudo da durabilidade química

3.3.1. Ensaio de lixiviação

Os vidros utilizados para o armazenamento de iodo radioativo devem responder a critérios de durabilidade química muito exigentes. Por isso, propõe-se estudar o comportamento dos vidros em meio aquoso com diferentes valores de pH.

Para realizar o estudo de durabilidade química, foram utilizados três tipos de soluções aquosas: uma solução de pH 3, uma solução de pH 7, e, finalmente, uma solução de pH 10. As soluções de pH 3 e 10 foram obtidas usando soluções tampão. Por outro lado, para a solução de pH 7, foi usada a água da torneira que não se trata de uma solução tampão. Essa observação apareceu após o início das manipulações, mas será dada uma atenção especial a essas soluções de modo a assegurar que os resultados continuem coerentes.

Cada amostra de vidro foi cortado em pedaços pequenos, e cada pedaço foi destinado a uma das diferentes soluções. As soluções ficavam contidas em pequenas garrafas de plástico, hermeticamente fechadas, dentro das quais os vidros eram mergulhados. Todas as garrafas foram colocadas numa estufa a 50°C, o que justificava o uso de garrafas seladas para evitar a evaporação das soluções. As medidas foram realizadas a cada 24 horas, e durante três dias.

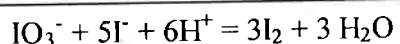
Para cada estudo, foi utilizado o mesmo procedimento:

- As amostras foram retiradas das soluções, secas em estufa e pesadas.
- As soluções foram filtradas e resfriadas antes da medição do pH de cada uma delas. A filtragem permite remover os pedaços de vidros e as partículas parasitas.
- Foram coletadas duas vezes 5 mL de cada solução, para medir o teor de iodo que contém as soluções de alteração.

3.3.2. Análise das soluções de alteração por UV-Visível

Após as pesquisas da revisão bibliográfica, inicialmente decidiu-se que o teor de iodo seria dosado com uma solução de tiosulfato. As concentrações de iodo revelaram-se muito baixas, e este método foi abandonado. Novas pesquisas bibliográficas levaram a testarem-se diferentes possibilidades de dosagem analítica para, finalmente, ser escolhido uma dosagem por UV-visível. Realmente, este método é o único que permitia a detecção de concentrações de iodo tão baixas (da ordem de 10^{-6} mol/L).

Para realizar este ensaio, foi previamente feita uma gama de soluções padrões a partir de IO_3^- , para obter concentrações de iodo entre 10^{-6} e 10^{-7} mol/L. Para cada amostra foram adicionadas quantidades de KI e H^+ , a fim de observar I_2 (amarelo) de acordo com a reação :



Depois de um ensaio “branco” com água destilada, cada amostra foi colocada em um recipiente transparente (1 cm de lado por 4 cm de altura) no interior do espectrômetro Shimadzu UV-2450. A gama de comprimento de ondas estudada estendeu-se de 190 a 400 nm, com passo automático.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos vidros

4.1.1. Difração de raios X

4.1.1.1. Difração de raios X das amostras antes da durabilidade química

O estudo da matriz $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ por difração de raios X (figura 10) mostra que uma parte da matriz é cristalizada. Realmente, pode-se observar uma fase vítrea e uma fase cristalina, com a presença de picos correspondentes a $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Isto permite concluir que a matriz inicial é uma matriz vitro-cerâmica, e não uma matriz vítrea.

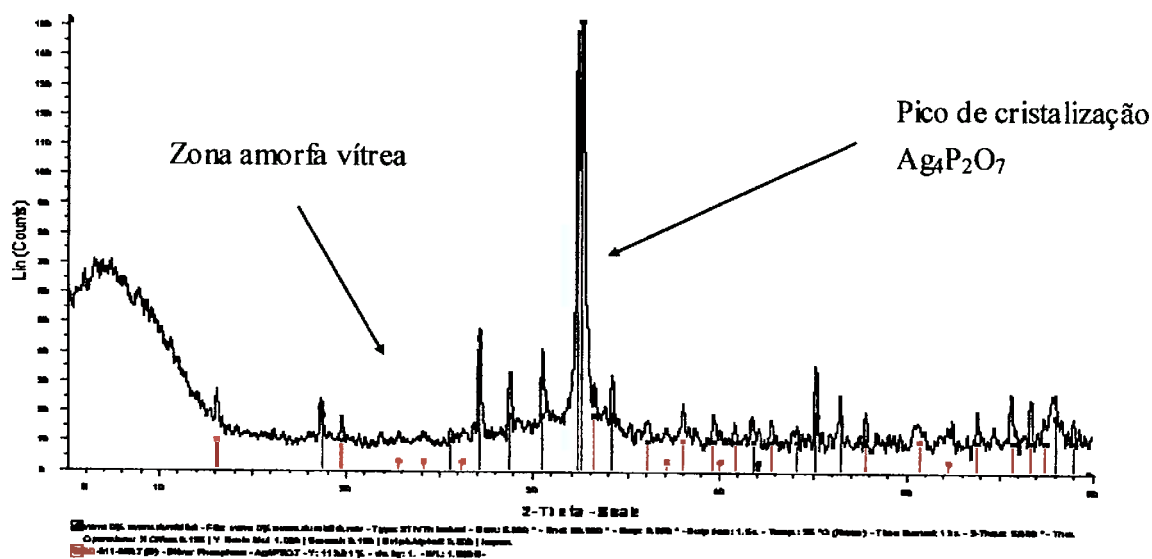


Figura 10. Difratoograma da matriz $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ antes do estudo de durabilidade química.

O estudo de difração de raios X dos vidros contendo AgI (figura 11) revela que os vidros são perfeitamente vítreos, o que corresponde bem ao resultado esperado.

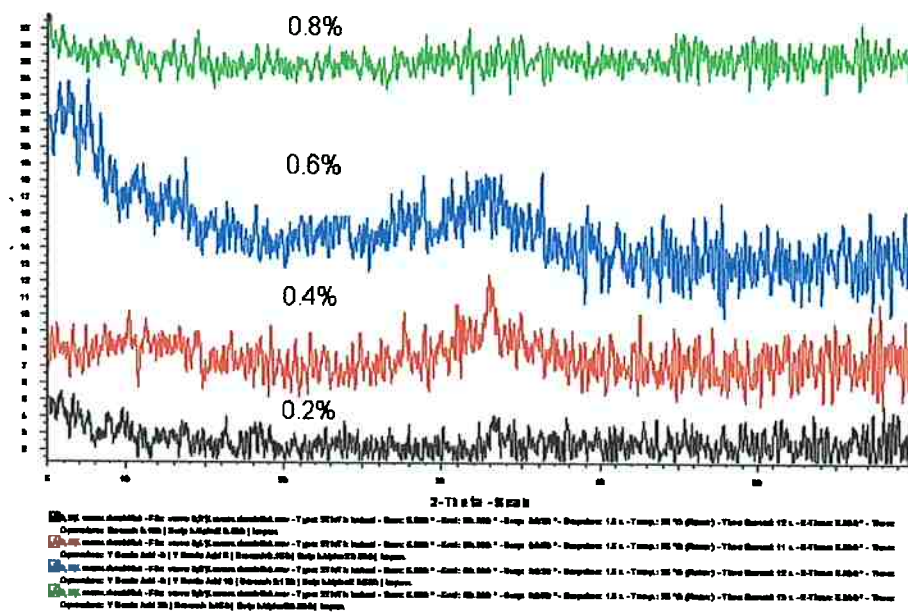


Figura 11. Difratoograma dos vidros contendo AgI antes do estudo de durabilidade química.

4.1.1.2. Difração de raios X das amostras depois do forno tubular

Devido à ausência dos picos de cristalização, o difratograma obtido (figura 12) permite, então, constatar que a matriz obtida mantém o seu estado vítreo. No entanto, verificou-se que a inserção de iodo mudou a estrutura da matriz vitro-cerâmica inicial e as alterações da estrutura parecem ser conservadas.

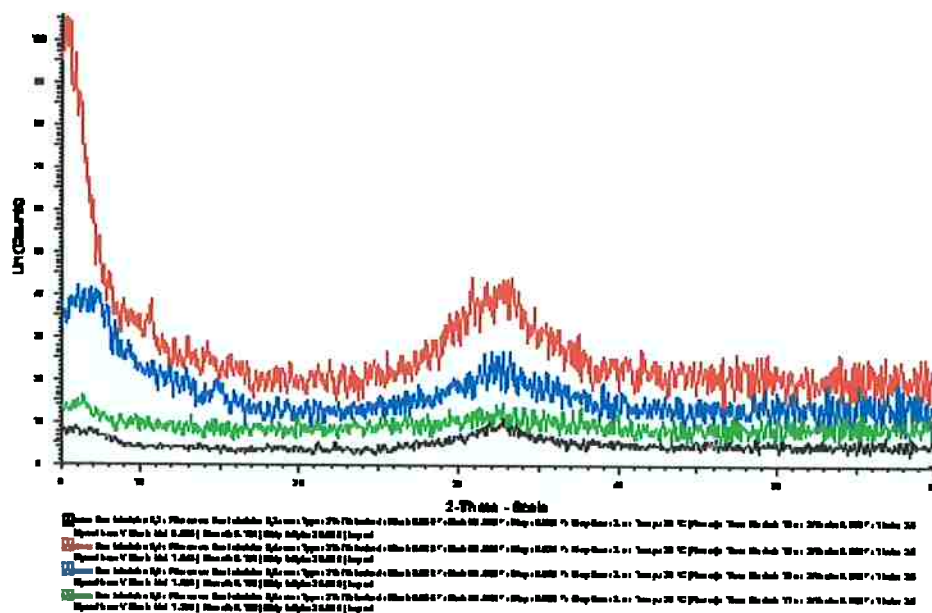


Figura 12. Difratoograma das amostras de vidros depois do forno tubular.

4.1.2. Dureza Vickers

O conjunto de resultados do teste de dureza (figura 13) permite tirarem-se várias resultados:

- Uma baixa adição de iodo enfraquece a matriz.
- A concentração que permite a obtenção da dureza máxima é de 0,4%.
- Acima desta concentração, a dureza do vidro diminui e torna-se menor do que a da matriz original. Por essa razão não foi fácil polir alguns vidros. Na realidade, o aumento da concentração de iodo é acompanhado por um aumento do número de inclusões no vidro, o que pode ser a causa da sua fragilização. Esse fenômeno foi particularmente constatado nas amostras contendo 0,8% em volume de iodo.

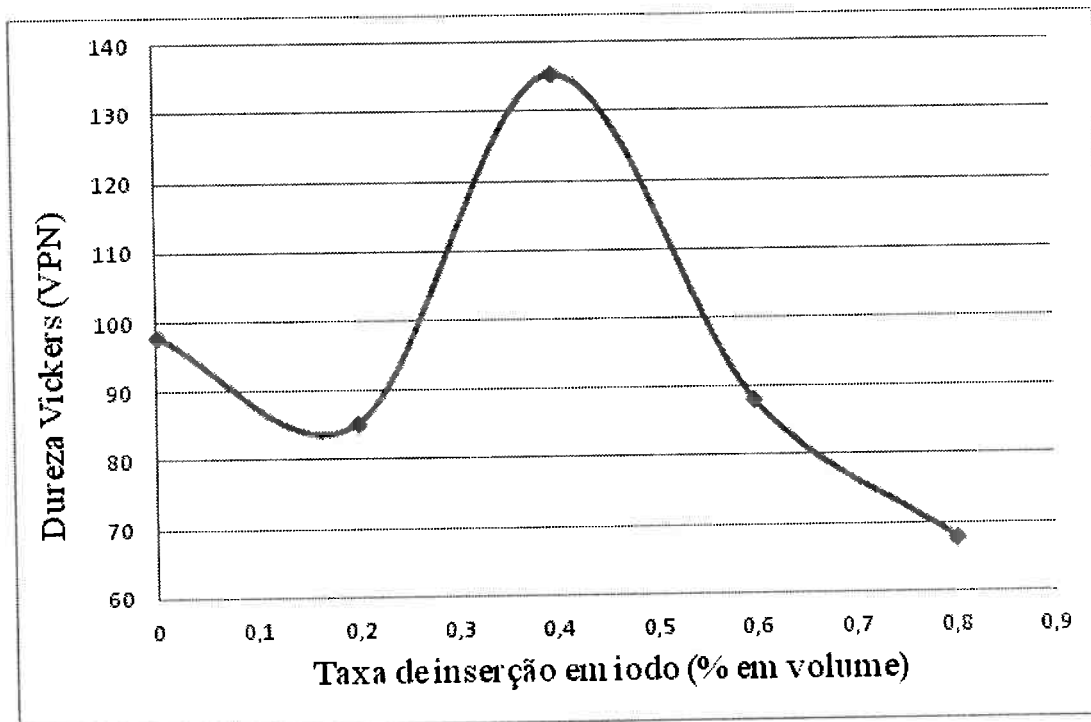


Figura 13. Dureza Vickers das amostras de vidro.

No contexto do imobilização dos resíduos, deve-se preferir a aplicação de vários pacotes de concentrações de cerca de até 0,4%, ao invés de um só pacote mais concentrado.

4.1.3. Picnometria

O conjunto dos resultados dos testes de picnometria é apresentado na figura 14. O picnômetro dando cinco valores de densidade, dos quais apenas o valor médio foi utilizado.

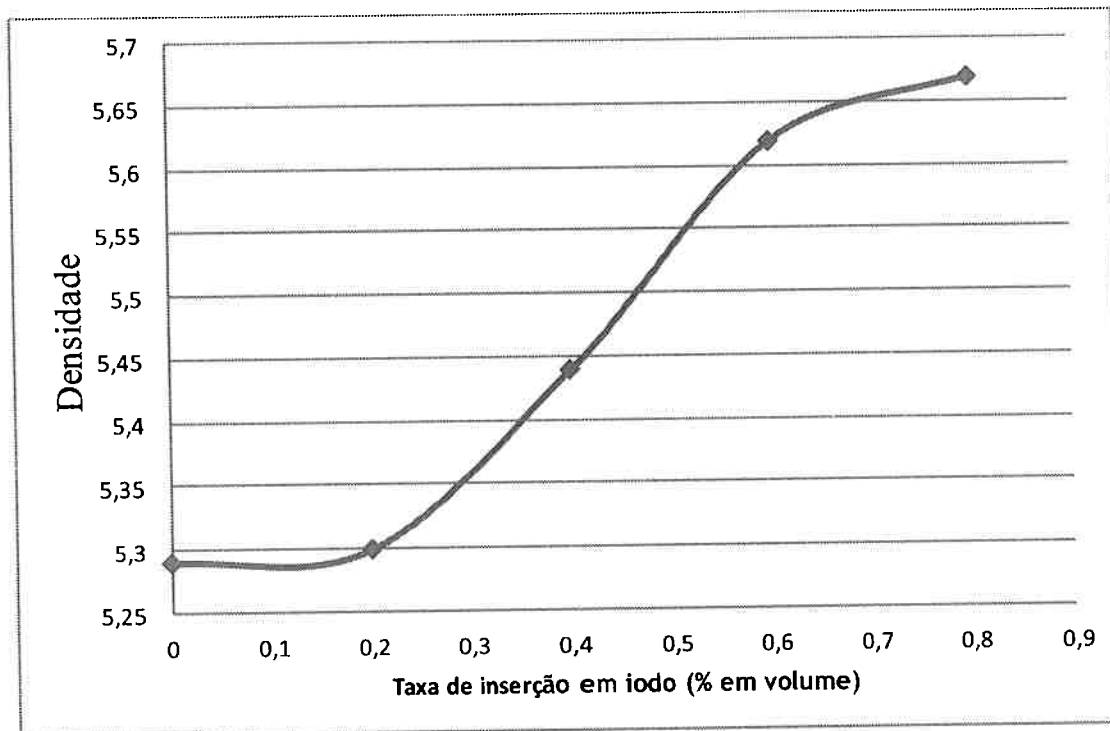


Figura 14. Densidade das amostras de vidro.

Em todas as amostras a densidade do vidro é elevada. Realmente, verificou-se que a densidade dos vidros é geralmente de 2,5, ou seja, menos da metade da densidade das amostras. Um ligeiro aumento foi observado com a quantidade de iodo adicionada: 5,29 para a matriz vítrea sem iodo, contra 5,67 para o vidro contendo 0,8% em volume de iodo. Este aumento corresponde a uma diferença relativa de 8%.

4.1.4. Microsonda de Castaing

A microsonda de Castaing fornece imagens, mapas e a quantificação dos elementos presentes em todas as amostras. Os mapas dos elementos presentes foram feitos somente para as composições de 0 e 0,4% de iodo.

A primeira observação que pode ser feita através de fotografias dos vidros (figura 15) é que eles não são homogêneos. Aparecem manchas mais claras ou escuras que correspondem a diferentes composições. Os mapas dos vidros confirmam essa

hipótese, ou seja, três tipos de composição distintas, correspondem aos três tons de cinza na figura 15.

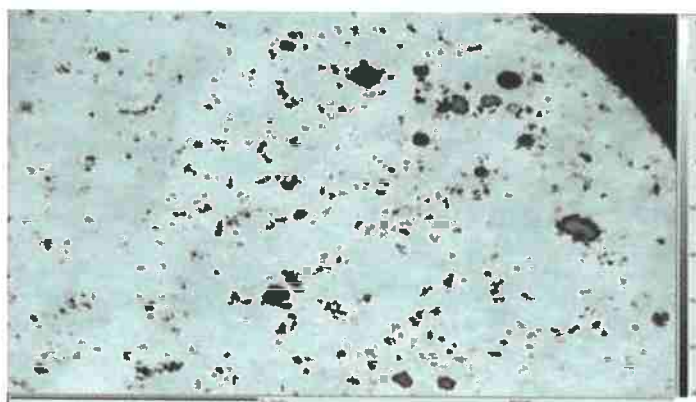


Figura 15. Observação do vidro a 0,8% de iodo com a microsonda de Castaing.

A parte mais clara corresponde à matriz vítrea e é constituída essencialmente de prata, mas também contém iodo e fósforo (figura 16). As porções mais escuras delimitam os grãos mais claros e são compostos principalmente de fósforo, mas também de alumínio. O interior dos grãos contém todos os elementos, mas majoritariamente de alumínio. Com base nesse mapeamento, é possível deduzir que a alumina não se mistura com a matriz vítrea, e forma aglomerados. Emfim, o fósforo vem realizar a ligação entre a matriz e a alumina.

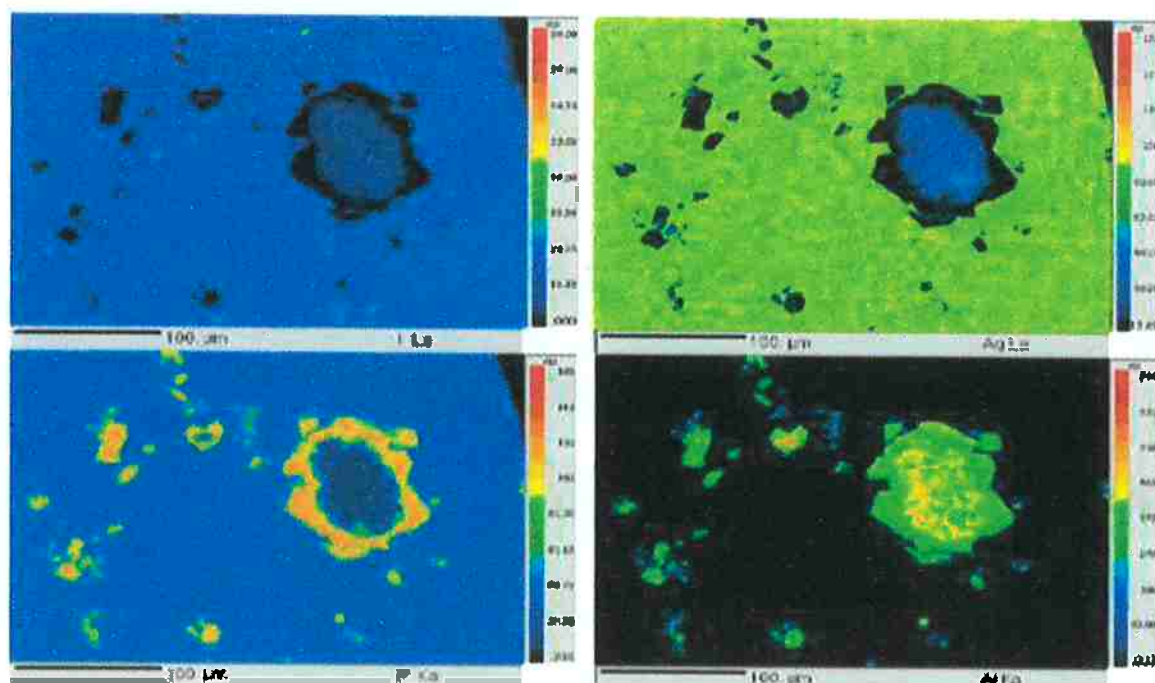


Figura 16. Mapa da composição do vidro a 0.6% de iodo com a microsonda de Castaing.

O mapeamento da amostra sem iodo (figura 17) dá um resultado semelhante, mesmo sem o iodo, ou seja, grãos de alumina numa matriz vítrea de prata e fósforo.

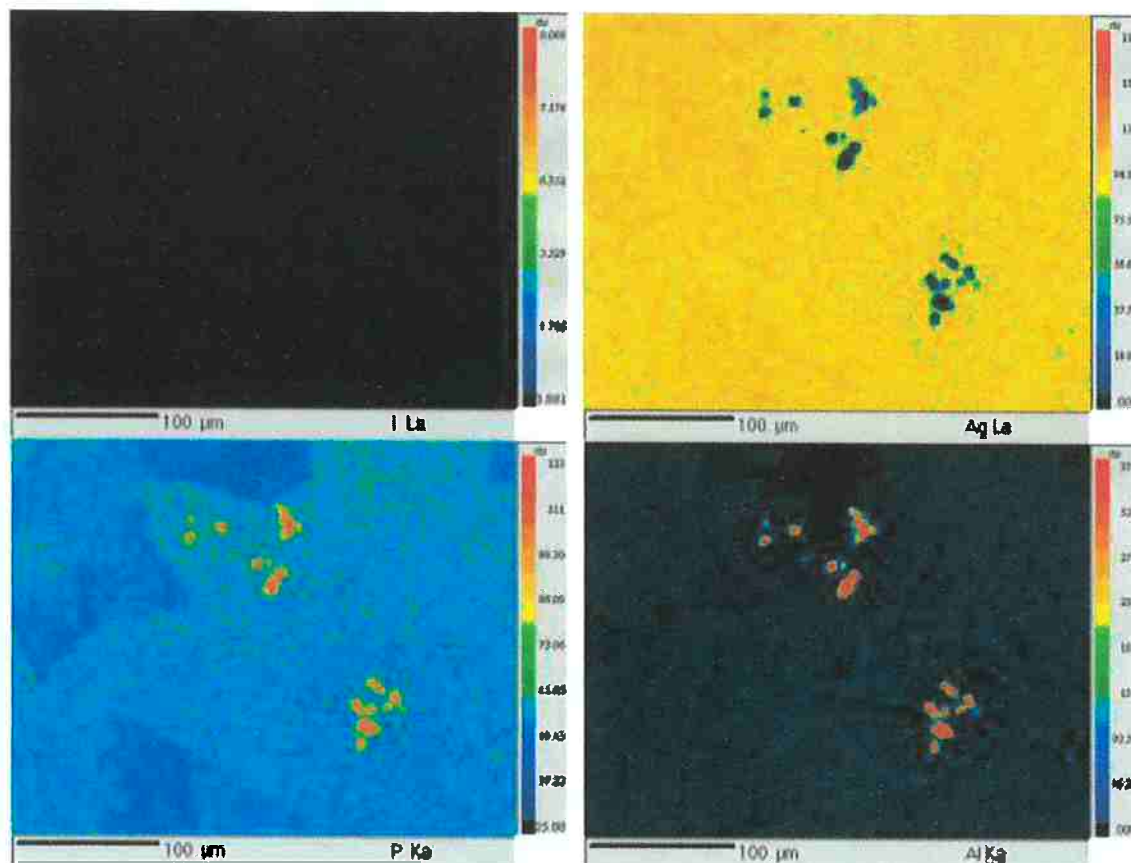


Figura 17. Mapeamento da amostra sem iodo pela microsonda de Castaing.

A tabela de quantificação (tabela 2) mostra as porcentagens de cada um dos elementos em diferentes partes dos vidros. No caso do vidro sem iodo, a composição da matriz é ligeiramente diferente daquelas verificadas após a inserção de iodo. Na realidade, a composição contém cerca de 25% de P_2O_5 e 75% de Ag_2O , contra cerca de 85% de Ag_2O e entre 5% e 10% de P_2O_5 para os outros vidros (o resto sendo o iodo). Estes resultados estão de acordo com os obtidos durante o ensaio de difração de raios - X, ou seja, existe uma alteração estrutural durante a inserção de AgI.

Tabela 2. Quantificação dos elementos presentes nos vidros pela microsonda de Castaing.

Comment (wt%)	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ag ₂ O	I ₂ O	Total
ech 1 matriz	0.8	23.2	76.7	0.0	100.7
ech 1 matriz	0.7	25.2	75.4	0.0	101.3
ech 1 matriz	1.1	26.6	73.3	0.0	100.9
ech 1 grão preto	40.9	61.3	0.2	0.0	102.3
ech 1 grão preto	38.9	63.0	0.4	0.0	102.2
ech 2 matriz	0.1	4.1	91.1	6.8	102.2
ech 2 matriz	0.2	2.2	93.3	7.1	102.7
ech 2 matriz	0.2	6.2	87.4	7.4	101.2
ech 2 grão preto	41.4	59.4	0.2	0.0	101.0
ech 2 grão preto	41.5	60.7	0.2	0.1	101.5
ech 2 grão preto	39.0	60.2	0.2	0.0	99.5
ech 2 interior grão preto	14.8	5.3	71.4	4.2	95.6
ech 2 interior grão preto	25.5	8.8	60.4	4.3	99.0
ech 2 interior grão preto	21.5	4.1	71.5	4.8	101.9
ech 3 interior	0.2	5.7	87.6	8.1	101.6
ech 3 interior	0.3	8.9	84.0	6.9	100.0
ech 3 interior	0.2	3.8	94.7	3.3	102.0
ech 3 grão preto	38.8	60.1	0.9	0.1	99.9
ech 3 grão preto	41.5	60.1	0.5	0.1	102.2
ech 3 interior grão preto	25.4	11.6	61.1	4.4	102.5
ech 3 interior grão preto	22.2	9.2	62.8	4.6	98.8
ech 3 interior grão preto	29.2	11.5	55.8	5.0	101.5
ech 4 matriz	0.2	7.2	85.5	2.7	95.6
ech 4 matriz	0.2	7.0	90.2	4.0	101.3
ech 4 matriz	0.2	8.2	88.9	3.6	100.9
ech 4 grão preto	42.1	59.8	0.1	0.0	102.0
ech 4 grão preto	41.5	59.2	0.2	0.0	100.9
ech 4 interior grão preto	15.7	10.7	71.1	3.5	101.0
ech 4 interior grão preto	37.5	12.5	48.6	3.3	101.9
ech 4 interior grão preto	37.4	20.6	35.7	3.3	97.0
ech 5 matriz	0.3	11.1	82.3	1.8	95.6
ech 5 matriz	0.4	10.9	87.9	1.7	100.8
ech 5 matriz	0.4	11.5	83.0	1.7	96.7
ech 5 grão preto	41.8	59.9	0.7	0.1	102.4
ech 5 grão preto	39.3	61.4	0.2	0.0	100.9
ech 5 grão preto	41.9	62.2	0.0	0.0	104.1
ech 5 interior grão preto	46.1	27.3	28.1	0.4	101.9
ech 5 interior grão preto	51.9	17.0	30.3	0.2	99.5
ech 5 interior grão preto	58.9	16.2	20.6	0.2	95.8

Além disso, os resultados de quantificação permitem fazer as mesmas observações que os mapas (figuras 15, 16 e 17), especialmente quanto à presença de alumina nos grãos e não na matriz vítrea.

A evolução das proporções de cada elemento permite concluir que não se devem concentrar em excesso as amostras em iodo. Realmente, o iodo sendo inserido sob a forma de AgI, a proporção de prata (Ag_2O) aumenta, diminuindo assim a proporção de P_2O_5 . No entanto, verificou-se que o P_2O_5 é a base da rede vítrea. Assim, pode-se esperar uma diminuição da resistência do vidro à medida que aumenta a quantidade de iodeto de prata inserida. Por outro lado, o aumento do número de inclusões de Ag_2O na matriz pode degradar as propriedades mecânicas do vidro final (por exemplo, aumento do coeficiente de expansão térmica, propagação facilitada das trincas devida à sua duplicação nas inclusões de Ag_2O).

4.1.5. Análise termo-mecânica (TMA)

A análise termo-mecânica TMA permite normalmente determinar a temperatura de transição vítrea. Entretanto, no caso dos vidros estudados, o iodo volatiliza-se a baixa temperatura. É portanto impossível medir essa temperatura porque a volatilização de iodo é escondida graficamente por ondulações devidas à estabilização do forno durante a elevação da temperatura.

A figura 18 permite concluir que quanto maior for a composição em AgI, menor será a temperatura de amolecimento. Além disso, é possível ver que o coeficiente de expansão térmica linear aumenta com a concentração de iodo inserido nos vidros.

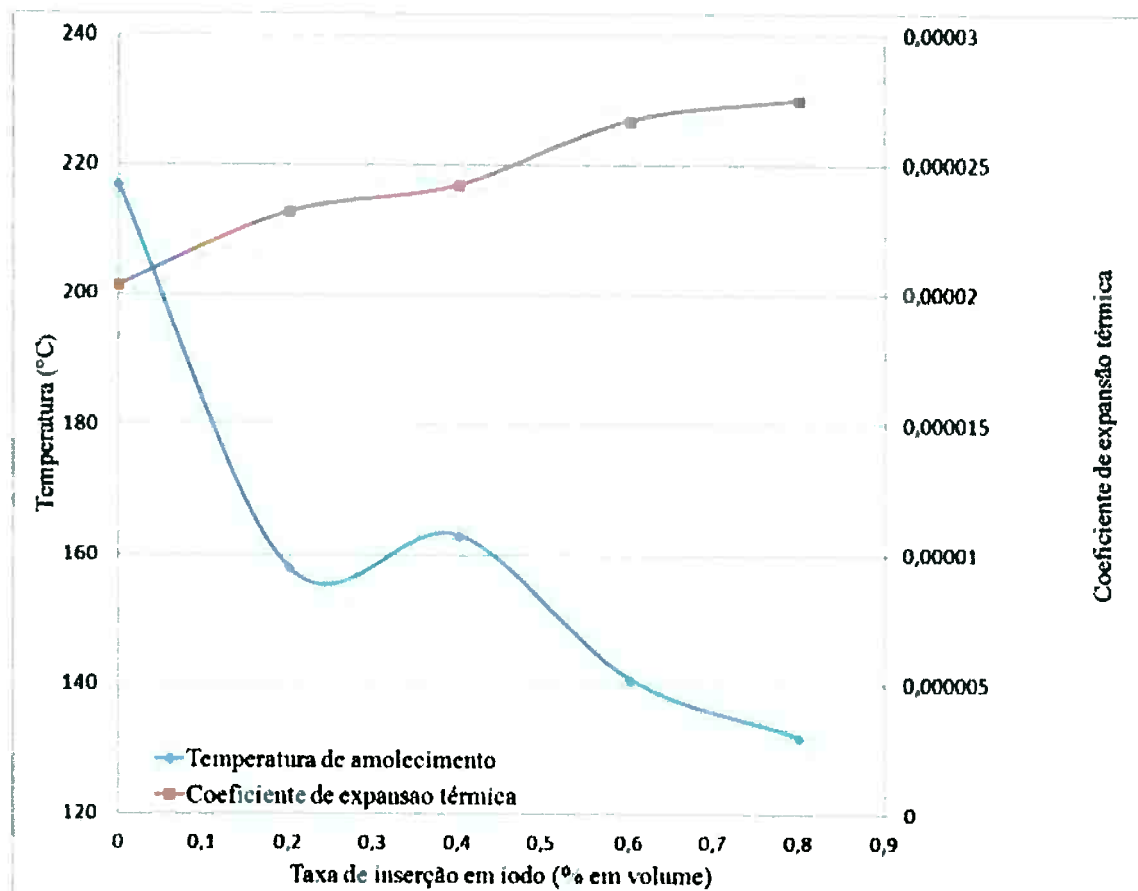


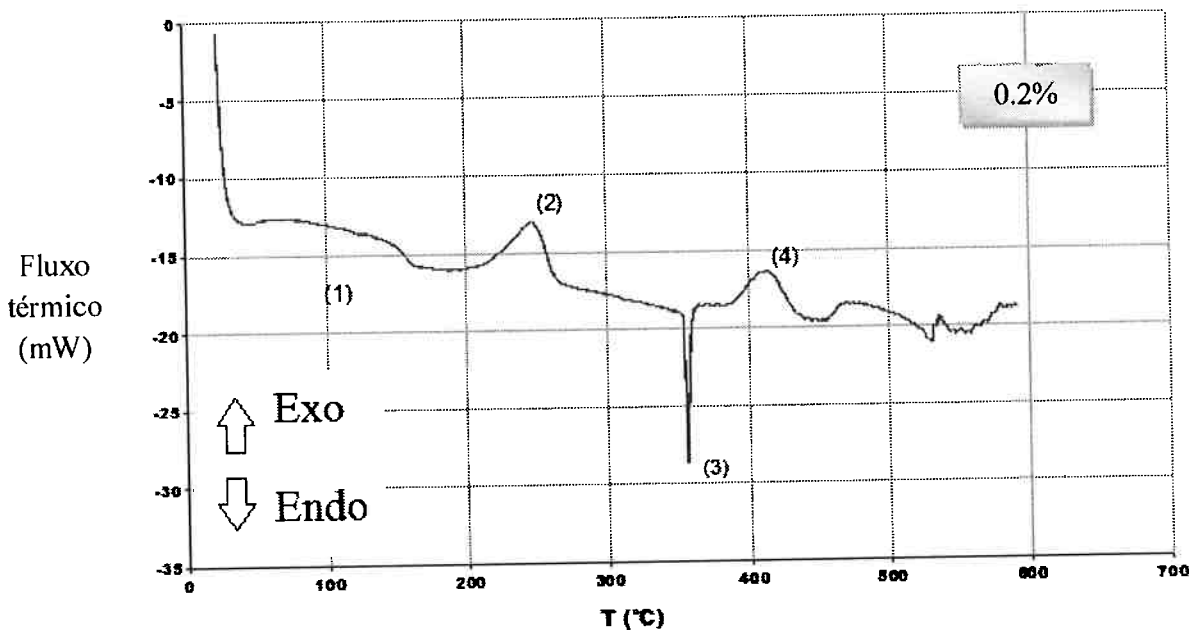
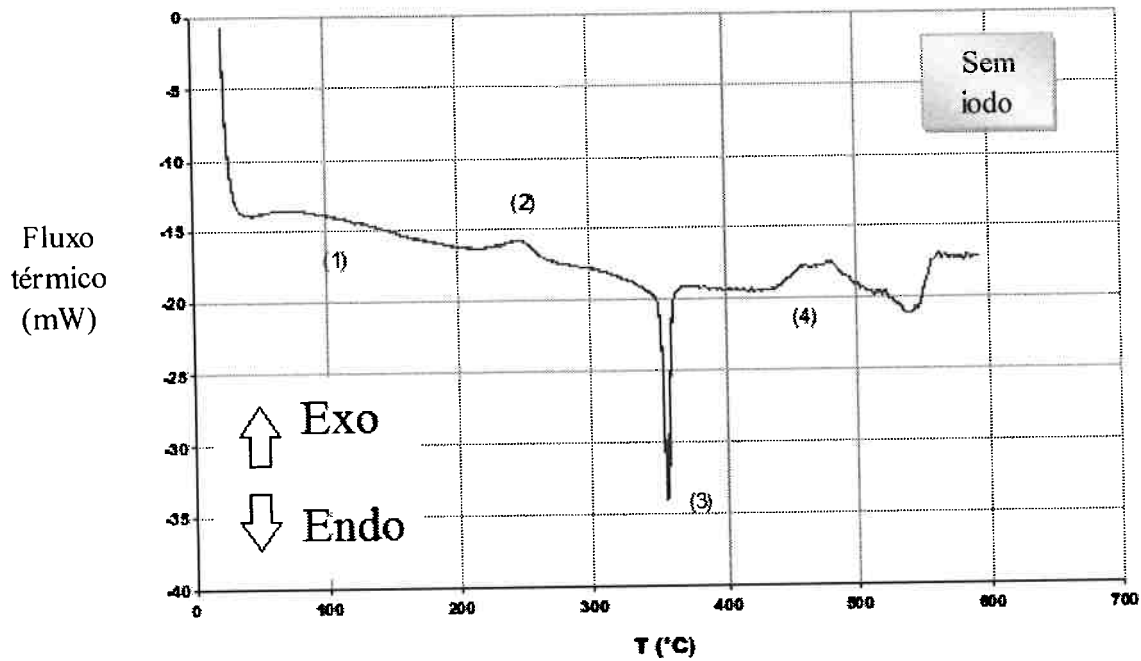
Figura 18. Temperatura de amolecimento e coeficiente de expansão térmica das amostras.

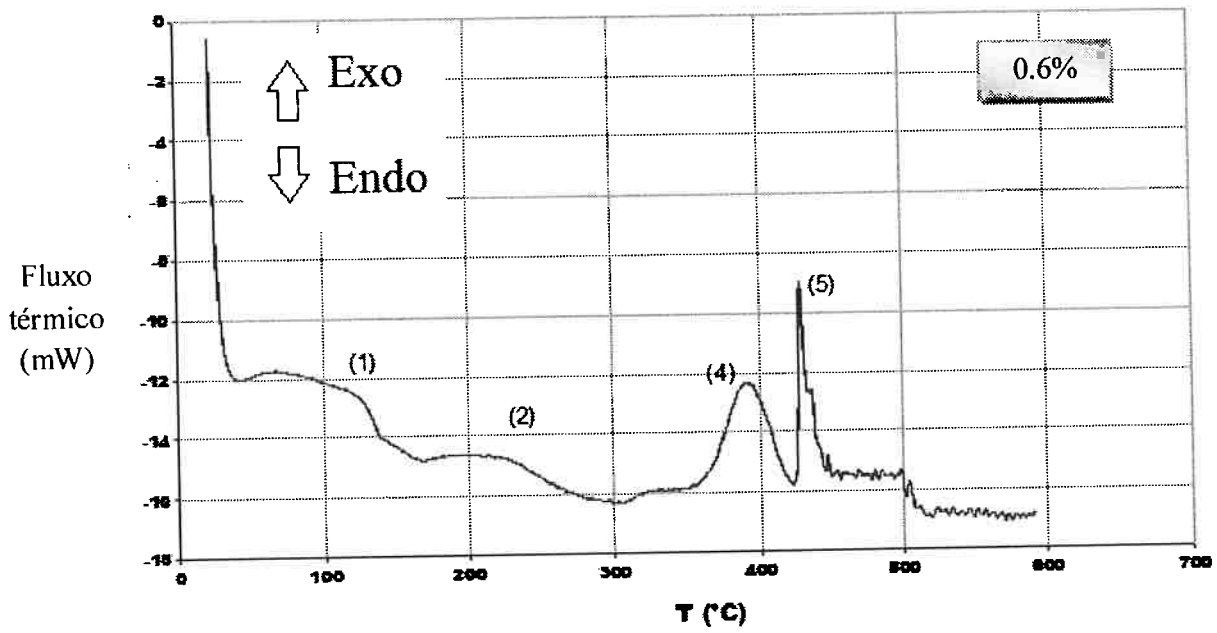
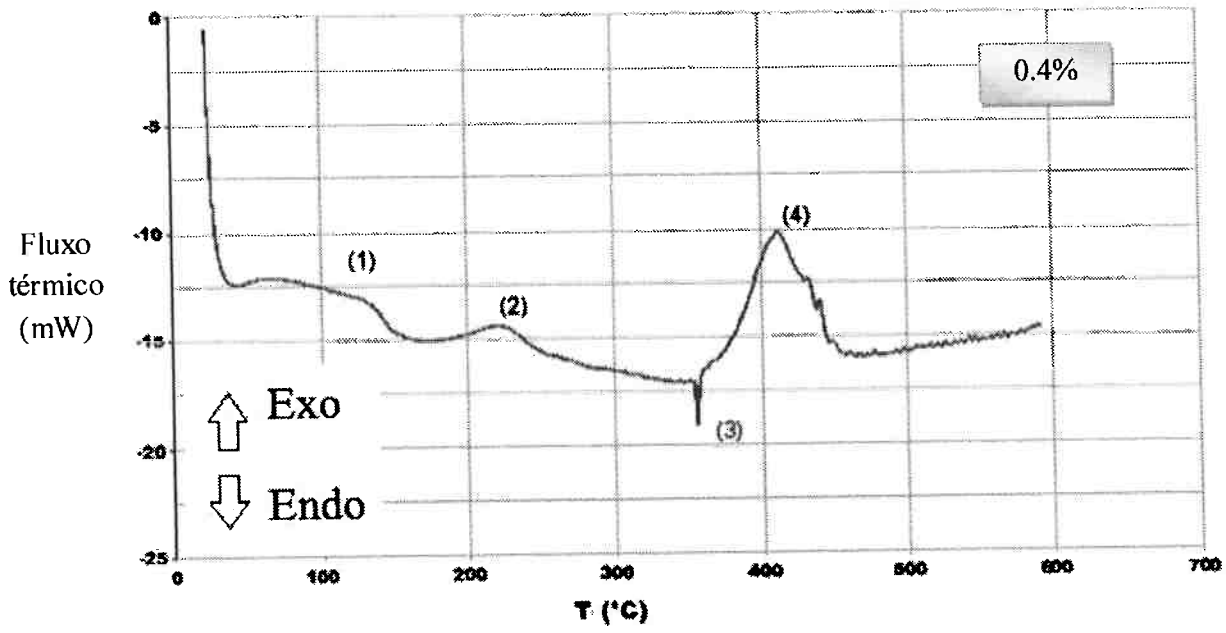
Esta expansão térmica é devida ao fato de que os átomos de Ag e I têm raios iônicos muito grandes em comparação com os elementos da rede vítrea, mas também pela sua tendência a movimentar-se fortemente sob o efeito do calor. Para um vidro sodo-cálcio, o coeficiente de expansão linear é de cerca de $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15]. Parece, portanto, que o coeficiente de dilatação do vidro sintetizado é cerca de 2 a 3 vezes mais elevado que o do vidro convencional. A priori, o aumento do coeficiente de expansão observado experimentalmente pode parecer pouco significativo. No entanto, do ponto de vista dos valores apresentados na literatura, não pode ser negligenciado.

É necessário, portanto levar em conta a expansão térmica no caso de um enterramento, de modo a evitar a formação de trincas no tanque que contém o pacote de resíduos, porque isso poderia criar um contato entre o ambiente externo e os resíduos. Sendo baixas as temperaturas de amolecimento dos vidros, deve também levar-se em conta esse risco ao escolher o local e a profundidade de enterramento.

4.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A figura 19 apresenta as curvas dos vidros de fosfato obtidas por DSC. O interesse destas curvas é o de determinar a temperatura de transição vítrea T_g , as cristalizações e as transformações de fases.





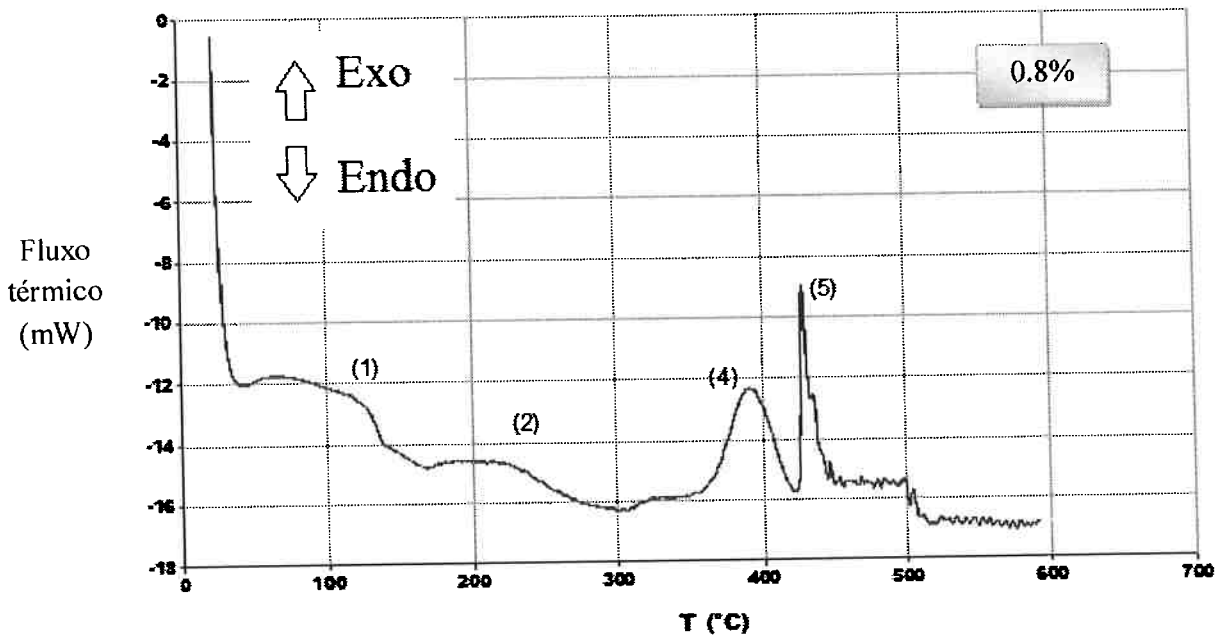


Figura 19. Curvas de DSC das amostras : (a) sem iodo; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6% et (e) 0.8%.

Todas as curvas de DSC apresentam uma transformação (1), que corresponde à temperatura de transição vítrea da matriz. Essa temperatura diminui com a inclusão de AgI, o que está de acordo com os resultados esperados. O pico (2) exotérmico $T \approx 220^\circ\text{C}$ corresponde a uma cristalização da matriz $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Este pico não parece depender da inclusão de AgI na matriz.

A $T = 350^\circ\text{C}$, o pico (3) endotérmico pode ser, ou uma fusão, ou uma mudança de fase. A literatura [16] descreve esse pico como a formação de uma nova fase. É possível notar que a amplitude do pico diminui com a inclusão de AgI até desaparecer ao chegar a $x_{\text{AgI}} = 0,8\%$. Os picos (4) e (5) exotérmicos correspondem à cristalização da matriz de $\text{Al}(\text{PO}_4)$ em duas formas diferentes. A tabela 3 dá as temperaturas do início da cristalização T_x e mostra que diminuem com o aumento de x_{AgI} .

Tabela 3. Temperatura dos picos de DSC para o vidro AgI-Ag₅P₃O₁₀.

Pico	Identificação	x _{AgI} = 0%	x _{AgI} = 0.2%	x _{AgI} = 0.4%	x _{AgI} = 0.6%	x _{AgI} = 0.8%	Natureza do pico
1	T _G	150°C	155°C	145°C	130°C	120°C	Exotérmico
2	Cristalização	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	Exotérmico
3	Transição de fase	355°C	355°C	355°C	355°C		Endotérmico
4	T _X (início da cristalização)	445°C	425°C	395°C	375°C	370°C	Exotérmico
5	Cristalização					425°C	Exotérmico

Com os resultados obtidos, conclui-se que a taxa de AgI tem um impacto significativo sobre as propriedades térmicas do vidro. Realmente, quanto maior a porcentagem de AgI no vidro, mais T_G e T_X diminuem.

4.1.7. Termogravimetria

A tabela 4 apresenta as perdas de massa de cada amostra depois de cada hora de aquecimento no forno tubular. Pode-se concluir que a maior perda de massa ocorre a 400°C porque o iodo tem uma temperatura de volatilização baixa. As perdas de massa a 500 e 600°C revelam que os vidros sofrem perdas muito baixas. Finalmente, a 700°C, as amostras foram deixadas para resfriar durante uma noite inteira, e pode ser que as amostras tenham-se hidratado, resultando numa perda de massa negativa. Realmente, é possível que a perda de iodo por volatilização deixe ligações livres para a fixação dos grupos OH. Depois de pesar as amostras, concluiu-se que as experiências além de 700°C não seriam realizadas, e que teria sido mais interessante estudar um intervalo de temperaturas mais baixo, compreendido entre 200 e 600°C.

Tabela 4. Perdas de massa das amostras depois do forno tubular.

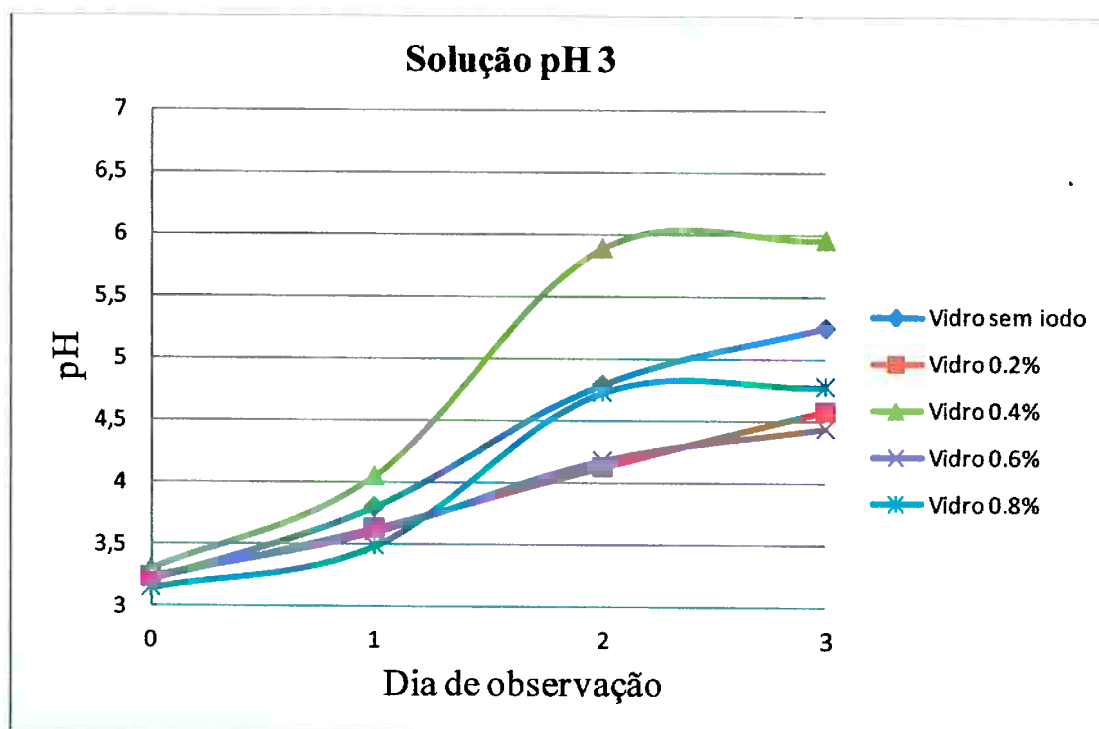
Amostras	Perda de massa a 400°C	Perda de massa a 500°C	Perda de massa a 600°C	Perda de massa a 700°C
0.2%	0.0011 g	0.0004 g	0 g	-0.0004 g
0.4%	0.0006 g	0.0006 g	0.0002 g	-0.0003 g
0.6%	0.0014 g	0.0004 g	0.0003 g	-0.001 g
0.8%	0.0016 g	0.0003 g	0.0006 g	-0.0006 g

4.2. Durabilidade química

4.2.1. Evolução do pH

Experimentalmente, foi possível observar a formação de precipitados de prata no conjunto das garrafas, contendo as soluções de pH 3.

Com os resultados apresentados na figura 20 é possível constatar que o conjunto de soluções de pH 10 teve seus valores de pH diminuídos até valores próximos de 7 no primeiro dia, e os valores de pH foram se estabilizaram em seguida. Com respeito às soluções de pH 3, é possível observar que o maior aumento de pH ocorre para a amostra contendo 0,6% de iodo.



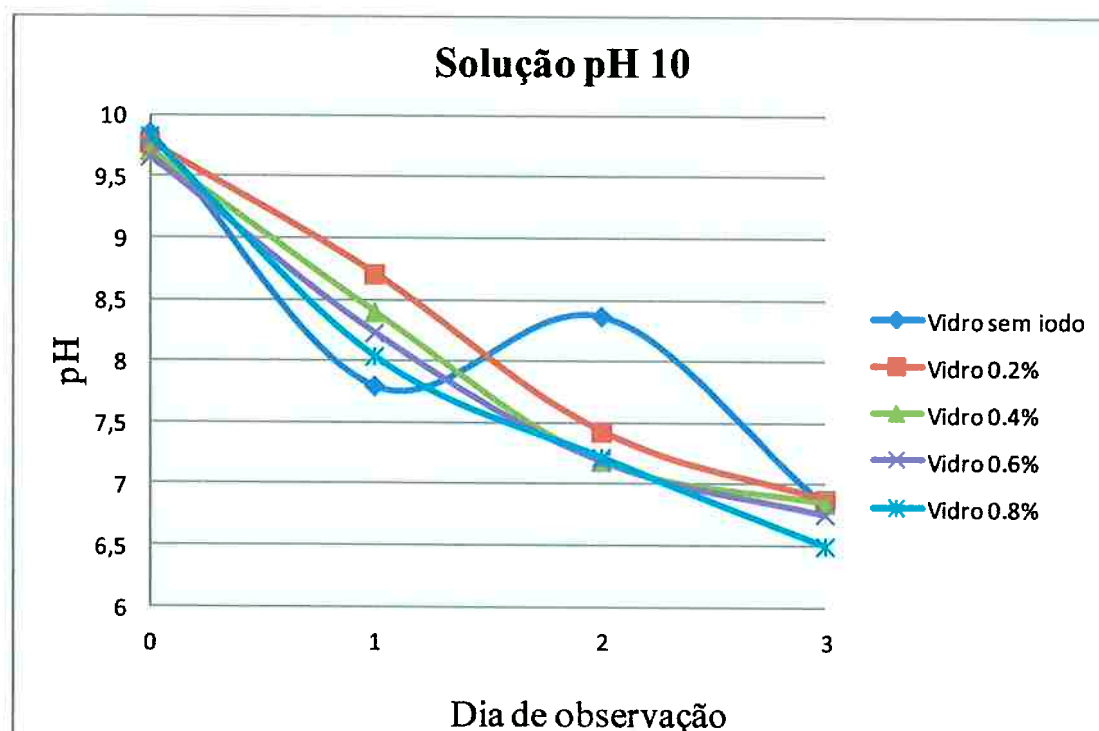
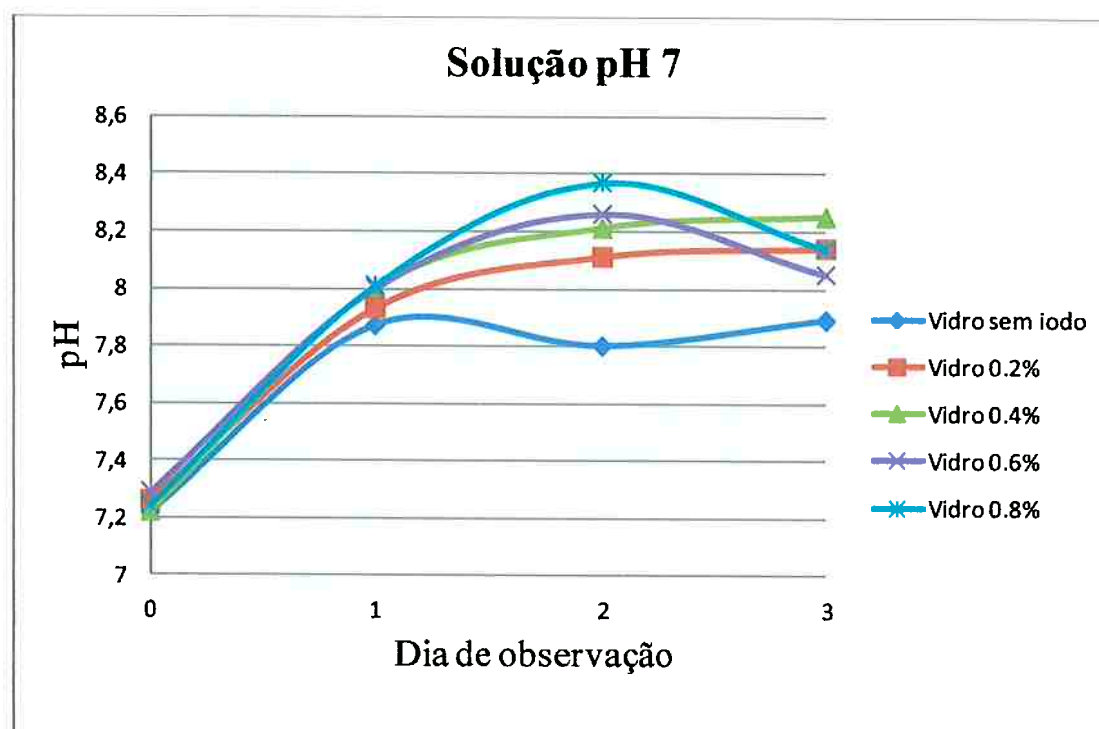


Figura 20. Evolução do pH das soluções de alteração.

É possível deduzir-se da evolução do pH, que o vidro libera partículas que

acidificam o meio (variação do pH 10 até pH 7) quando mergulhado em meio básico. Pesquisas bibliográficas mostraram que o fósforo é um acidificante, confirmando a hipótese de que ele deixa o vidro. Além disso, essas mesmas pesquisas revelaram que os vidros de fosfato são considerados como vidros ácidos. Em um meio ácido, observa-se a evolução inversa do pH, e que é menos importante: o pH passa de 3 até valores entre 4 e 6, de acordo com a amostra. O efeito parece ser limitado para a solução de pH 7 (o pH final foi 8). Este resultado pode ser observado, porque uma vez armazenados, os vidros podem ser mais facilmente em contato com uma água de pH 7. No entanto, é importante não negligenciar o comportamento dos vidros em soluções ácidas e básicas, porque os vidros podem ser atacados por águas de pH não neutro a depender de seu local de enterramento.

Por fim, foi sugerido dispensar uma atenção particular às soluções de pH 7 porque a água da torneira não se tratava de uma solução tampão. Parece que isso tenha afetado os resultados, porque foi observada uma fraca alteração no pH.

4.2.2. Dosagens

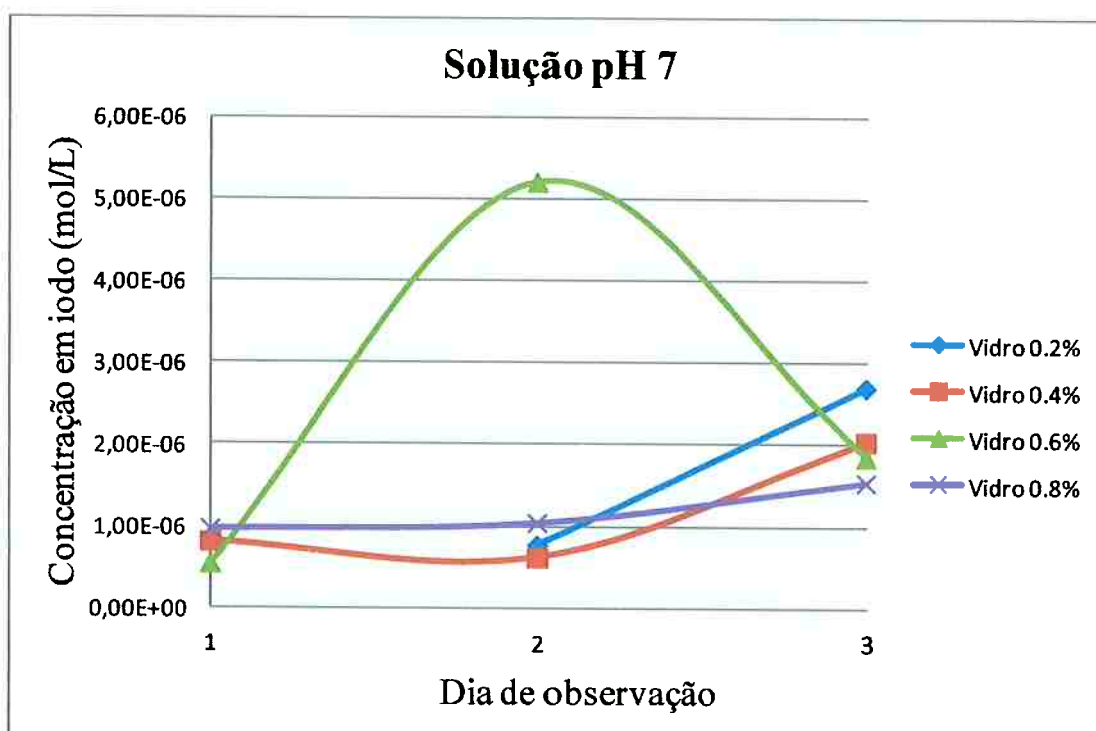
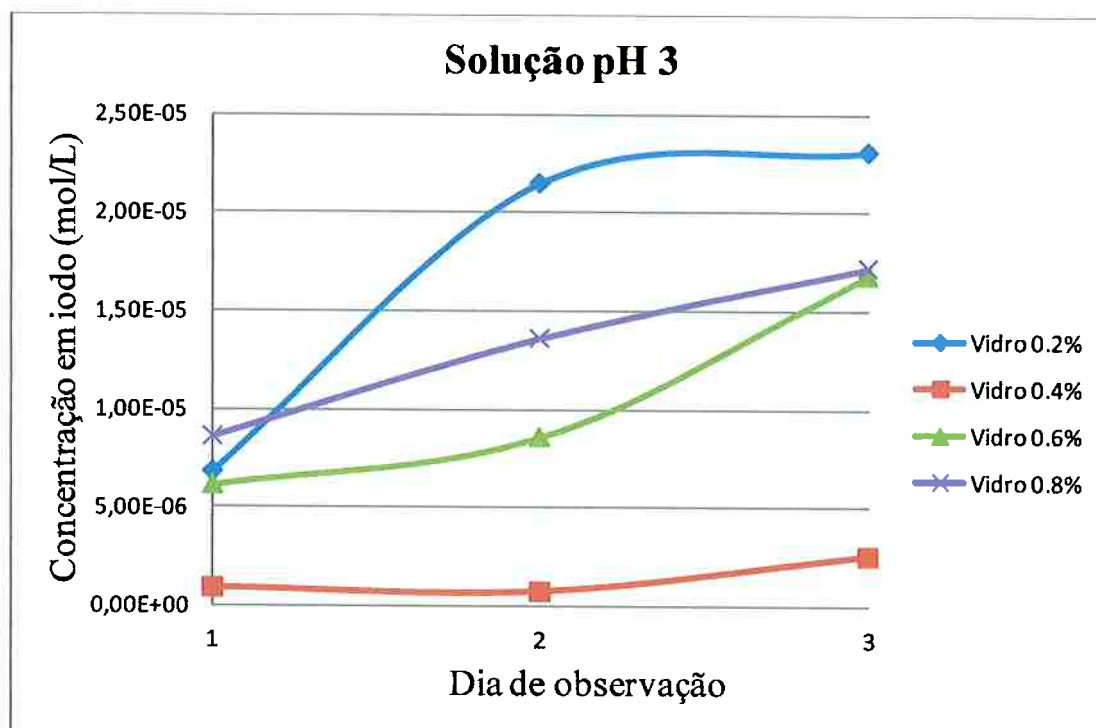
Para utilizar a espectroscopia de UV-Visível como método de determinação da concentração de iodo na solução, foi previamente feita uma curva de calibração (anexo 3, página 60) a partir de padrões preparados (figura 21).



Figura 21. Padrões para o dosagem do iodo por espectroscopia de UV-Visível.

A partir da curva de calibração e das intensidades fornecidas pelos espectros experimentais, foi possível determinar as concentrações de iodo de cada uma das soluções de acordo com os dias de observação.

A figura 22, que consolida os resultados, mostra que as concentrações de iodo são muito baixas e aumentam ligeiramente ao longo do tempo. Além disso, a um pH constante, observa-se uma tendência: a concentração de iodo liberado aumenta com o aumento da quantidade de iodo presente nos vidros.



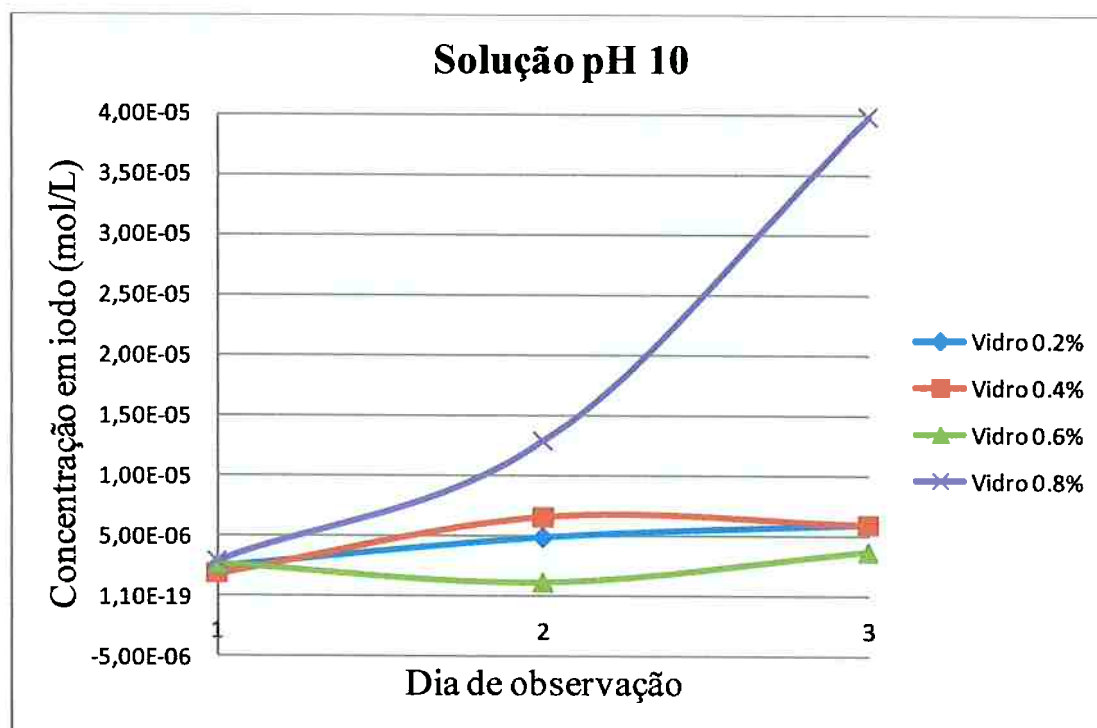


Figura 22. Evolução da concentração em iodo liberado pelas amostras nas soluções de alteração.

Para cada pH, é possível determinar qual é o vidro que liberta menos iodo. A um pH de 3, é o vidro contendo 0,4% de iodo e pH 10, o vidro com 0,6% de iodo. Todavia, para um pH 7, as diferentes composições de vidro parecem liberar sensivelmente a mesma quantidade de iodo.

Entretanto, é preciso levar em conta as imprecisões associadas ao método. Na realidade, às vezes foi difícil determinar com exatidão a absorbância das soluções pelo tamanho dos picos experimentais. Além disso, o método de espectroscopia no UV-Visível não sendo o método inicialmente previsto para testar o iodo, quantidades desconhecidas de reagentes foram adicionadas, e podem ter influenciado os resultados.

Este ensaio confirmou que uma baixa quantidade de iodo escapa dos vidros. O estudo revela que o vidro com uma adição de iodo entre 0,4 e 0,6%, em volume, parece preferível, mas é difícil determinar-se exatamente qual composição dá os melhores resultados. Por isso, parece interessante a realização de um estudo de maior duração.

4.2.3. Difração de raios X das amostras depois da durabilidade química

A presença de um pico de AgI corresponde ao fato de que a camada de alteração é suficientemente espessa (alguns micrometros), e impede a observação do núcleo do material. Além disso, a presença de um pico de $Ag_4P_2O_7$ mostra que a camada de alteração é muito fina não sendo suficiente para ser detectada pelo difratômetro. Assim, os picos observados correspondem às partes mais internas do material, com uma estrutura $Ag_4P_2O_7$. Todos os difratogramas experimentais são apresentados no anexo 4, página 60.

Para as amostras sem iodo, é possível ver que a matriz permanece intacta para todos os pH (tabela 5), e que os picos de cristalização correspondem aos observados antes do estudo de durabilidade química.

Tabela 5. Fases observadas por difração de raios X para as amostras depois da durabilidade.

Amostra	0%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%
pH = 3	$Ag_4P_2O_7$	$Ag_5IP_2O_7$	AgI $Ag_4P_2O_7$	AgI $Ag_5IP_2O_7$	AgI
pH = 7	$Ag_4P_2O_7$	$Ag_4P_2O_7$	$Ag_4P_2O_7$	$Ag_4P_2O_7$	$Ag_5IP_2O_7$
pH = 10	$Ag_4P_2O_7$	$Ag_4P_2O_7$ $Ag_5IP_2O_7$	$Ag_5IP_2O_7$ $Ag_4P_2O_7$	vítreo	AgI $Ag_4P_2O_7$

A observação geral das diferentes composições a pH 3 revela a formação de uma camada de alteração. No entanto, para a amostra a 0,2%, a camada de alteração não é suficientemente espessa para ser observada. Portanto, os picos obtidos correspondem ao AgI inserido na matriz. Parece que a inclusão de iodo na matriz pode ocorrer em duas formas, que serão discutidas mais tarde. No exemplo da amostra com 0,4% de iodo, é possível observar-se a formação da camada de alteração. No entanto, esta camada não é perfeitamente lisa : existem zonas com uma mistura da camada e do núcleo. O núcleo apresenta a mesma estrutura que a matriz inicial enquanto que todo o AgI inserido está na camada de alteração. Para a amostra a 0,6%, é também possível observar-se a formação da camada. No entanto, o núcleo não tem a mesma estrutura. Com efeito, quanto maior for a quantidade de AgI inserida, maior a quantidade de AgI que

permanece na matriz. Por fim, para a amostra a 0,8%, a camada de alteração formada é suficientemente espessa para não mais identificar-se a estrutura do núcleo do material.

A observação geral de diferentes composições a um pH de 7 mostra que todas as amostras apresentam picos apenas relacionados com $Ag_4P_2O_7$. Assim, parece que nenhuma camada de alteração é formada a este pH. É também possível pensar que a camada forma-se muito lentamente em comparação com os outros valores de pH. Para observar essa camada, deveria ter sido testada a resistência das amostras a pH 7 num tempo de observação maior. Apenas a amostra com 0,8% de AgI exibe um pico relacionado com $Ag_5IP_2O_7$, e parece ter permitido a formação de uma camada de alteração.

A observação geral de diferentes composições a um pH de 10 revela que nenhum pico correspondente ao AgI foi observado para as composições de 0,2 e 0,4% de iodo. Assim, parece que nenhuma camada de alteração se formou para estas composições. Os picos correspondentes a $Ag_5IP_2O_7$ mostram que AgI foi incorporado na matriz e a sua estrutura modificada. Para a amostra a 0,6%, a estrutura do difratograma revela que a amostra permaneceu no estado vítreo. Por fim, para a amostra a 0,8%, a presença de um pico de AgI mostra a formação de uma camada fina de alteração sem alterar a estrutura do interior.

Os difratogramas obtidos após os testes de durabilidade revelam a presença de fases de $Ag_5IP_2O_7$. Duas estruturas são possíveis. Por um lado, este pode corresponder à fórmula geral AgI- $Ag_4P_2O_7$, isto é uma mistura de AgI e $Ag_4P_2O_7$ (figura 23). Por outro lado, pode ser que esta fórmula corresponda a uma nova fase, cuja estrutura é mostrada na figura 20.

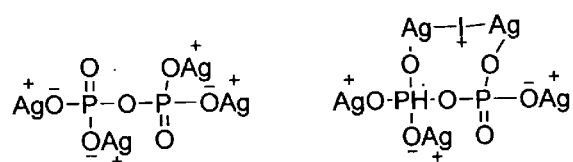


Figura 23. Estruturas de $Ag_4P_2O_7$ (esquerda) e de $Ag_5IP_2O_7$ (direita).

A pH 10, a presença simultânea dos picos correspondentes a AgP_2O_7 e $Ag_5IP_2O_7$ reforça a ideia de que se trata de uma estrutura própria.

Um comportamento particular da amostra de concentração 0,6% de iodo imersa em água a pH 10 é notado. Esse exemplo é um caso isolado e, parece arriscado tirar conclusões. A experiência teria que ser repetida com várias amostras nas mesmas condições para concluir-se com certeza sobre uma característica particular do vidro sintetizado.

Os resultados dos ensaios de durabilidade são concludentes porque eles mostram bem a formação de uma camada de AgI por lixiviação. Com efeito, de acordo com a literatura, esta camada funciona como uma barreira de proteção para os elementos do núcleo, impedindo a perda de fósforo e de prata. Esta propriedade será suportada pelos resultados de ICP apresentados na discussão. Seria interessante testar a durabilidade da camada de lixiviação a fim de verificar a sua estabilidade ao longo do tempo, de modo a verificar a sua natureza protetiva.

Em conclusão, a ausência de camada de alteração na superfície das amostras mostra que o pH 7 é o menos corrosivo. No entanto, o pH das águas naturais raramente é neutro. Assim, é arriscado contar só com este resultado e escolher esta matriz para a imobilização de iodo radioativo. Para baixas concentrações, o pH 10 é pouco lixiviante. Os resultados são menos conclusivos para concentrações mais elevadas. Todavia, um aumento na concentração de AgI diminui as propriedades de vidro. Assim, não é interessante seguir o estudo da resistência à lixiviação para vidros com concentrações superiores a 0,6%. O pH 3 altera fortemente a superfície das amostras. Por isso, os melhoramentos devem ser feitos na fórmula do vidro se o iodo radioativo for para ser enterrado num local onde haja a possibilidade de entrar em contato com água ácida.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

Depois de três dias nas soluções de alteração, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura para observar a evolução da sua superfície. Para todos os vidros, é possível observar uma alteração na textura e na aparência dos depósitos.

A partir das micrografias obtidas, pode-se determinar o efeito do pH sobre o vidro. Para as amostras colocadas numa solução a pH 3, a superfície é quase totalmente coberta com partículas, algumas das quais têm uma aparência esponjosa. Alguns vidros (0,4 e 0,6%, figura 21) têm também alguns depósitos lisos mais escuros.

Quanto aos vidros em água a pH 7, uma camada fina de aglomerados de partículas é observada. Isto sugere que a superfície do vidro está fissurada (figura 21).

Depois de três dias em água a pH 10, os vidros parecem alterados e são cobertos com partículas mais finas do que nos casos anteriores. No entanto, nenhuma fissura é visível (figura 24).

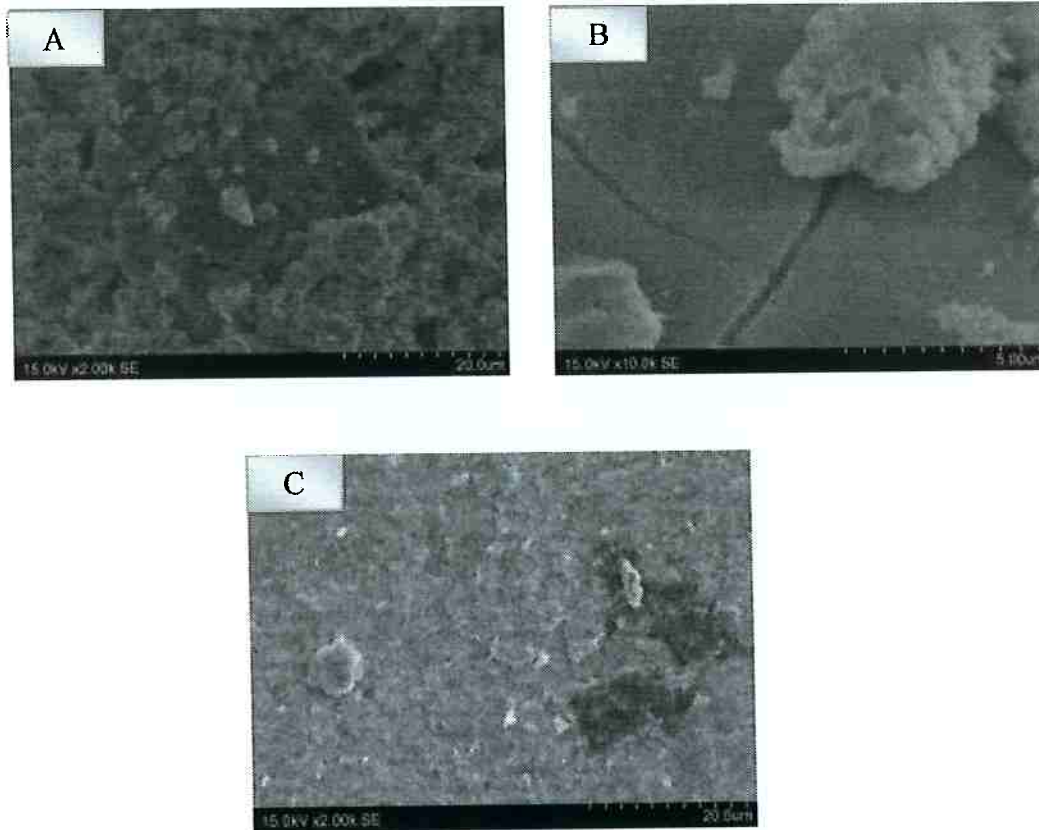


Figura 24. Superfícies dos vidros observadas por microscopia eletrônica de varredura: (a) Vidro a 0.4% em iodo imerso numa água a pH 3, (b) Vidro a 0.4% em iodo imerso numa água a pH 7, (c) Vidro a 0.4% em iodo imerso numa água a pH 10.

Finalmente, é interessante destacar que as partículas na superfície de vidro sem iodo não têm a mesma forma que as dos vidros contendo iodo (figura 25).



Figura 25. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do vidro sem iodo depois do estudo de durabilidade com uma solução de pH 7.

Além disso, os vidros de concentração de iodo 0,4% parecem ser mais resistentes porque são menos degradados (figura 26).

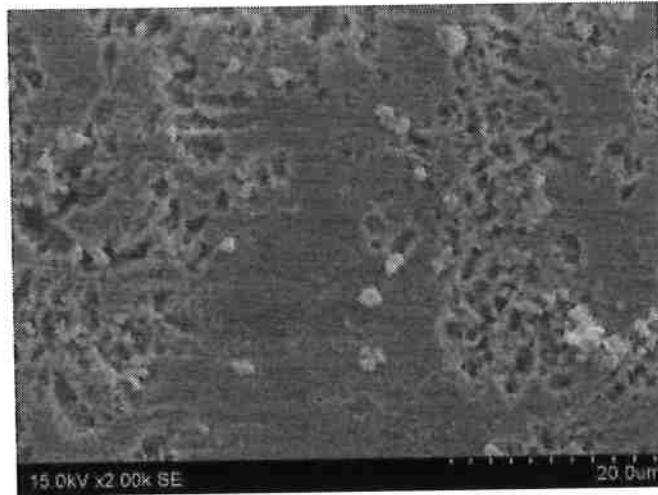


Figura 26. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do vidro com 0,4% de iodo depois do estudo de durabilidade com uma solução de pH 10.

Foi visto, usando-se a difração de raios -X que uma camada de alteração de AgI forma-se na superfície das amostras submetidas a um pH 10. Assim, de acordo com a figura 24 (c), é possível deduzir que a camada é constituída de partículas muito finas e cobre toda a superfície.

4.3. Discussão

Com as discussões correspondentes para cada teste, é claro que realizar estudos detalhados deste vidro para concentrações entre 0,4 e 0,6% seria muito interessante para o desenvolvimento e a comercialização desta técnica de imobilização do radioiodo. Além disso, para assegurar bons resultados, estes foram comparados com aqueles obtidos pelo Sr. Lemesle. Os testes realizados com o método de ICP concluíram que o método mais eficaz para o enterramento de iodo é inserir este elemento a uma concentração de 0,4% em volume na matriz inicial.

Além disso, como as manipulações foram realizadas ao longo de um curto período de tempo, a camada de alteração foi formada apenas parcialmente em cada amostra. Seria interessante perguntar-se qual seria o futuro desses vidros se o tempo de lixiviação fosse maior. Algumas pesquisas bibliográficas no final deste projeto [12] revelaram uma possível retomada do processo de alteração. Após a formação da camada de alteração, a amostra não perde mais massa. A partir de um período de tempo

indefinido, a perda de massa aumenta de novo, ou continuamente, ou em etapas, dependendo se a camada é retirada gradualmente ou em blocos.

5. Conclusões

Este projeto ajudou a validar ou refutar a capacidade da matriz AgI-Ag₅P₃O₁₀, Al₂O₃ em atender todos os critérios exigidos pelas especificações para imobilizar o iodo radioativo. Isso permite verificar se os objetivos definidos no início desse trabalho foram atingidos.

Em primeiro lugar, o processo de fabricação do vidro tornou-se fácil de realizar e viável. Com efeito, os vidros foram sintetizados, sem trincas, sem apresentar defeitos particulares e com boa reprodutibilidade. Além disso, a temperatura de vazamento dos vidros (600°C) é menor do que a temperatura de volatilização de iodo (630°C). Isto impede a perda de iodo durante a fabricação do vidro e era uma das especificações esperadas para a imobilização do iodo radioativo. Adicionalmente, a matriz sintetizada aceitou a inserção de outros elementos, tais como a prata ou o iodo. Para satisfazer as especificações, o vidro deve ser uniforme e não cristalizar. No entanto, a análise das amostras com a microsonda de Castaing revelou que os vidros não atendem a esse critério perfeitamente.

Uma das outras condições para validar a matriz é determinar a sua temperatura de transição vítrea. Ela é aceitável se estiver entre 100 e 200°C, que é o caso, tendo em conta os resultados obtidos na análise por DSC. Finalmente, um dos critérios principais da especificação é a alteração do vidro. No entanto, os resultados do estudo de durabilidade química não foram completamente satisfatórios. Assim, uma melhoria da formulação do vidro deve ser considerada. No entanto, os resultados são sensivelmente melhores para a inserção de iodo em quantidades de 0,4 ou 0,6% em volume. Uma segunda solução pode ser possível, estudando-se mais profundamente o intervalo entre essas duas composições. Isto irá determinar a concentração de AgI que apresenta o melhor desempenho.

Para completar este estudo, seria interessante estender-se a duração dos testes de lixiviação para vários meses, para estudar-se uma possível retomada do processo de alteração. Além disso, um enterramento dos vidros obtidos poderia ser considerado. Isto permitiria testar o vidro em condições reais, já que este estudo utilizou intervalos de tempo muito menores do que o tempo de vida da embalagem.

6. Referências

1. ANDRA, Outubro 2011, **Principe du Stockage**, disponível em :
<http://www.dechets-radioactifs.com/le-tour-des-solutions/choix-francais/stockage/principe-du-stockage.html>
2. CEA, **Le conditionnement des déchets nucléaires**, 1^{eira} Edição, Le Moniteur Edition 02/2009, ISBN : 978-2-281-11379-2.
3. Y. POKHITONOV, **Matrices for ¹²⁹I immobilization**, Palestra, São Petersburgo, Russia, 5 de Março 2009.
4. C. COLLE, C. MOURLON, **Fiche radionucléide iode 129 et environnement**, INRS, 07 de Janeiro 2002.
5. D. GOUVÊA, **Tecnologia de vidros**, Aula do quinta ano, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.
6. N. TANCRET, **Céramiques et Verres**, Aula do quarto ano, Departamento de Materiais, Escola Nacional Superior de Química de Lille, 2011/2012.
7. H. CAO, J.W. ADAMS and P.D. KALB, **Low Temperature Glasses for Hanford Tank Wastes**, Long Island Nova York, Environmental Sciences Department of Brookhaven National Laboratory, 1995.
8. J. J. VIDEAU et G. LE FLEM, 27 Outubro 2010, **Les Verres de Phosphates - De la spécificité de l'atome de phosphore à la formation et la durabilité chimique de phosphate vitreux**, disponível em :
<http://cel.archives-ouvertes.fr/docs/00/53/01/28/PDF/CET-1001.pdf>
9. K. NOSHITA, T. NISHI, T. YOSHIDA, H. FUJIHARA et T. MARASE, **Vitrification technique of radioactive waste using AgI-Ag₂O-P₂O₅ glass system**, International Conference Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, Japon, 26 -30 de Setembro 1999, páginas 107-112.
10. T. SAKURAGI, T. NISHIMURA, Y. NASU, H. ASANO, K. HOSHINO et K. IINO, **Immobilization of Radioactive Iodine using AgI Vitrification Technique for the TRU Wastes Disposal: Evaluation of Leaching and Surface Properties**, Japão, sem data.

11. S. GIN, 09 de Março 2009, **Traitement des déchets nucléaires – Quel avenir ?**, disponível em :

http://www.futura-sciences.com/fr/doc/t/physique/d/traitement-des-dechets-nucleaires-quel-avenir_857/c3/221/p1/
12. J.L. DUSSOSSOY, V. PETITJEAN et T. ADVOCAT, 10 de Julho 2008, **Vitrification des déchets radioactifs**, disponível em :

<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-combustibles-uses-et-dechets-radioactifs-42457210/vitrification-des-dechets-radioactifs-bn3664/formulation-des-verres-de-confinement-des-effluents-radioactifs-bn3664niv10001.html>
13. F. BRANDA, A. COSTANTINI et A. BURI, **Thermal and electrical properties of $\text{Ag}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$, (Al_2O_3 , Ga_2O_3). (1.5- x) P_2O_5 glasses**, Holanda do Norte, 26 de Março 1991, páginas 233-236.
14. F. BRANDA, A. COSTANTINI, A. BURI, **Thermal and electrical properties of $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses ($0.65 \leq 1.5$; $\text{M}=\text{Al}$, B ; $\text{M}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 0.36)**, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1992, páginas 57-62.
15. LE PORTAIL FRANCAIS DU VERRE, 10 de Março 2012, **Les propriétés thermiques du verre**, disponível em :

http://www.verreonline.fr/v_plat/prop_therm1.php
16. YAMADA, TOMOAKI, KOIZUMI e HIDEO, **Czochralski growth of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ crystals**, *Journal of Crystal Growth*, Volume 64 (3), 22 de Setembro 1983, páginas 558 - 562.

7. Anexos

Os resultados experimentais apresentados nesses anexos vêm de manipulações e ensaios realizados em dispositivos pertencentes à École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (Escola Nacional Superior de Química de Lille), ou emprestado pela Unidade de Catálise e Química do Estado Sólido.

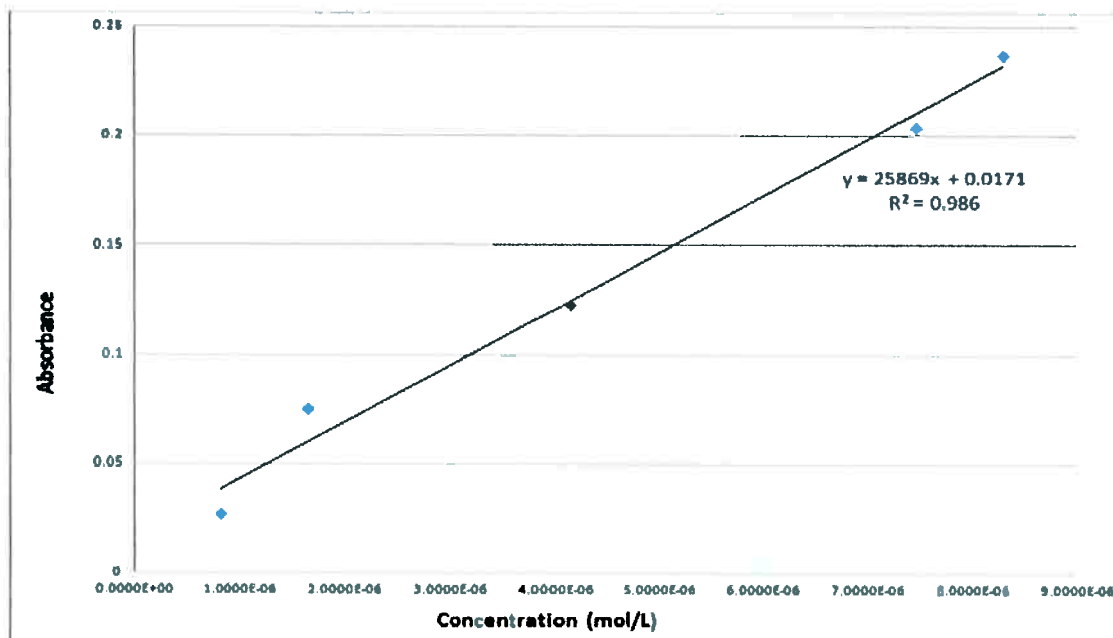
7.1. Preparação dos vidros contendo AgI

Porcentagem em volume de iodo	Porcentagem em massa de iodo	Massa de iodo teórica (g)	Massa de iodo pesada (g)	Massa de matriz teórica (g)	Massa de matriz pesada (g)
0.2	6.7103	2.0131	2.0134	27.9869	27.9868
0.4	13.4207	4.0262	4.0265	25.9738	25.9733
0.6	20.1310	6.0393	5.0322	23.9607	19.9726
0.8	26.8414	8.0524	8.0528	21.9476	21.9468

7.2. Perdas de massa obtidas durante a fabricação das amostras de vidros.

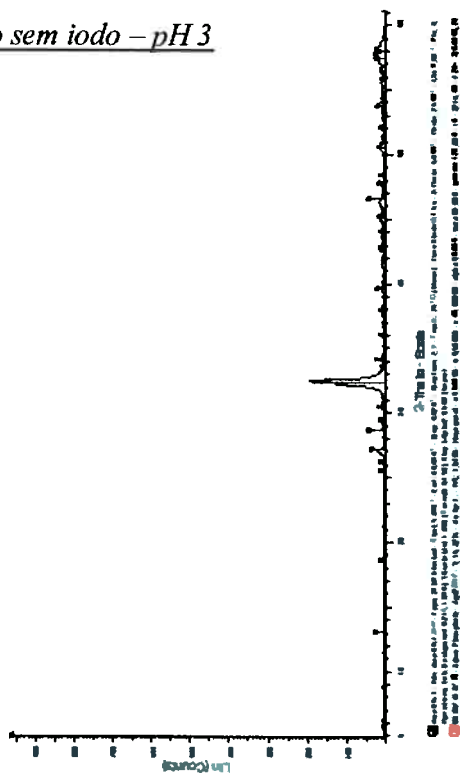
Porcentagem em volume de iodo	Massa antes da fusão (g)	Massa depois da fusão (g)	Massa depois do recozimento (g) (para a matriz)	Perdas (%)
0	282.8701	179.7440	178.6865	36,83
0.2	29.9405	29.6921		0.83
0.4	29.9545	29.4892		1.55
0.6	24.9531	24.6268		1.31
0.8	29.9551	29.8748		0.26

7.3. Curva de calibração para o dosagem do iodo por espectrometria UV-Visível

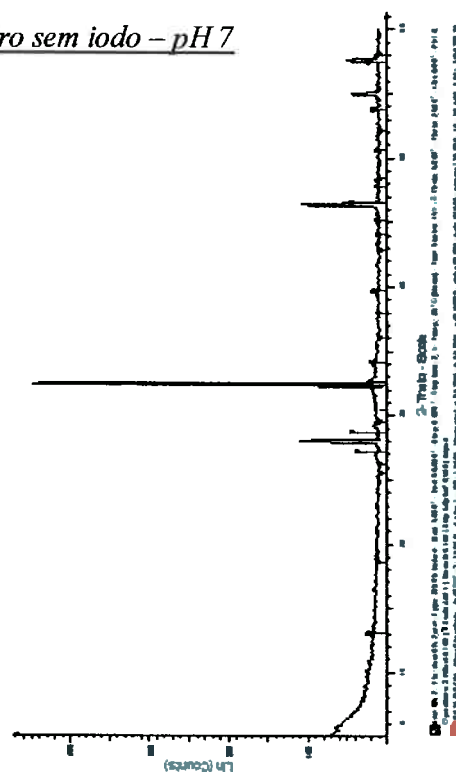


7.4. Resultados das análises por difração de raios -X dos vidros após durabilidade

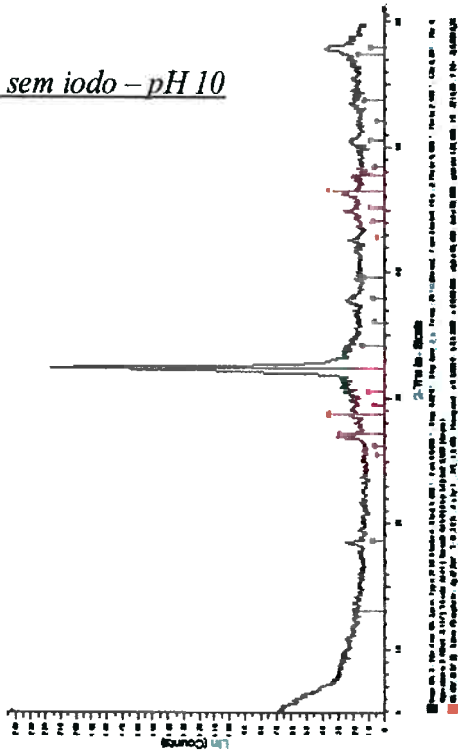
Vidro sem iodo – pH 3



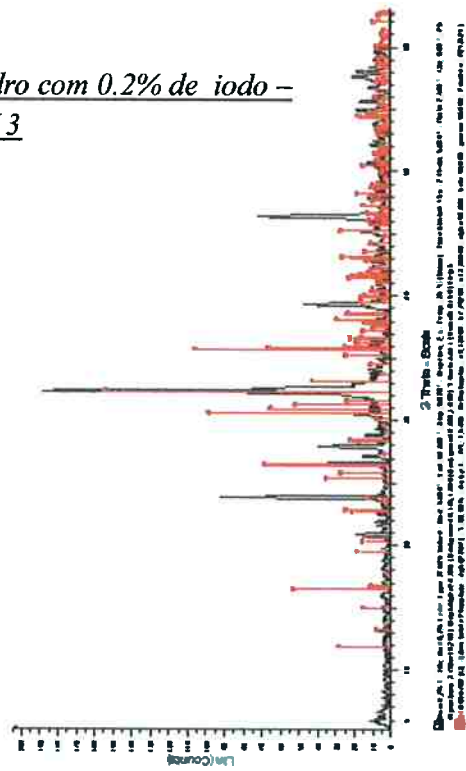
Vidro sem iodo – pH 7



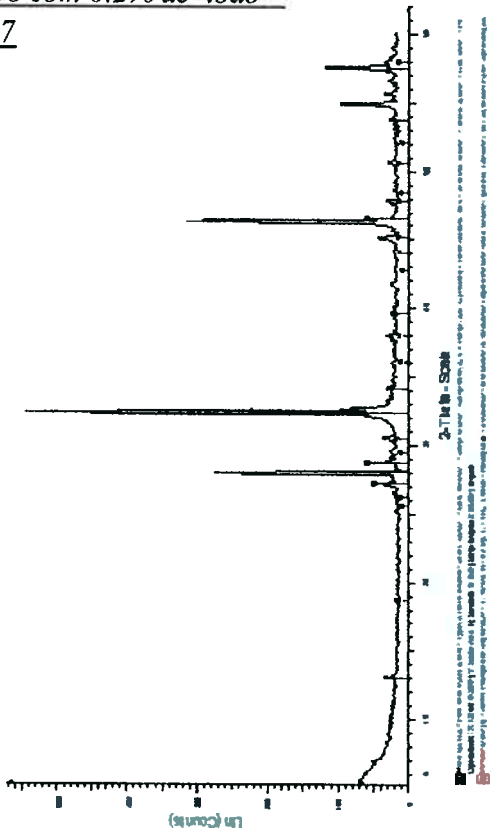
Vidro sem iodo – pH 10



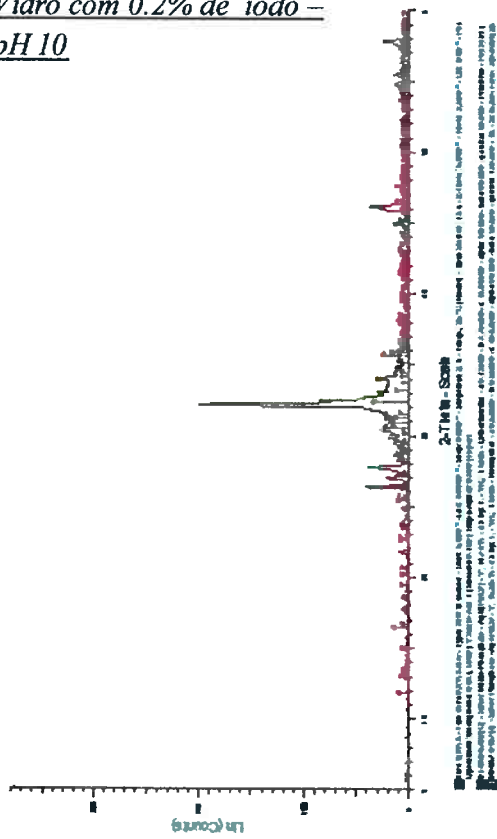
Vidro com 0.2% de iodo – pH 3



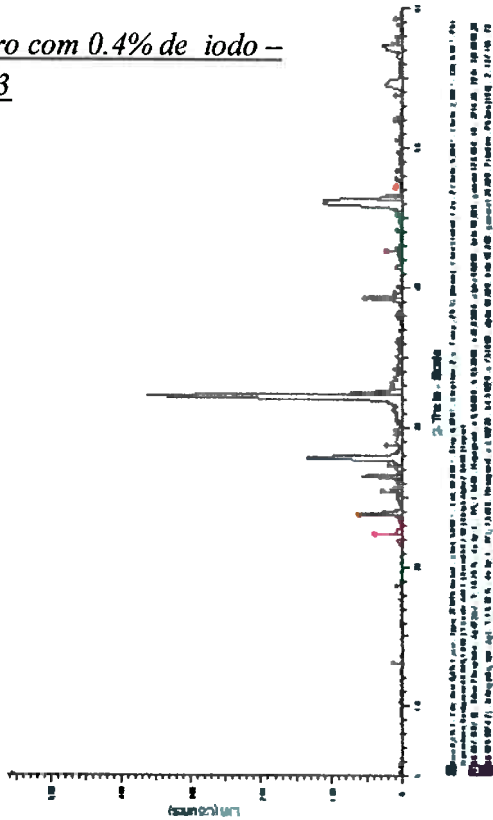
Vidro com 0.2% de iodo – pH 7



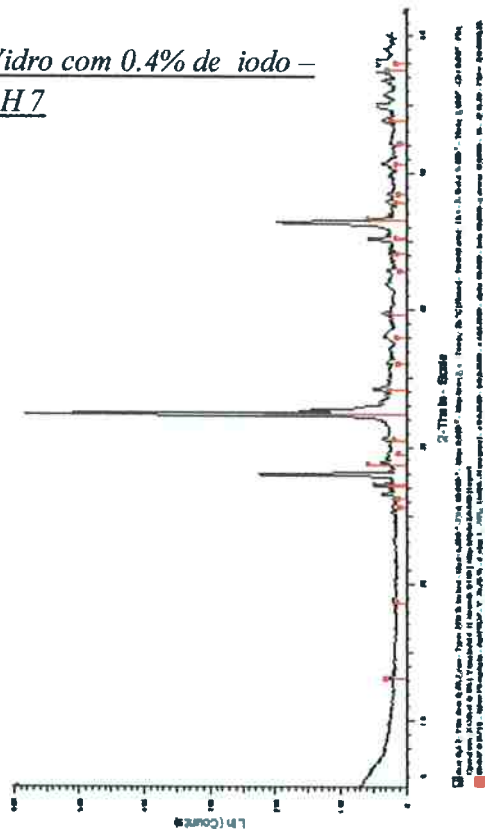
Vidro com 0.2% de iodo – pH 10



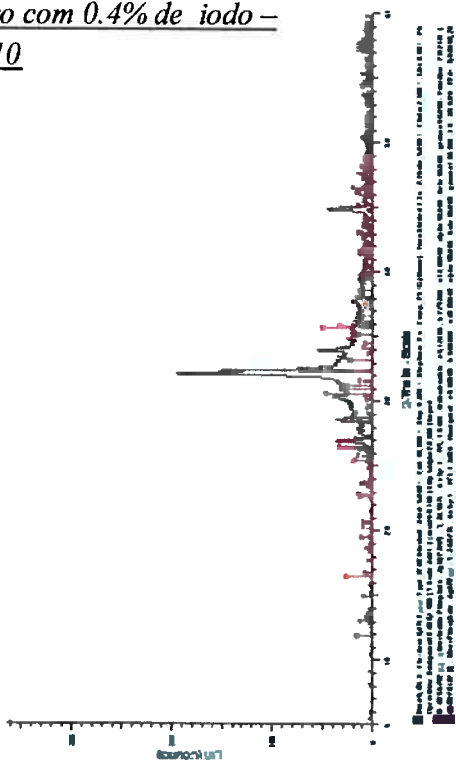
Vidro com 0.4% de iodo – pH 3



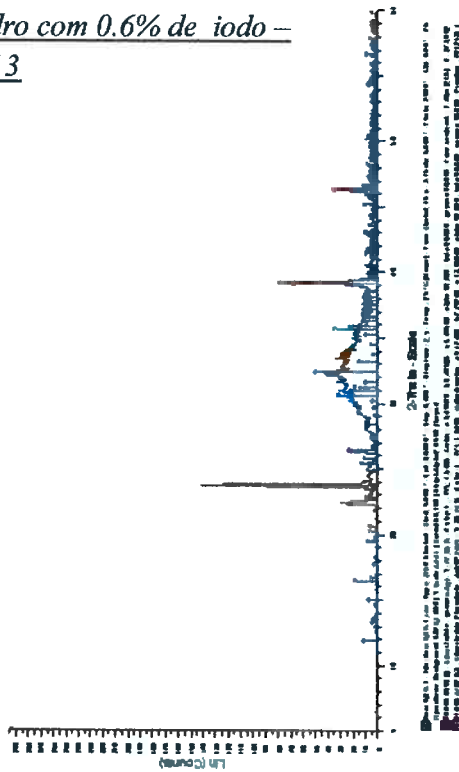
Vidro com 0.4% de iodo – pH 7



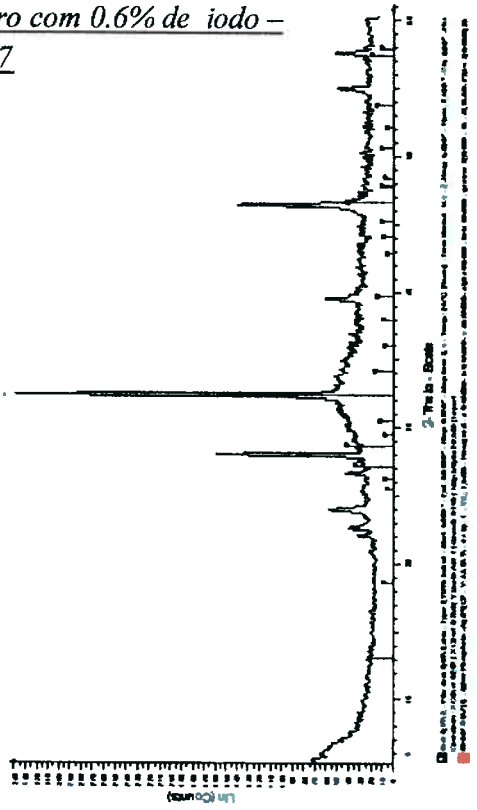
Vidro com 0.4% de iodo – pH 10



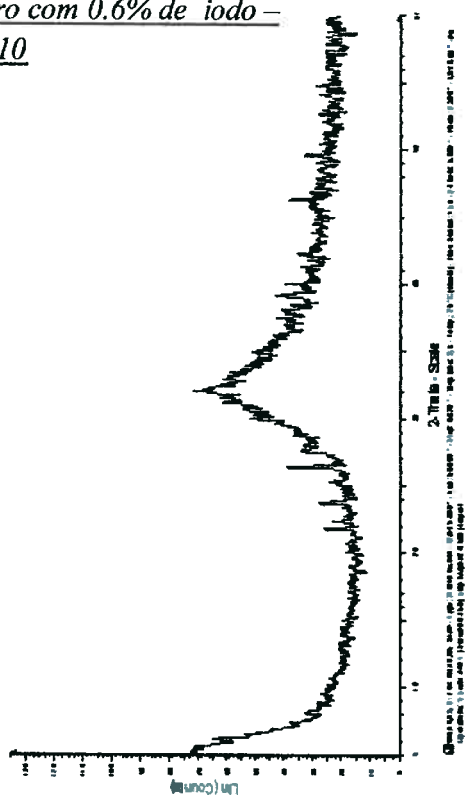
Vidro com 0.6% de iodo – pH 3



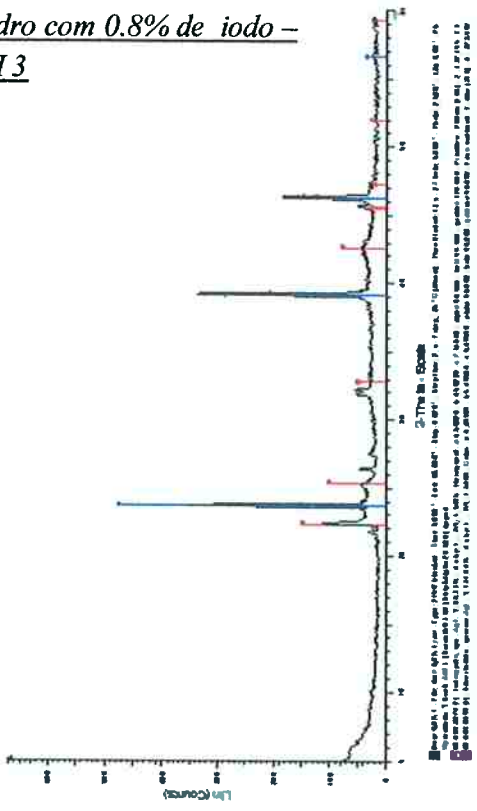
Vidro com 0.6% de iodo – pH 7



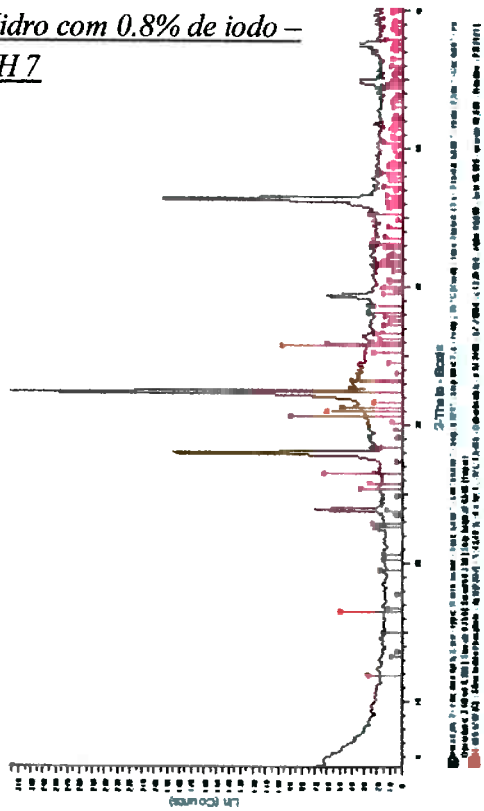
Vidro com 0.6% de iodo – pH 10



Vidro com 0.8% de iodo – pH 3



Vidro com 0.8% de iodo – pH 7



Vidro com 0.8% de iodo - pH
10

