

Estudo da viscosidade de vidros niobofosfatos em função do teor de Nióbio

Eraldo Cordeiro Barros Filho, José Roberto Martinelli e Frank Ferrer Sene
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

Os rejeitos radioativos gerados nos reatores nucleares e nas usinas de reprocessamento de elementos combustíveis queimados não podem ser tratados como lixo comum. Há necessidade da imobilização destes rejeitos pelo tempo de contenção necessário para garantir a integridade do meio ambiente. Vidros niobofosfatos estão sendo propostos para esta finalidade e muitas de suas propriedades ainda são desconhecidas, entre elas, a curva de viscosidade em função da temperatura. A viscosidade é um parâmetro muito importante para auxiliar no controle da formação dos vidros, pois influencia a cristalização, que é dificultada pela barreira cinética para o re-arranjo atômico.

A viscosidade de um vidro depende da temperatura e geralmente varia em uma ampla faixa de valores, a partir da fase líquida até a solidificação do material. Portanto, são necessárias diferentes técnicas para a determinação da viscosidade em função da temperatura. A escolha da técnica dependerá dos valores de viscosidade a serem determinados. Uma das técnicas possíveis utiliza o prolongamento de fibras de vidro em função da temperatura. Este método é adequado para a determinação de valores de viscosidades na faixa de 105 a 1012 Pa.s permitindo a obtenção da temperatura de amolecimento de Littleton e das temperaturas de recozimento e transição vítrea. Este método faz uso da seguinte equação empírica:

$$\eta = \frac{g \cdot M \cdot L_1 \cdot L_2 \cdot (t_2 - t_1)}{3 \cdot V \cdot (L_2 - L_1)} \quad (1)$$

em que:

g - aceleração da gravidade (m/s^2)

M - carga aplicada na fibra (Kg)

V - volume da fibra (m^3)

L_1 - comprimento inicial da fibra (m)

L_2 - comprimento final da fibra (m)

t_2 - tempo final (s)

t_1 - tempo inicial (s)

OBJETIVO

Os objetivos do presente trabalho são, determinar a viscosidade em função do teor de nióbio em vidros niobofosfatos e ajustar a curva teórica de acordo com a equação de Arrhenius.

METODOLOGIA

Foram produzidas fibras de vidro niobofosfato ($23K_2O \cdot 40 Nb_2O_5 \cdot 37P_2O_5$) denominados Nb40 e ($16K_2O \cdot 44Nb_2O_5 \cdot 40P_2O_5$) denominados Nb44 a partir da fusão de matérias-primas inorgânicas. O vidro niobofosfato tem sido avaliado como matriz para a imobilização de rejeitos radioativos. Foi utilizado inicialmente um forno elétrico tubular com uma zona de aquecimento para possibilitar o alongamento dessas fibras. A figura 1 representa esquematicamente o dispositivo utilizado.

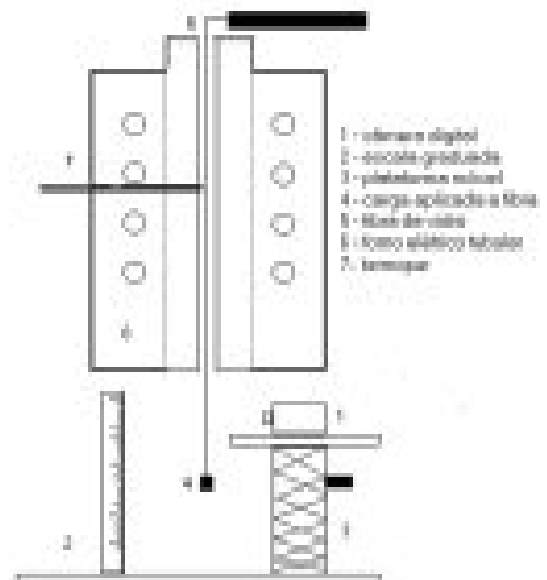


Figura 1: dispositivo para a determinação do prolongamento de fibras de vidro em função da temperatura

Os dados obtidos foram inseridos num software para cálculos e ajustes matemáticos para determinar os parâmetros de uma curva

teórica da viscosidade (equação de Arrhenius) que melhor ajustem os pontos experimentais:

$$\eta = Ae^{\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

em que:

A (Pa.s) é uma constante que depende da composição do vidro;

T (K) é a temperatura absoluta;

E (J/mol) é a energia de ativação que também depende da composição do vidro e;

R (J/mol.K) é a constante universal dos gases

RESULTADOS

As tabelas 1 e 2 apresentam os valores de viscosidade obtidos a partir de diferentes fibras de vidro Nb40 e Nb44, respectivamente, em função de temperatura:

TABELA 1: Valores de Viscosidades Para o Vidro Nb40

temp	fibra 1	fibra 2	fibra 3	fibra 4	média
°C	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s)
740	4,9x10 ¹¹	5,3x10 ¹¹	7,4x10 ¹¹	2,4x10 ¹²	1,0x10 ¹²
750	7,2x10 ¹⁰	1,2x10 ¹¹	6,4x10 ¹⁰	2,7x10 ¹¹	1,3x10 ¹¹
760	2,2x10 ¹⁰	3,5x10 ¹⁰	2,3x10 ¹⁰	4,7x10 ¹⁰	3,2x10 ¹⁰
770	4,6x10 ⁹	9x10 ⁹	5x10 ⁹	1,2x10 ¹⁰	7,7x10 ⁹
780	6,9x10 ⁸	3x10 ⁹	1,7x10 ⁹	3,7x10 ⁹	2,3x10 ⁹
785	8,3x10 ⁷	8x10 ⁸	7,5x10 ⁸	1,1x10 ⁸	4,4x10 ⁸
790	-	3,2x10 ⁸	-	-	3,2x10 ⁸

TABELA 2: Valores de Viscosidade Para o Vidro Nb44

temp	fibra 1	fibra 2	fibra 3	fibra 4	média
°C	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s)
760	2,5x10 ¹²	1,8x10 ¹³	2,3x10 ¹³	9,5x10 ¹²	1,3x10 ¹³
770	6,7x10 ¹¹	3,5x10 ¹²	2,1x10 ¹²	4,9x10 ¹²	2,8x10 ¹²
780	4,0x10 ¹¹	1,2x10 ¹²	1,0x10 ¹²	1,3x10 ¹²	9,8x10 ¹¹
790	8,0x10 ¹⁰	1,9x10 ¹¹	2,0x10 ¹¹	4,5x10 ¹¹	2,3x10 ¹¹
795	3,0x10 ¹⁰	9,4x10 ¹⁰	4,6x10 ¹⁰	1,7x10 ¹¹	8,4x10 ¹⁰
800	1,3x10 ¹⁰	7,7x10 ¹⁰	4,1x10 ¹⁰	1,0x10 ¹¹	5,8x10 ¹⁰
805	1,0x10 ¹⁰	3,4x10 ¹⁰	1,2x10 ¹⁰	6,1x10 ¹⁰	2,9x10 ¹⁰
810	4,0x10 ⁹	1,9x10 ¹⁰	1x10 ¹⁰	5,3x10 ¹⁰	2,1x10 ¹⁰

A partir dos dados experimentais obtidos do vidro Nb44 foi possível, por meio de ajustes matemáticos, determinar a curva teórica da viscosidade seguindo a equação de Arrhenius

[equação (2)]. A figura 2 apresenta a curva de viscosidade do vidro Nb44 após o ajuste matemático dos dados da tabela 2. Observa-se que com o aumento de nióbio, há um aumento da viscosidade que deve estar correlacionado ao aumento de ligações do tipo, --O—NB—O—P-- , assumindo que o Nb participa como formador de vidros.

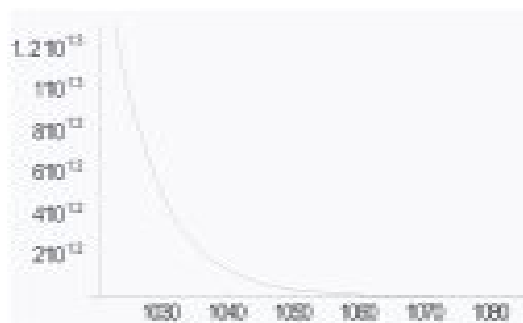


Figura 2. Curva de viscosidade(ordenada) em Pa.s versus temperatura(abcissa) em K obtido a partir de valores médios após ajuste da equação de Arrhenius (vidro Nb44)

Os valores encontrados para os parâmetros da equação de Arrhenius foram:

$$A = 2,25 \times 10^{-46} \text{ Pa.s}$$

$$E = 1,45 \times 10^6 \text{ J/mol}$$

CONCLUSÕES

Vidros niobofosfatos apresentam viscosidades que dependem do teor de nióbio na composição do vidro e os resultados indicam que a viscosidade é diretamente proporcional ao teor de nióbio. Na seqüência deste trabalho propõe-se determinar quantitativamente essa dependência com a viscosidade e para isso já está em testes o aperfeiçoamento do sistema por meio da modificação do forno elétrico e da introdução de correções dos parâmetros utilizados para o cálculo da viscosidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] James E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, The Royal Society of Chemistry (1997).
- [2] Arun K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc(1994).
- [3] Jose Maria Fernandez Navarro, El Vidrio, CSIC, (1991).
- [4] Luciana Ghussn, "Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos e ferrofosfatos utilizados como meio para imobilização de U3O8", Tese de Doutorado, IPEN-USP (2005).

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC